



ISSN 2564-7377 (Online)



**GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Giresun University Institute of Natural Sciences

The Black Sea Journal of Sciences

**KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ
KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ**

Cilt 8 Sayı 2

2018

Volume 8 Issue 2



K F B D

<http://www.dergipark.gov.tr/kfbd>



Cilt 8 Sayı 2
Volume 8 Issue 2 2018

ISSN 2564-7377 (Online)



KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ
THE BLACK SEA JOURNAL OF SCIENCES

Giresun Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Giresun University
Institute of Natural Sciences

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences

Cilt 8, Sayı 2, Aralık 2018
Volume 8, Number 2, December 2018

ISSN: 2564-7377 (Online)

Dergi Hakkında

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından yayınlanan uluslararası hakemli bir dergidir. Karadeniz Fen Bilimleri dergisi 2010 yılından itibaren yılda iki kez yayınlanan hakemli ve akademik bir dergidir. Dergimizde mühendislik ve temel bilimler alanlarındaki bilimsel makaleler yayınlanır. Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi Haziran ve Aralık aylarında olmak üzere yılda iki kez (15 Haziran - 15 Aralık) yayınlanan hakemli akademik bir dergidir. Gönderilecek eserlerde; alanında bir boşluğu dolduracak özgün bir araştırma makalesi olması şartı aranır. Dergimizde hakemlerin ve yazarların birbirlerine karşı kimliklerinin gizli tutulduğu çift taraflı kör hakem sistemi kullanılır. Yayın Kurulu, dergiye gönderilen eserlerin öncelikle yayın ilkeleri ile dergi kapsamı, bilimsel içerik ve şekil açısından inceler. Ön incelemeden geçen eserler değerlendirilmesi amacıyla en az 2 hakeme gönderilir. Eserin dergiye kabul edilebilmesi için 2 hakemden de olumlu değerlendirme alması gerekir. Gerektiği durumlarda 3. hakemden de değerlendirme sürecine katkı sağlaması istenebilir. Son karar editöre aittir. Yayınlanmak üzere gönderilen makaleler ayrıca intihal tespitinde kullanılan özel bir program aracılığıyla makalelerin daha önce yayınlanmamış olduğu ve intihal içermediği teyit edilir. Kabul edilen eserin yayınlanma süreci, eserin alındığı tarihten itibaren 2-6 ay sürmektedir. Dergiye makale gönderimi ücretsizdir. Yayına kabul edilen makaleden de hiç bir ücret talep edilmez. Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi açık erişim politikasını benimsemiş bir dergidir.

About The Journal

The Black Sea Journal of Sciences is an international peer reviewed journal published by Giresun University's Institute of Science and Technology. The Black Sea Journal of Sciences peer-reviewed academic journal that has been biannually published since 2010. Our journal publish papers within engineering and the basic sciences. The Black Sea Journal of Sciences is a peer-reviewed academic journal that is published biannually in June and December (June 15, December 15). Prospective papers are expected to fill a gap in their respective field through innovative research. Our journal employs a bilateral blind review system in which the personal identities of the reviewers and authors are kept confidentially from one another, and whereby the parties involved are expected not to reveal themselves. The publishing team first examines (the) prospective papers in accordance with the criteria of the journal's scope, as well as for scientific content and format. After the pre-review step, the papers are forwarded to at least two reviewers for evaluation. In order for a paper to be accepted, it must receive positive evaluations from both reviewers. Papers can be requested to be reviewed again if needed and evaluation of a third reviewer should necessity warrant it. The final decision is made by the editor. Papers that are to be submitted for publishing are first controlled using special detection software in order to verify that they have not been previously published elsewhere, as well as to ensure that they do not include any plagiarized content. Publishing takes between 2 to 6 months from the acceptance date. The publishing or evaluation of manuscripts are free of charge. The Black Sea Journal of Sciences has an open access policy.

Sahibi / Owner

Prof. Dr. Cevdet COŞKUN

Giresun Üniversitesi Adına (Rektör)

Baş Editör / Editor in Chief

Doç. Dr. Bahadır KOZ
Giresun Üniversitesi (Enstitü Müdürü)

Yardımcı Editörler / Assistant Editors

Doç. Dr. Tamer AKKAN
Giresun Üniversitesi (Enstitü Müdür Yardımcısı)
Dr. Öğr. Üyesi Selin KALKAN
Giresun Üniversitesi (Enstitü Müdür Yardımcısı)

Uluslararası Editörler / Regional Editors

Dr. Salar ALİ
Baltistan Skardu University, Pakistan
Dr. Stephan KOVALYSHYN
Lviv National Agrarian University, Ukraine
Dr. Anca Nicoleta SUTAN
Pitesti University, Romania
Dr. Shinji UEHARA
National Research Inst. of Fisheries Sci., Japan

Bölüm Editörleri / Section Editors

Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK
Doç. Dr. Cengiz MUTLU
Doç. Dr. Hakan BEKTAŞ
Doç. Dr. Onur Özdal MENGİ
Dr. Öğr. Üyesi Zuhul YOLCU

Mizanpaj Editörleri / Manuscript Editors

Dr. Kenan YANMAZ
Dr. Öğr. Üyesi Arzu AYDIN UNCUMUSAOĞLU
Dr. Öğr. Üyesi Serdal KAYA

İngilizce Editörleri / English Editors

Öğr. Gör. Öznur GÜLER
Öğr. Gör. Yasin BİÇER

Yazışma Adresi / Correspondence Address

Giresun Üniversitesi
Fen Bilimlerle Enstitüsü
Güre Yerleşkesi 28200 / Giresun
Tel: 0 (454) 310 10 87
E-mail: kfbd@giresun.edu.tr
Web: <http://dergipark.gov.tr/kfbd>

İstatistik Editörleri / Statistical Editors

Prof. Dr. Erol EĞRİOĞLU
Doç. Dr. Eren BAŞ
Dr. Öğr. Üyesi Murat GÜL

Editör Kurulu / Editorial Board

Prof. Dr. Alp Yalçın TEPE
Prof. Dr. Birol ERTUĞRAL
Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL
Doç. Dr. Elif Neyran SOYLU
Doç. Dr. Saim TOPÇU
Doç. Dr. Hasan Hüseyin AKSU
Doç. Dr. Hakan ADATEPE
Doç. Dr. İmdat İŞCAN
Doç. Dr. Mustafa Recep KAÇAL
Dr. Öğr. Üyesi Murat YOLCU
Dr. Öğr. Üyesi Şerif Ali DEĞİRMENÇAY

Danışma Kurulu / Advisory Board

Prof. Dr. Mustafa TÜRKMEN (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Baki HAZER (Bülent Ecevit Üniversitesi)
Prof. Dr. Telhat ÖZDOĞAN (Amasya Üniversitesi)
Prof. Dr. Hümeyra BATI (Ondokuzmayıs Üniversitesi)
Prof. Dr. Metin H. ACAR (İstanbul Teknik Üniversitesi)
Prof. Dr. Zekiye SULUDERE (Gazi Üniversitesi)
Prof. Dr. Zeki AYTAÇ (Gazi Üniversitesi)
Prof. Dr. İsmail Hakkı ALTAŞ (Karadeniz Teknik Üniversitesi)
Prof. Dr. Yusuf AYVAZ (Yıldız Teknik Üniversitesi)
Prof. Dr. Dursun SARAYDIN (Cumhuriyet Üniversitesi)
Prof. Dr. Emin KASAP (Ondokuz Mayıs Üniversitesi)
Prof. Dr. Murat TAŞ (Ondokuz Mayıs Üniversitesi)
Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi)
Prof. Dr. Mithat KAYA (Marmara Üniversitesi)
Prof. Dr. Mustafa KURT (Ahi Evran Üniversitesi)
Prof. Dr. Nazmi POLAT (Ondokuz Mayıs Üniversitesi)
Prof. Dr. Nezihe ÇALIŞKAN (Gazi Üniversitesi)
Prof. Dr. Veysel Turan YILMAZ (Uludağ Üniversitesi)
Prof. Dr. Halil İbrahim OKUMUŞ (Karadeniz Teknik Üniversitesi)

Yazı İşleri Müdürü / Editorial Manager

Öğr. Gör. Dr. Kenan YANMAZ

Bu dergi, aşağıda listelenen veri tabanları tarafından taranmaktadır / This journal is indexed by the following abstracting and indexing databases.

BASE, idealonline, Google Scholar, Index Copernicus, InfoBase Index, ResearchBib, SIS (Scientific Indexing Services), Akademik Dizin, Directory of Research Journals Indexing (DRJI), Directory of Open Access Journals (DOAJ) .

İçindekiler/Contents

Araştırma Makaleleri / Research Articles

Sayfa/Page

Dalgacık Dönüşümü ve RUS Geliştirilmiş Ağaç Kullanarak Otomatik Aritmi Tespiti Automatic Arrhythmia Detection Using Wavelet Transform and RUSBoosted Trees Classification Özgür TOMAK, Birkut GÜLER, Alparslan TÜFEKÇİ, Kenan YANMAZ	1-9
Tirozinaz Enziminin Giresun Yöresinde Yetişen Yenilebilir Kanlıca Mantarından (Lactarius salmonicolor) Safflaştırılması ve Karakterizasyonu Purification and Characterization of Tyrosinase Enzyme from the Edible Kanlıca Mushrooms (Lactarius salmonicolor) Bahar BİLGİN SÖKMEN, Betül YILMAZOĞLU	10-23
Bayes Ağları-K2 Algoritması Üzerine Bir Çalışma A study on Bayesian Network-K2 Algorithm Esin KÖKSAL BABACAN, Melike Özlem KARADUMAN	24-38
İskenderun Körfezi Deniz Suyunun Eser Element Düzeylerinin Araştırılması Research of Trace Element Levels of Sea Water in İskenderun Bay Sezer GÖYCINCIK, Hatice DANAHALİLOĞLU, H. Bekir KARAYİĞİT	39-48
Gemlik tipi zeytinlerin olgunlaşma dönemindeki fenolik, flavonoid ve antioksidan kapasitesindeki değişiklikler Changes in amount of phenolic, flavonoid and antioxidant in ripening period of Gemlik type olive Merve KÖSE, Duygu SEMİZOĞLU, Cemal KASNAK, Recep PALAMUTOĞLU	49-55
Kanatsız Rüzgâr Türbini Tasarımı Bladeless Wind Turbine Tower Design Esra AKKÖSE, Onur Özdal MENGİ, Kenan YANMAZ	56-69
Hatay'da Kullanılan Kuyu Sularının İçme Suyu Kalite Parametreleri Bakımından İncelenmesi ve Kemometrik Yöntemlerle Karakterizasyonu Investigation of Well Water Resources According To Their Quality Parameters Used in Hatay and Characterization by Chemometric Methods Tuba TEKELİ, Yasin YÜCEL, Yener TEKELİ	70-83
Mersin Körfezi Trol Gemilerinin Yakıt Tüketimi ve Av Performansı İncelemeleri Fuel Consumption and Fishing Performance Analysis of Mersin Trawl Fisheries Aytekin SARICA	84-90
The First Record for Peribatodes rhomboidaria (Lepidoptera, Geometridae, Ennominae) in Adana Province of Turkey and External and Genital Morphology of the Species Türkiye Adana İlinde Peribatodes rhomboidaria (Lepidoptera, Geometridae, Ennominae)'nın İlk Kaydı ve Türün Dış ve Genital Morfolojisi Erol ATAY, Frantisek SLAMKA	91-98
Liman Operasyonlarının Çevresel Etkileri Environmental Impacts of Port Operations Muhammet BORAN, Nigar ALKAN	99-105
En Küçük Kareler Kollokasyon ve Kriging Yöntemleri ile Lokal Jeoid Belirleme The Local Geoid Determination Using Least Square Collocation and Kriging Interpolation Methods Yasemin ŞİŞMAN, Birol ELEVİLİ	106-118
Fonksiyonel Derecelendirilmiş Kirişlerin Serbest Titreşim Analizi Free Vibration Analysis of Functionally Graded Beams Muhittin TURAN, Volkan KAHYA	119-130
Kokil Kalıp Dökümde Alüminyum Alaşımların Beslenmesi Üzerinde Kalıp Ön Isıtma Sıcaklığının Etkisinin Araştırılması Investigation of Effect of Mold Preheating Temperature on Feeding on Aluminum Alloys in Die Casting Murat ÇOLAK, İbrahim ARSLAN	131-140

ZnO:Eu Filmlerinin Mikroyapısal ve Optik Özellikleri Microstructural and Optical Properties of ZnO:Eu Films Gonca İlgü BÜYÜK, Saliha ILICAN	141-153
Bir Havayolu İşletmesinde Kabin Ekiplerinin Performans Değerlendirmesine İlişkin Bir Veri Madenciliği Uygulaması A Data Mining Application for Performance Evaluation Cabin Crew Members In An Airline Company Büşra YILDIZ KORKMAZ, Uğur ÖZCAN	154-170
Synthesis of Some New 1,2,4-Triazole-3-one Derivatives and Investigation of Biological Activity Bazı Yeni 1,2,4-Triazole-3-on Türevlerinin Sentezi ve Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi Nurhan GUMRUKCUOGLU, Bahar BILGIN SÖKMEN	171-180
Güneş Enerji Sistemlerinde Sürekli Mıknatıslı DC Motorun Benzetimi ve 2-DOF PI Kontrolörü ile Kontrolü Simulation and Control with 2-DOF PI Controller of Permanent Magnet DC Motors for Solar Energy Systems Kenan YANMAZ	181-188
Epoksiisindol türevi bir bileşiğin moleküler modelleme çalışmaları Molecular modelling studies of an epoxyisindole derivative compound Ersin TEMEL, Can ALAŞALVAR	189-199
Tradescantia fluminensis Bitkisi Kullanılarak Sulardan Cd Uzaklaştırılmasına EDTA'nın Etkisi Effect of EDTA on the removal Cd from artificially contaminated water by Tradescantia fluminensis Seydahmet CAY, Mehmet Soner ENGIN	200-206
An Effective Flyback Converter Design for PMDC Motor Control SMDA Motor Kontrolü için Etkili bir Flyback Dönüştürücü Tasarımı Hilmi ZENK	207-215
Ağır Metal Analizlerinde Kullanılan Bazı Karayosunu Türlerinin Demir Absorplama Yetenekleri Iron adsorption capacity of some moss species used for heavy metal analysis Bahadır KOZ	216-226

Dalgacık Dönüşümü ve RUS Geliştirilmiş Ağaç Kullanarak Otomatik Aritmi Tespiti

Özgür TOMAK^{1*}, Birkut GÜLER², Alparslan TÜFEKÇİ¹, Kenan YANMAZ³

¹Giresun Üniversitesi, Elektrik ve Enerji Bölümü, , Giresun, Türkiye

²Giresun Üniversitesi, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Giresun, Türkiye

³Giresun Üniversitesi, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Giresun, Türkiye

Geliş Tarihi: 30.03.2018

Kabul Tarihi: 30.05.2018

*Sorumlu Yazar: ozgur.tomak@giresun.edu.tr

Öz

Kalp hastalıklarının çok yaygın ve ölümcül hastalıklar olduğu söylenebilir. Bu nedenle EKG incelenerek kalp rahatsızlıklarını doğru tespit etmek gerekmektedir. Bu çalışmada kişinin elektrokardiyografi (EKG) kayıtlarının otomatik incelenmesi yoluyla aritmi tespiti hedeflenmektedir. Bu süreçte dalgacık yönteminden elde edilen özellikler RUS Geliştirilmiş Ağaç yöntemiyle sınıflandırılmıştır. Kalp atışları 7 farklı sınıfa ayrılmıştır. Bu aşamada öznitelik sayısını azaltmak ve sinyal işleme sürecini hızlandırmak için RUSBoost yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem çok miktarda zayıf öğreniciyi bir araya getirip, bu süreçten güçlü öğrenici oluşturmak olarak bilinir. ST-Petersburg Enstitüsü Kardiyolojik Veritabanı analiz için tercih edilmiştir. Test ve eğitim doğruluğu 12 kanal EKG verilerinde bulunmuştur. Yöntem gerçek zamanlı aritmi tespiti için yeterince hızlıdır. Bütün analizler için MATLAB kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektrokardiyografi (EKG), Ayrık Dalgacık Dönüşümü, RUSBoost, Sınıflandırma.

Automatic Arrhythmia Detection Using Wavelet Transform and RUSBoosted Trees Classification

Abstract

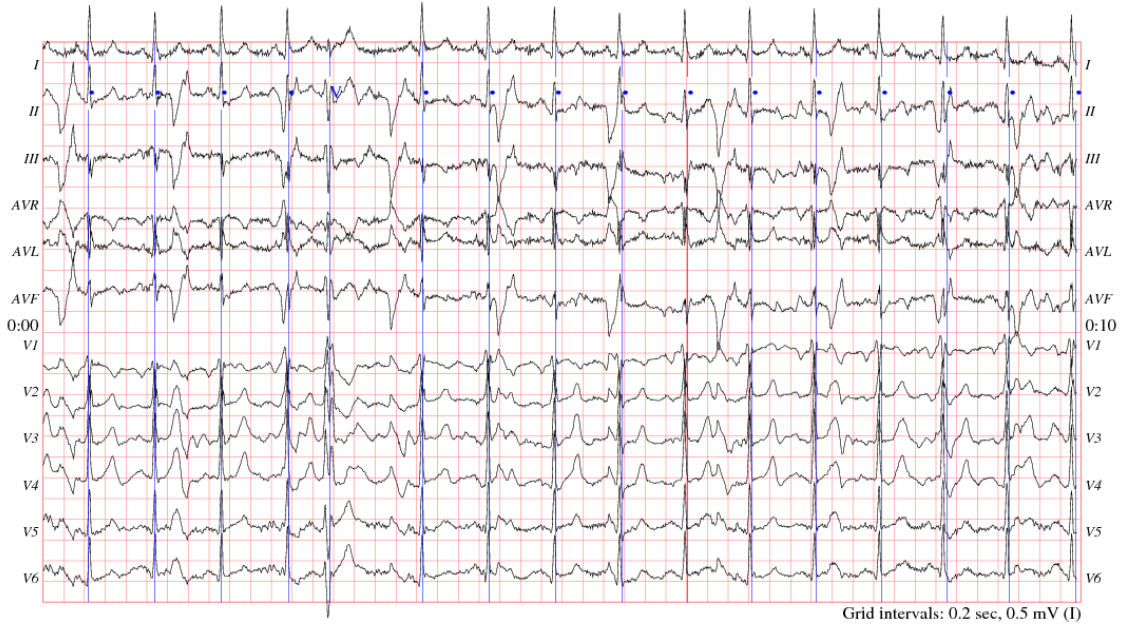
It can be said that heart diseases are very common and fatal diseases. Therefore, it is necessary to determine the heart diseases correctly by examining the ECG. In this study, it was aimed for detection of the arrhythmia by automatic examination of the person's electrocardiography (ECG) records. In this process, features obtained from the wavelet method was classified by RUSBoosted Trees method. The heartbeats were divided into seven different classes. RUSBoost method was used to reduce the number of features, and it speeds up the signal processing process. This method is known as bringing together a lot of weak learners and creating powerful learners from this process. ST-Petersburg Institute of Cardiological Database has been preferred for analysis. Test and training accuracy was found in 12 channel ECG data. The method was fast enough to detect real-time arrhythmia. MATLAB was used for all analyzes.

Keywords: Electrocardiogram (ECG), Discrete Wavelet Transform, RUSBoost, Classification.

1. Giriş

Elektrokardiyografi (EKG) kalp hastalıklarının tespit edilmesinde yaygın olarak kullanılan biyomedikal bir sinyaldir. Aritmilerin otomatik teşhisi erken tedavi imkânı sağlamaktadır. Bu çalışmada aritmi tespiti için ayrık dalgacık dönüşümünden gelen katsayılar RUSBoost yöntemiyle azaltılmış ancak daha güçlü özellikler elde edilmiştir. Bu özellikler RUS geliştirilmiş ağaç (RUSBoosted Trees) sınıflandırma metodu kullanılarak ayrıştırılmıştır.

Bu çalışmada ST-Petersburg Enstitüsü Kardiyolojik Veritabanı (ST-Petersburg Institute of Cardiological Database) kullanılmıştır. Bu kayıtlar yaşları 18 ile 80 arasında değişen 15 kadın, 17 erkekten oluşan hasta gurubuna aittir. 12 kanallı 30 dakika uzunluğunda 75 sinyal üzerinde analizler gerçekleştirilmiştir. 176177 kalp atışı harmanlanmış ve sonrasında kullanılmıştır. Her kayıt için örnekleme frekansı 257 Hz'dir. ST-Petersburg Enstitüsü Kardiyolojik Veritabanına ait örnek bir veri Şekil 1'de verilmiştir (Goldberger ve ark. 2000).



Şekil 1. ST-Petersburg Enstitüsü Kardiyolojik Veritabanına ait örnek bir veri.

EKG sinyalinde aritmi tespiti giderek önem kazanan bir çalışma konusudur. Pek çok şekilde bu konuda çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların bazılarında aşağıda bahsedilmiştir.

Dokur ve arkadaşları, çalışmalarında EKG sinyalinden Dalgacık Dönüşümü ve Fourier analizi kullanarak özellikleri belirlemişlerdir. Sınıflandırma aşamasında yapay sinir ağları ve genetik algoritmalar ve kullanılmıştır. 10 farklı aritmi tipinde sınıflandırma yapılmış, dalgacık dönüşümünde %99.4 ve Fourier Dönüşümünde %92.2 başarı sağlanmıştır (Dokur ve ark. 1999). Zhao ve arkadaşları, çalışmalarında her EKG sinyalinden dalgacık dönüşü ile elde ettikleri kat sayıları özellik olarak kullanmışlardır. Sonra özbağlımlı modelleme ile geri beslemeli ağlar oluşturup, Destek

Vektör Makinesi kullanarak 6 farklı aritmi çeşidini %99.68 başarıyla sınıflandırmışlardır (Zhao ve Zhang 2005). Jiang ve arkadaşları, dalgacık dönüşümünden elde ettikleri katsayılar da bağımsız bileşen analizini kullanarak elde ettikleri özellikler ile Destek Vektör Makinesi metodunu kullanarak sınıflandırma yapmışlar ve %98.65'lik başarı elde etmişlerdir (Jiang ve ark. 2006). Prasad ve Sahambi dalgacık ailesi olarak sym6 kullanmış ve 4.seviyede ayırtmış ve çıkan sonuçları yapay sinir ağları ile sınıflandırılmıştır (Prasad ve Sahambi, 200). Erdoğan ve Pekçakar yaptıkları çalışmada dalgacık ailesi olarak db2 ve db10 kullanmış ve 4.seviyede ayırtmadan elde edilen katsayıları kullanarak yapay sinir ağlarında sınıflandırılmıştır (Erdoğan ve Pekçakar, 2009). Saini ve arkadaşları, dalgacık dönüşümü ve k En Yakın Komşular(KNN) sınıflandırıcısını kullandılar ve % 87.5 doğruluk elde ettiler(Saini ve ark. 2015). Dewangan ve Shukla, ayırık dalgacık dönüşümü ile EKG sinyallerini incelediler(Dewangan ve ark. 2016). Yapay sinir ağları ile % 87 doğruluk elde ettiler. Sayilgan ve arkadaşları, aritmiyi tespit için kümeleme yöntemini kullanmışlardır(Sayilgan ve ark. 2017). MIT-BIH Veri Tabanı'ndan alınan veriler ile analiz yapıldı ve analizlerde % 92 doğruluğa ulaşıldı. Rad ve arkadaşları, EKG sinyallerini sınıflandırılmak için bir sistem geliştirdi ve yapay sinir ağları ve Bayesian düzenlemesi kullanarak % 78.5 doğruluğa ulaştı (Rad ve ark. 2017).

Çalışmanın takip eden kısımlarında önce özellik çıkarımı için kullanılan ayırık dalgacık dönüşümü açıklanmıştır. Sonra sınıflandırma için kullanılan RUS Geliştirilmiş Ağaç Sınıflandırması üzerinde durulmuştur. En son bölümde ise yaptığımız analiz sonuçları incelenerek yorumlanmış ve diğer çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

2. Kullanılan Yöntem

Özellik olarak dalgacık yönteminden elde edilen katsayılar kullanılmıştır. EKG sinyallerinden çıkarılan bu özellikler sınıflandırma işlemi için RUS Geliştirilmiş Ağaç algoritmasına giriş olarak verilmiştir.

2.1. Ayırık Dalgacık Dönüşümü

Dikey dalgacık taban fonksiyonumuz denklem 1'de verilmiştir.

$$\Phi_{(s,l)}(x) = 2^{-\frac{s}{2}} \Phi(2^{-s}x - l) \quad (1)$$

$\Phi_{(s,l)}(x)$ = Dikey dalgacık taban fonksiyonu, l = Konum indeksi,
 s = ölçek indeksi

Ayrık dalgacıklar ailesini oluşturmak için ana fonksiyonu genişleten ve ölçekleyen değişkenler l ve s 'dir. Konum indeksi l konumu verir ve ölçek indeksi s dalgacık genişliğini verir (Graps, 1995).

Analiz yapan dalgacık Φ , veri alanının farklı çözünürlüklerde yayılması için bir denklem 2'deki gibi bir ölçeklendirme denkleminde kullanılır (Tomak, 2018).

$$W(x) = \sum_{k=-1}^{N-2} (-1)^k c_{k+1} \Phi(2x + k) \quad (2)$$

Φ = Analiz yapan dalgacık, $W(x)$ = Ölçekleme fonksiyonu,
 c_k = dalgacık katsayıları

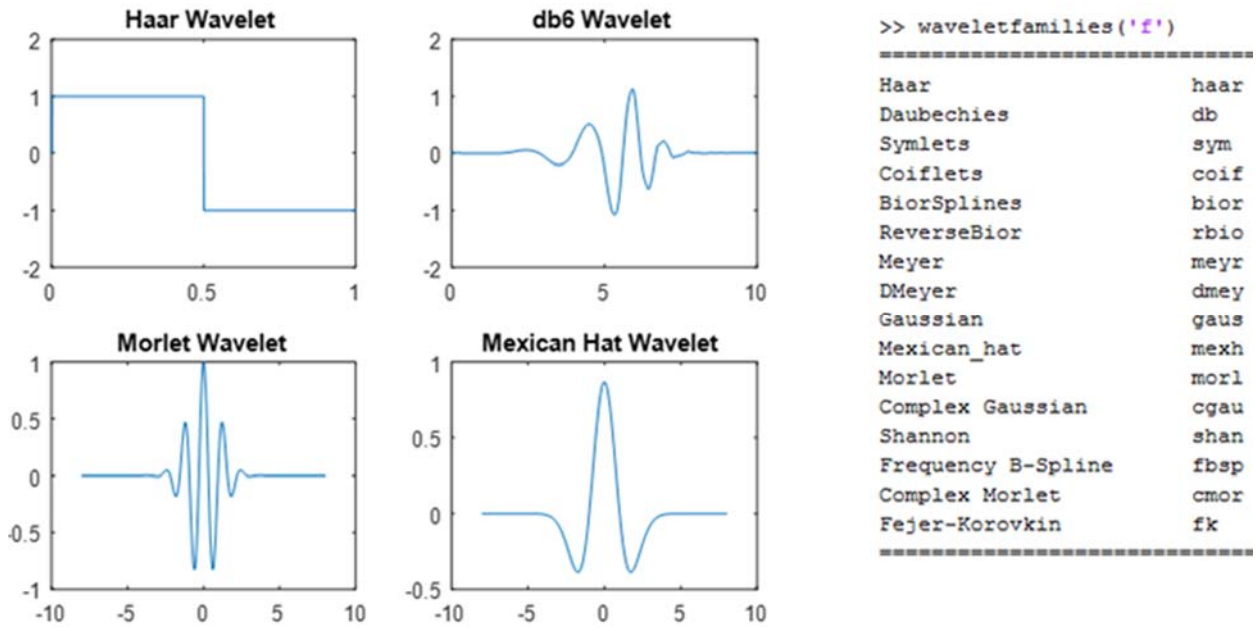
Dalgacık katsayıları denklem 3 ve 4'deki koşulları sağlamalıdır.

$$\sum_{k=0}^{N-1} c_k = 2 \quad (3)$$

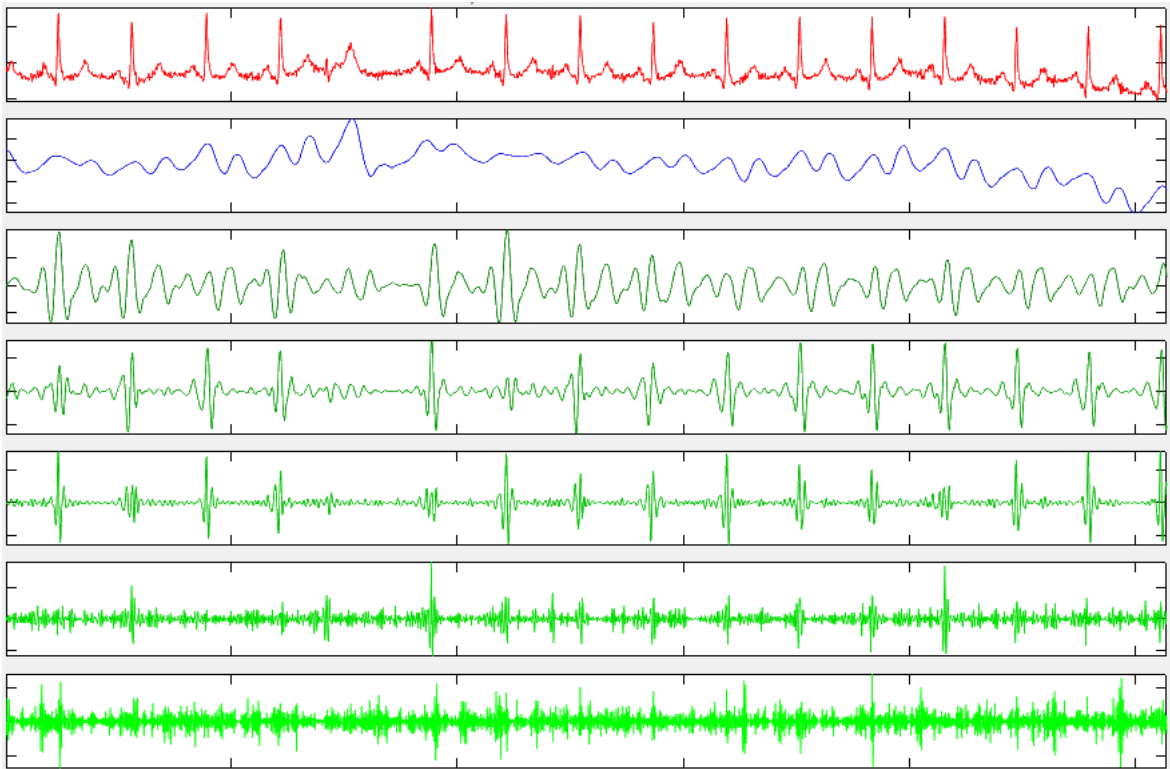
$$\sum_{k=0}^{N-1} c_k c_l = 2\delta_{l,0} \quad (4)$$

c_k ve c_l = dalgacık katsayıları, l = konum indeksi, δ = delta fonksiyonu

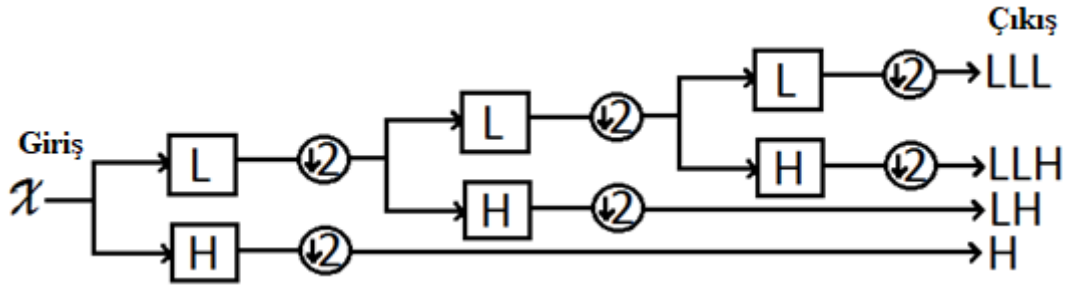
Dalgacık türlerinin isimleri ve bazı dalgacık fonksiyonlarının çizimleri şekil 2'de verilmiştir. Sinyalin 5. Seviye Db 6 ayrık dalgacık analizi şekil 3'de verilmiştir. Çok çözünürlüklü çift ağacı (Multiresolution dyadic tree) şekil 4'de verilmiştir. Bu çalışmada db6'nın seçilme nedeni yapısının EKG sinyaline benzemesidir.



Şekil 2. Dalgacık türlerinin isimleri ve bazı dalgacık fonksiyonlarının çizimleri



Şekil 3. 5. Seviye Db 6 ayrık dalgacık analizi.



Şekil 4. Çok çözünürlüklü çift ağacı.

2.2. RUS Geliştirilmiş Ağaç Sınıflandırması

Sınıflandırma yöntemi olarak RUS Geliştirilmiş Ağaç (RUSBoosted Trees) tercih edilmiştir. RUS Geliştirilmiş Ağaç için grup yöntemi RUSBoost seçilmiştir Robustboost adını verdiğimiz önerilen algoritmamız, Freund tarafından önerilen Brownboost algoritmasında bir varyasyondur. Bu ikisi arasındaki fark, eğitim hatasını en aza indirmek yerine, denklem 5’de tanımlanan tolerans bazlı maliyet fonksiyonunun asgariye indirilmesidir (Freund, 2009).

$$MF = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 1[\bar{m}(x_i, y_i) \leq \theta] \quad (5)$$

Zaman değişkeni aralığı $0 \leq t \leq 1$ 'dir. Toleransı m ile gösterilir. Hedef toleransı $\theta \geq 0$ parametresidir. Çapraz-doğrulama kullanıldı ve ayarlandı. Artan θ değeri, validasyon seti ve de eğitim setine ait olan performans değerleri arasındaki farkı azaltacaktır. $\sigma_f > 0$ değeri, son potansiyel işlevindeki adımın eğimi ile tanımlanır. Robustboost kendini sonlandırma özelliği olan bir algoritmadır. Algoritma $t \geq 1$ olduğu zaman sona erer. Hata hedefi ϵ eğer küçük bir değer olarak ayarlanırsa Robustboost algoritması sonlandırılmaz. Burada ϵ değerinin doğru ayarlanması, algoritmanın uygun bir sayıda tekrarlanmasıyla sona ermesi, ϵ 'nin minimum değerinin bulunmasıyla yapılır. ϵ ayarı, aynı zamanda ρ parametresi için değeri belirler.

RUSBoost verilerin dengesiz olduğu durumda daha faydalıdır. RUS, Random-Under-Sampling kelimelerinin ilk harflerinden oluşan bir kısaltmadır. Algoritmamız, N örneklemede eğitim için kullanılan verilerin içinde en az üye barındıran sınıfa ait üye sayısını temel olarak alır. Daha da fazla üye sahibi olan sınıflar ise, her sınıfa ait N gözlemleri alır ve örneklendirilir. Farklı bir şekilde anlatsak, eğer K adet sınıflar var ise, o zaman, zayıf öğrenciler için, toplulukta, RUSBoost, K sınıf var ise N gözlemleriyle verilere ait bir alt küme alınır. AdaBoostM2'deki yolu topluluk oluşturmada ve değerlendirmede kullanabilir. AdaBoost.M2 zayıf baz sınıflandırıcıları ile çok-sınıf problemleri

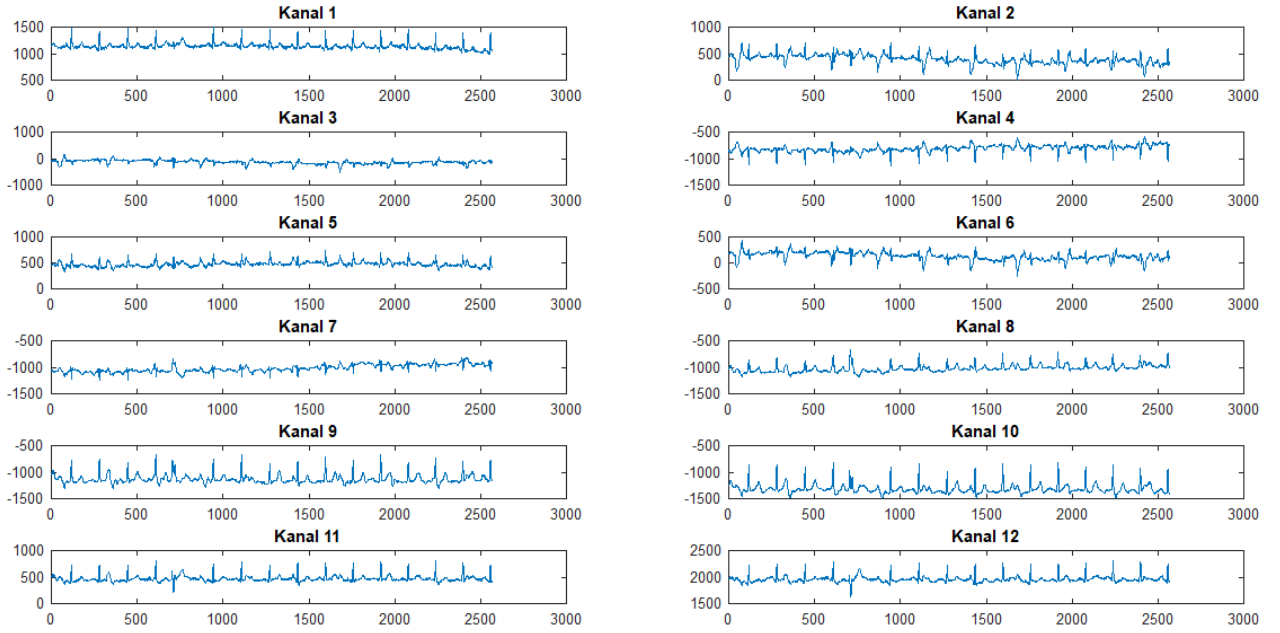
için tasarlanmış bir destek algoritmasıdır. Algoritma, eğitim hatası üzerinde gevşek olan sınırı en aza indirecek şekilde tasarlandı.

Öğrenme tipi karar ağacıdır. Karar ağaçları, hızlı sınıflandırma için en iyi seçeneklerden biridir ve ayrıca yorumlanması kolaydır. Öğrenen sayısı 30, öğrenme oranı 0.1, maksimum bölünme sayısı 20 seçildi.

Kalp atışları 7 farklı sınıfa ayrılmıştır. Bunlar normal atım, erken ventriküler kasılma, atriyal erken atım, düğüm kaçış vuruşu, supraventriküler erken atım, sağ dal bloğu, tanımlanamayan atım şeklinde sınıflandırılabilir. ST-Petersburg Enstitüsü Kardiyolojik Veritabanından aldığımız 176177 kalp atışını harmanlanarak, yarısı eğitim ve diğer yarısı test aşamasında kullanıldı. Eğitimde 10 kat katlama (10 fold) yaklaşımı kullanılmıştır. Sinyalin 12 kanal için db6 ile 5. seviye ayrıştırmasından elde edilen katsayılar RUSBoost yöntemiyle daha güçlü özneliklere çevrildi ve RUS Geliştirilmiş Ağaç metoduyla MATLAB kullanılarak sınıflandırıldı. Bu sınıflandırma süreci için MATLAB'da bulunan fonksiyonlar kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir. Kullandığımız veriye ait 12 kanala ait ilk 10 saniyelik veri Şekil 5'de verilmiştir.

	Eğitim Doğruluk	Test Doğruluk
Kanal 1	94.1	93.9
Kanal 2	94.5	93.6
Kanal 3	93.7	92.5
Kanal 4	95.1	94.2
Kanal 5	93.9	93.1
Kanal 6	93.5	92.6
Kanal 7	92.3	91.6
Kanal 8	94.1	93.4
Kanal 9	94.7	93.9
Kanal 10	93.1	93.0
Kanal 11	94.4	93.6
Kanal 12	93.4	93.1

Tablo 1. Eğitim ve test doğruluk sonuçları



Şekil 5. 12 kanala ait ilk 10 saniyelik veri.

3. Sonuçlar ve Öneriler

Sınıflandırmada aşamasında kullandığımız veri ST-Petersburg Enstitüsü Kardiyolojik Veritabanından geldi ve veri miktarı 176177 kalp atışından oluşmaktadır Ayırık Dalgacık Yöntemiyle elde edilen katsayılardan RUSBoost yöntemiyle daha güçlü öznelikler elde edilmiş ve RUS Geliştirilmiş Ağaç (RUSBoosted Trees) metoduyla sınıflandırılmıştır. Benzer çalışmalarda tek kanal ile çalışılırken yaptığımız çalışmada 12 kanalda analiz yaptık. Benzer çalışmaların en yüksek başarı seviyeleri ile kendi en yüksek başarı seviyemizin karşılaştırılması Tablo 2’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar her kanal için başarılıdır ve yöntem gerçek zamanlı aritmi tespiti için yeterince hızlıdır yani her kalp atışına ait hesaplamalar yine bir kalp atışı süresi içinde yapılabilmektedir. Veri miktarında azalma sinyalin gönderilmesini ve işlenmesini kolaylaştırmaktadır.

	Doğruluk
Dokur ve arkadaşları	99.4
Zhao ve arkadaşları	99.68
Jiang ve arkadaşları	98.65
Saini ve arkadaşları	87.5
Dewangan ve Shukla	87
Sayilgan ve arkadaşları	92
Rad ve arkadaşları	78.5
Yöntemimiz	94.2

Tablo 2. Benzer çalışmaların doğruluk sonuçları

Kaynaklar

- Dewangan NK, Shukla SP. ECG arrhythmia classification using discrete wavelet transform and artificial neural network. In: Recent Trends in Electronics, Information & Communication Technology (RTEICT), IEEE International Conference on; 20-21 May 2016; Bangalore, India: IEEE. pp. 1892-1896.
- Dokur, Z., Olmez, T., and Yazgan, E. (1999). ECG waveform classification using the neural network and wavelet transform. In [Engineering in Medicine and Biology, 1999. 21st Annual Conference and the 1999 Annual Fall Meeting of the Biomedical Engineering Society] BMES/EMBS Conference, 1999. Proceedings of the First Joint (Vol. 1, pp. 273-vol). IEEE.
- Erdoğmuş, P., and Pekçakar, A. (2009). Dalgacık dönüşümü ile ekg sinyallerinin özellik çıkarımı ve yapay sinir ağları ile sınıflandırılması. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu, 13-15.
- Freund, Y. (2009). A more robust boosting algorithm. arXiv preprint arXiv:0905.2138.
- Goldberger, A. L., Amaral, L. A., Glass, L., Hausdorff, J. M., Ivanov, P. C., Mark, R. G., ... and Stanley, H. E. (2000). Physiobank, physiotookit, and physionet. *Circulation*, 101(23), e215-e220.
- Graps, A., An Introduction to Wavelets, IEEE Computational Science and Engineering, vol. 2, num. 2. IEEE Computer Society, Loas Alamitos-CA, USA, 1995.
- Jiang, X., Zhang, L., Zhao, Q., and Albayrak, S. (2006, November). ECG arrhythmias recognition system based on independent component analysis feature extraction. In TENCON 2006. 2006 IEEE Region 10 Conference (pp. 1-4). IEEE.
- Prasad, G. K., and Sahambi, J. S. (2003, October). Classification of ECG arrhythmias using multi-resolution analysis and neural networks. In TENCON 2003. Conference on Convergent Technologies for the Asia-Pacific Region (Vol. 1, pp. 227-231). IEEE.
- Rad AB, Eftestol T, Engan K, Irusta U, Kvaloy JT, Kramer-Johansen J, Wik L, Katsaggelos AK. ECG-based Classification of Resuscitation Cardiac Rhythms for Retrospective Data Analysis. *IEEE T Bio-Med Eng* 2017; 64.10: 2411-2418.
- Saini R, Bindal N, Bansal P. Classification of heart diseases from ECG signals using wavelet transform and kNN classifier. In: Computing, Communication & Automation (ICCCA), 2015 International Conference on; 15-16 May 2015; Noida, India: IEEE. pp. 1208-1215.
- Sayilgan E, Cura ÖK, İşler Y. Use of clustering algorithms and extreme learning machine in determining arrhythmia types. In Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU) 2017 25th; 15-18 May 2017; Antalya, Turkey: IEEE. pp. 1-4.
- Tomak Özgür, (2018). Dalgacık Teorisi Kullanarak Güç Kalitesi Ve Geçici Durumların Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Giresun.
- Zhao, Q., & Zhang, L. (2005, October). ECG feature extraction and classification using wavelet transform and support vector machines. In Neural Networks and Brain, 2005. ICNN&B'05. International Conference on (Vol. 2, pp. 1089-1092). IEEE.

Tirozinaz Enziminin Giresun Yöresinde Yetişen Yenilebilir Kanlıca Mantarından (*Lactarius salmonicolor*) Saflaştırılması ve Karakterizasyonu

Bahar BİLGİN SÖKMEN^{1*}, Betül YILMAZOĞLU¹

¹Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 28100, Giresun, TÜRKİYE

*Sorumlu Yazar: bahar.sokmen@giresun.edu.tr

Geliş Tarihi:03.04.2018

Kabul Tarihi:20.06.2018

Öz

Tirozinaz (EC. 1.14.18.1) funguslarda, yüksek bitkilerde ve hayvanlarda bulunan; moleküler oksijenin etkisiyle monofenollerin o-difenollere hidroksilasyonu; o-difenollerin de o-kinonlara oksidasyon reaksiyonlarını katalizleyen ve bakır içeren bir enzimdir. Bu çalışmada, Giresun İli ve çevresinde bol miktarda yetişen Kanlıca Mantarından (*Lactarius salmonicolor*) tirozinaz enzimi ilk defa saflaştırıldı ve kinetik özellikleri incelendi. Optimum pH ve sıcaklık değerleri, pH ve sıcaklık stabiliteleleri, optimum reaksiyon süresi, optimum reaksiyon süresinin tayini, uygun enzim ve substrat konsantrasyonu belirlendi. Kanlıca mantarından saflaştırılan tirozinazın optimum pH'sının 6,0; optimum sıcaklığının 40°C olduğu bulundu. SDS-PAGE elektroforezi sonucunda saflaştırılan enzimin molekül ağırlığının 30 kDa olduğu bulundu. *L. Salmonicolor* tirozinaz enziminin optimum pH ve sıcaklıkta L-tirozin substratı için K_m ve V_{max} değerleri Linewear-Burk yöntemi ile bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kanlıca Mantarı (*Lactarius salmonicolor*), Tirozinaz, Saflaştırma, Karakterizasyon.

Purification and Characterization of Tyrosinase Enzyme from the Edible Kanlıca Mushrooms (*Lactarius salmonicolor*)

Abstract

Tyrosinase (EC 1.14.18.1) is an enzyme containing copper that found in fungi, high plants and animals. Furthermore, it is catalyses there actions oxidation to o-quinones of o-diphenols and hydroxylation of monophenolsto o-diphenols using molecular oxygen. In this study, tyrosinase enzyme was purified for the first time from Kanlıca Mushroom (*Lactarius salmonicolor*) plenty of grown in Giresun Province and around and examined the kinetic properties. Optimum pH and temperature, pH and temperature stability, optimum reaction time, determining the optimum reaction time was the appropriate enzyme and substrate concentrations. The optimum pH of the purified tyrosinase from mushroom Kanlıca 6.0 was found to be optimal at 40°C. The purified enzyme, which showed SDS-PAGE, had a molecular weight of 30 kDa. The K_m and V_{max} values of *L. Salmonicolor* tyrosinase toward were determined by Lineweaver Burk method.

Keywords: Kanlıca Mushroom (*Lactarius salmonicolor*), Tyrosinase, Purification, Characterization.

1. Giriş

Tirozinaz (polifenoloksidaz (PFO), EC.1.14.18.1); funguslarda, yüksek bitkilerde ve hayvanlarda bulunan; moleküler oksijeni kullanarak monofenollerin o-difenollere hidrosilasyonunu; odifenollerinde o-kinonlara oksidasyonunu katalizleyen ve bakır içeren bir enzimdir. Tirozinaz, bitkiler, bakteriler ve memeliler de olmak üzere çok sayıda canlı grubunda bulunan bir enzimdir. Krezolaz ve katekolaz aktivitesi olmak üzere iki ayrı aktiviteye sahiptir. Tirozinazlar, oksidoredüktaz sınıfı enzimlerdir ve bakır kofaktörlüdürler. Moleküler oksijenin varlığında o- ve vic-OH gruplu (3,4,5-trihidroksi) fenolik bileşiklerinin oksitlenme reaksiyonlarına ek olarak monofenollerin o-dihidroksifenollere dönüştürülmesinde de rol oynamaktadırlar (Vamos-Vigyazo, 1981). İlk olarak Schoenbein tarafından 1856 yılında yemeklik mantarlarda olduğu bildirilmiştir. Daha sonra birçok meyve ve sebze tirozinaz belirlenmiş ve karakterize edilmiştir (Keleş, 1987).

Tirozinazlar, bitkilerin mikrobiyal yada viral enfeksiyonlara karşı direnç göstermesinde oldukça önemli role sahiptir. Ayrıca, bitkilerin muhtemel elverişsiz iklim koşullarına karşı dayanıklı olmalarının bir sebebi de tirozinazların varlığıdır. Gıda teknolojisi açısından tirozinaz önemli bir enzimdir. Tirozinaz aktivitesine sahip bazı gıda maddeleri; çay, muşmula, patlıcan, Cassava bitkisi, ananas, çilek, enginar, elma, zambak, Anamur muz ve Napoleon üzümü ve çilek olarak sayılabilir. Bitkilerdeki tirozinaz miktarı çeşidine, yaşına, kültürel işlemleri ve olgunluğuna bağlıdır (Spille, 1997).

Tirozinaz ve polifenoller bitkilerde yaygın olarak bulunmaktadır. Bunun dışında çeşitli mikroorganizmalarda (Bazı bakteri ve küf çeşitlerinde), özellikle mantarlarda ve bazı hayvansal organizmalarda da bulunabilir (Vamos-Vigyazo, 1981). Tirozinaz sanayi, kağıt hamuru ve kağıt sanayi, tekstil sanayi, ilaç ve çevre teknoloji bazı biyoteknolojik uygulamalar için çok uygundur.

Tirozinaz sanayi, kağıt hamuru ve kağıt sanayi, tekstil sanayi, ilaç ve çevre teknoloji bazı biyoteknolojik uygulamalar için çok uygundur. Gıda endüstrisinde, tirozinazlar için hiç arzu edilmez; ancak bu enzimlerin esmerleşme etkileri, çeşitli faydalı amaçlar için kullanılmaktadır. Tirozinaz, özellikle laktazlarla ilgili çapraz bağ biyopolimerleri elde edilebilir. Ayrıca antioksidan ve besin renklendirici biyosentezi gıda da değişik yönleriyle tirozinazların uygulamaları sanayi, renk oluşumu ve çay, kakao ve kahve lezzet geliştirmesini içerir ve askorbik asit tayini, şeker pancarı, pektin jelleşme ve biyosensör olarak uygulanırlar (Şimşek ve Yemenicioğlu, 2007).

Yenilebilir ve şapkacı bir mantar olan *L. salmonicolor*, mantarlar aleminin Homobasidiomycetae sınıfı, Russulales takımının Russulaceae familyasına aittir. Genel görünüşü, turuncu ve sarıdan oluşan halkalı bir yapısı vardır. Şapka büyüklüğü 5-15 cm kadardır. Rengi turuncudur (Ramsbottom, 1953).

Eylül ve Ekim aylarında yağmurlardan sonra ortaya çıkan bu mantar halk arasında “Melki” ya da “Kanlıca Mantarı” olarak adlandırılır. Türkiye’de yerel halk bu mantarı toplayıp pazarlarda satarlar, ayrıca bu mantar çeşitli Avrupa ülkelerine de ihraç edilir. Zayıflamak isteyen kişiler için mantarları ideal bir gıda niteliğindedir. Öte yandan, mantarlar kalp ve damar hastalıkları bulunan kişiler için de tavsiye edilen bir yiyecektir.

Bu çalışmada, Giresun yöresinde yetişen Kanlıca Mantarından (*L. salmonicolor*) tirozinaz enzimi ilk kez saflaştırıldı ve bazı kinetik özellikleri incelendi.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Kanlıca Mantarı (*L. salmonicolor*)’ndan ham ekstre hazırlanmasında dipotasyum hidrojen fosfat (Merck) ve potasyum dihidrojen fosfat (Merck)’tan yararlanıldı. Amonyum sülfat kesiti için amonyum sülfat (Sigma) ve Sigma marka {D-9527 genişliği 43 mm (1,71), çapı 27 mm (1,11)} dializ kesesi kullanıldı. DEAE-selüloz kolon kromatografisinde, kolon dolgu maddesi olarak DEAE-selüloz (Sigma) kullanıldı. Ham ekstrede, amonyum sülfat ve DEAE-selüloz kolon kromatografisinden elde edilen fraksiyonlarda, enzim aktiviteleri ve protein tayinlerinde hidrojen peroksit (H_2O_2) (Merck), sığır serum albumini (Merck), Folin ayırıcı (Merck), bakır sülfat (Sigma), dipotasyum tartarat (Sigma), sodyum karbonat (Merck), sodyum hidroksit, dipotasyum hidrojen fosfat ve potasyum dihidrojen fosfat (Merck)’tan yararlanıldı. Sodyum dodesil sülfat-poliakrilamid jel elektroforezi (SDS-PAGE)’nde jellerin hazırlanmasında Tris (hidroksimetilaminometan), hidroklorik asit, N,N'-metilen-di-akrilamidakrilamid, β -merkapt etanol, brom timol mavisi, glisin, Coomassie Brilliant Blue R250, metanol, asetik asit (Merck), SDS, N,N,N',N'-tetrametil etilen diamin (TEMED), amonyum persülfat, gliserin ve marker kiti (Sigma) kullanıldı.

2.2. Kullanılan Cihazlar

Hazırlanan ekstrelerin ve DEAE-selüloz kolon kromatografisi çıkışında elde edilen fraksiyonların saklanması için Arçelik marka Nofrost ve dondurucusu kullanıldı. Absorbans ölçümleri, Shimadzu UV Mini-1240 model UV-VIS Spektrofotometrede okundu. Blender King, pH metre Butech, hassas terazi Sartorius, manyetik karıştırıcı Chiltern Hotplate HS 31, vorteks Velp Scientifica, su banyosu Memmert, sonik su banyosu Selectra, soğutuculu santrifüj Sigma 3K 30, molekül ağırlığı tayini Bio-Rad Marka elektroforez cihazıyla yapıldı.

2.3. Kanlıca Mantarı Ham Ekstresinin Hazırlanması

Ham ekstre hazırlamak için Blender yardımıyla parçalanmış 100 g yenilebilir Kanlıca mantarı 500 mL 200 mM fosfat tamponu (pH= 7,0) içinde +4 °C'de manyetik karıştırıcı ile 1 saat karıştırıldıktan sonra, ağzı kapatılarak bir gece bekletildi. Ertesi gün homojenizat iki kat bezden süzüldü. 0 °C'de 18000 rpm'de, 30 dakika santrifüj edildi. Üstteki berrak kısım alındı. Bu işlemlerin sonucunda Kanlıca mantarı ham ekstresi elde edildi. Ham ekstrede tirozinaz aktivitesi ve protein miktar tayinleri yapıldı.

2.4. Amonyum Sülfat Çöktürmesi, Diyaliz, Dietilaminoetil (DEAE)-Selüloz Kolon Kromatografisi

Kanlıca mantarı için en uygun amonyum sülfat konsantrasyonunu saptamak üzere % 10-90 aralığında çöktürme yapıldı. Amonyum sülfatı uzaklaştırmak amacıyla diyaliz kesesine konuldu. +4 °C'de, 0,01 M fosfat tamponu (pH=7,0) ile çözelti sık sık değiştirilerek ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak, çözeltilerde sülfat iyonu kalmayınca kadar dializ işlemine devam edildi. DEAE-selüloz kolonuna yaklaşık 200 mg/mL protein olarak % 60 amonyum sülfat kesiti uygulandı. Kolondan sırasıyla yaklaşık 200 mL 0,5 mM fosfat tamponunda çözülmüş 10 mM, 20 mM, 50 mM, 100 mM, 200 mM, 300 mM ve 500 mM NaCl gradienti uygulandı. Fraksiyonlar her tüpte eşit hacim olacak şekilde toplandı (4-5 mL). Tüplerdeki çözeltilerin absorbansları, elüe edilen tampona karşı spektrofotometrede, 280 nm'de okunarak elüsyon grafiği çizildi. Ayrıca elüsyonlardaki tirozinaz aktivitesi tayin edilerek aktivite değerleri de aynı grafikte gösterildi. Enzimatik aktivite gösteren tüplerdeki çözeltiler bir araya toplandı ve bu çözeltilerin tirozinaz aktivitesi ve protein miktar tayini yapıldı. Çözelti uygun hacimlere bölünerek, daha sonra kinetik özellikleri incelemeye kullanılmak üzere derin dondurucuda saklandı.

2.5. Protein Miktar Tayini

Kanlıca Mantarından tirozinaz enziminin saflaştırılması sırasında, ham ekstre ve % 60'luk amonyum sülfat fraksiyonunun elde edilmesi evrelerinde, protein miktarı Lowry ve arkadaşlarının yöntemine göre tayin edildi (Lowry ve ark., 1951). DEAE-selüloz kolon kromatografisi ile elde edilen fraksiyonlardaki protein miktar tayinlerinde ise E_{280}/E_{260} (Warburg ve Christian, 1941) kullanıldı.

2.6. Tirozinaz Aktivitesinin Tayini

Enzim aktivitesi, 30 °C sıcaklıkta 40 sn boyunca absorbanstaki artışın 400 nm'de ölçülmesiyle tayin edilmiştir. Enzim aktivitesi, absorbans-zaman grafiğinin doğrusal kısmının eğiminden hesaplanmıştır. Aktivite deneyleri, iki kez tekrar edilmiş ve sonuçlar ortalama değerler olarak ifade edilmiştir. pH'ı 7 olan 0,2 M fosfat tamponu ile hazırlanmış ve 30 °C'ye ısıtılmış 0,9 mL substrat çözeltisi 0,1 mL enzim çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra absorbanstaki artış kaydedilmiştir. 1 ünite tirozinaz aktivitesi 30 °C'de dakikada 0,001 birimlik absorbans artışını sağlayan enzim miktarı olarak tanımlanmıştır (Ünal ve Şener, 2006).

2.7. SDS - PAGE İle Enzim Saflığının Kontrolü

Kanlıca Mantarı tirozinazı, DEAE-selüloz kolon kromatografisi ile saflaştırıldıktan sonra yığma jeli % 3, ayırma jeli ise % 10 konsantrasyonlarında olacak şekilde kesikli SDS-PAGE jel elektroforezi ile enzimin saflık derecesi kontrol edildi (Laemmli, 1970). Enzimin molekül ağırlığı standart proteinlerin molekül ağırlıkları yardımıyla grafikten hesaplandı.

2.8. Kanlıca Mantarından Elde Edilen Tirozinazın Enzim Aktivitesine Göre Kinetik Özelliklerinin İncelenmesi

2.8.1. Tirozinaz Aktivitesi Üzerine pH'nun Etkisinin İncelenmesi

Enzimin en yüksek aktivite gösterdiği optimum pH'yı tespit edebilmek için, pH 3,0-10,0 aralığında aktiviteler tayin edilmiştir. Tampon olarak sitrik asid-NaOH (pH=3-5 aralığı), sodyum fosfat (pH=6-8 aralığı) ve glisin-NaOH (pH=9-10 aralığı) çözeltileri kullanıldı. Enzimlerin en yüksek aktivite gösterdiği pH değeri optimum pH olarak belirlendi.

2.8.2. Tirozinaz Aktivitesi Üzerine Sıcaklığın Etkisinin İncelenmesi

Optimum sıcaklığı tayin edebilmek için enzimin 20-70 °C arasındaki sıcaklıklarda aktiviteleri ölçüldü. Enzim çözeltisi, 20-70 °C arasındaki sıcaklıklarda ayrı ayrı su banyosunda 5 dakika bekletildi. Optimum pH'daki tamponla hazırlanan 0,9 mL substrat çözeltisine, 0,1 mL enzim çözeltisi ilave edilerek enzimlerin aktiviteleri tayin edildi. Enzim aktivitesinin maksimum olduğu sıcaklık değeri optimum sıcaklık olarak belirlendi.

2.8.3. Uygun Reaksiyon Süresinin Bulunması

Tirozinaz aktivitesinin uygun reaksiyon süresinin bulunması amacıyla substrat, enzim ve tampon çözeltilerden aktivite tayin yönteminde belirtilen miktarlarda alınarak reaksiyonun 1, 5, 10, 15, 20, 25 ve 30. dakikalarında tirozinaz aktivitesi tayin edildi.

2.8.4. Enzim Konsantrasyonunun Tirozinaz Aktivitesine Etkisi

Enzim konsantrasyonunun tirozinaz aktivitesine etkisini incelemek amacıyla enzim çözeltisi, 180-1080 µL arasında değişen hacimlerde alınarak 400 nm'de 5 dakika beklenerek ölçüm yapıldı ve tirozinaz aktivitesi tayin edildi.

2.8.5. Substrat Konsantrasyonunun Tirozinaz Aktivitesine Etkisi

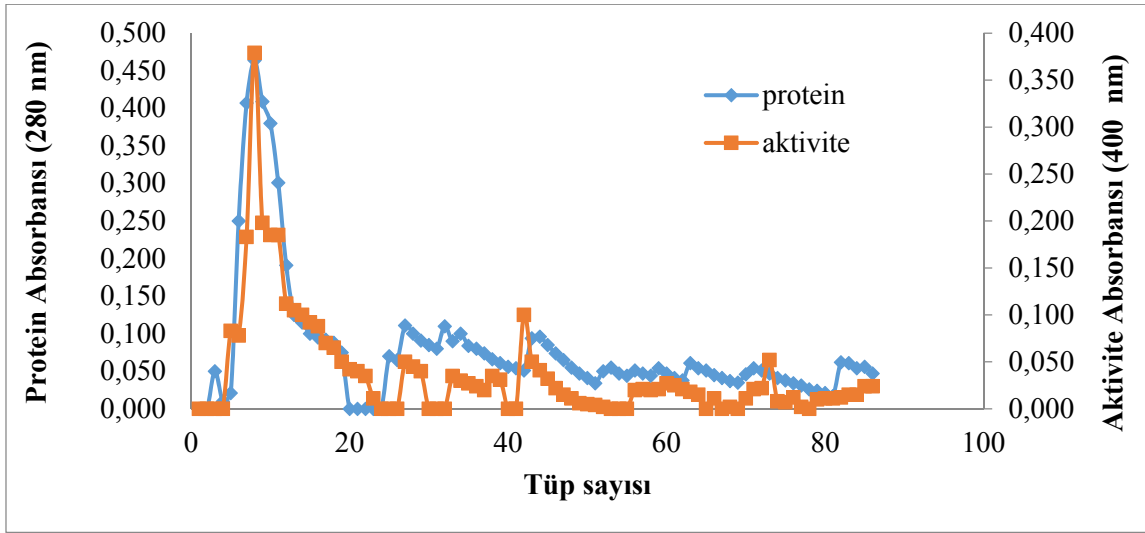
Substrat konsantrasyonunun tirozinaz aktivitesine etkisini incelemek amacıyla enzim çözeltisi, 180-1080 µL arasında değişen hacimlerde alınarak 400 nm'de 5 dakika beklenerek ölçüm yapıldı ve tirozinaz aktivitesi tayin edildi.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Uygun Amonyum Sülfat Konsantrasyonu ve DEAE-Selüloz Kolon Kromatografisi

Kanlıca mantarı ham ekstresinde tirozinazı çöktüren uygun amonyum sülfat konsantrasyonunun % 60 olduğu belirlendi.

100 mM fosfat eluatının DEAE-selüloz kolonuna uygulanması sonucunda tirozinazın 1 mM NaCl/0,5 M fosfat tamponu ile tek pik şeklinde olduğu gözlemlendi (Şekil 1).



Şekil 1. Kanlıca Mantarı Ham Ekstresinin % 60 Amonyum Sülfat Fraksiyonunun DEAE-Selüloz Kolon Kromatografisi Elüsyon Grafiği

(Kolon Boyutu: 1.4x10 cm; Kolona uygulanan protein: 200 mg/mL; Elüsyon tamponları: pH'sı 7,0 olan 0,5 mM sodyum fosfata çözülmüş 10, 20, 30, 50, 100, 200, 300 ve 500 mM NaCl)

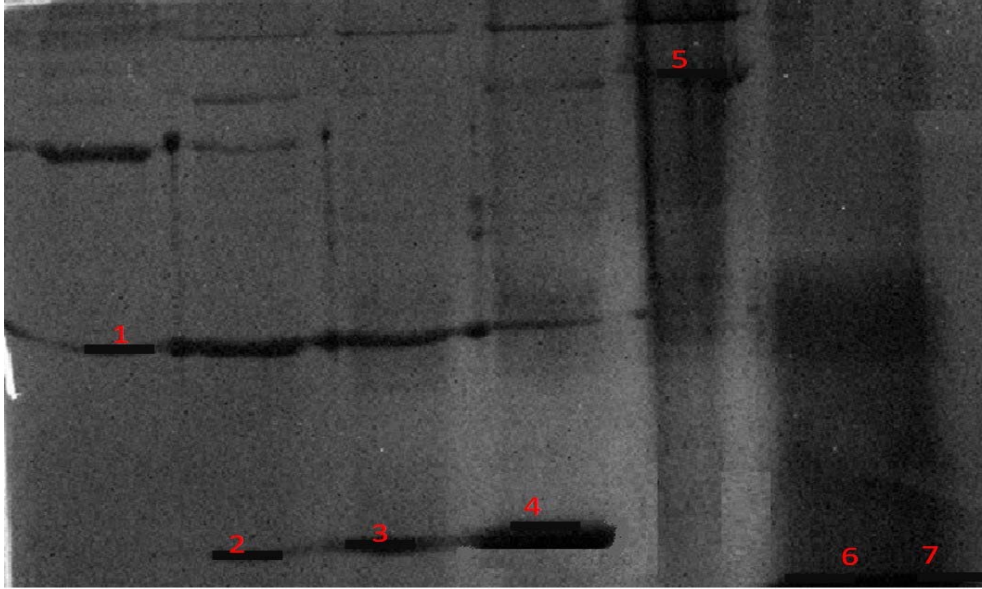
Kanlıca Mantarından tirozinazın saflaştırılma evreleri ve bu evrelere ait sonuçlar Tablo 1'de gösterildi. Çalışmamızda Kanlıca mantarı ham ekstresi hazırlama, amonyum sülfat kesiti, DEAE-selüloz kolon kromatografisi evrelerinde tirozinaz aktivitesi tayin edildi. Kanlıca mantarından tirozinaz enzimi DEAE-selüloz kolon kromatografisi sonucu 178,33 kat saflaştırıldı (Tablo 1).

Tablo 1. Kanlıca mantarından tirozinazın saflaştırılma basamakları

İşlem Evreleri	Total Protein (mg)	Total Aktivite (U)	Spesifik Aktivite (U/mg)	Saflaştırma Oranı
Ham Ekstre	28687	16725	13,11	1
%60 Amonyum Sülfat Kesiti	2348	15845	13,49	1,03
Dializat	14582	9577	15,10	1,15
DEAE-Selüloz Kolon Kromatografisi	53268	9647	2338	178,33

3.2. SDS-PAGE Elektroforezi

Saflaştırılan tirozinaz enziminin SDS-PAGE uygulanarak tek protein bandı içerdiği saptandı. Molekül ağırlığı tayininde kullanılan standart proteinler ile çizilen eğriden tirozinaz molekül ağırlığının 30 kDa olduğu saptandı. (Şekil 2).

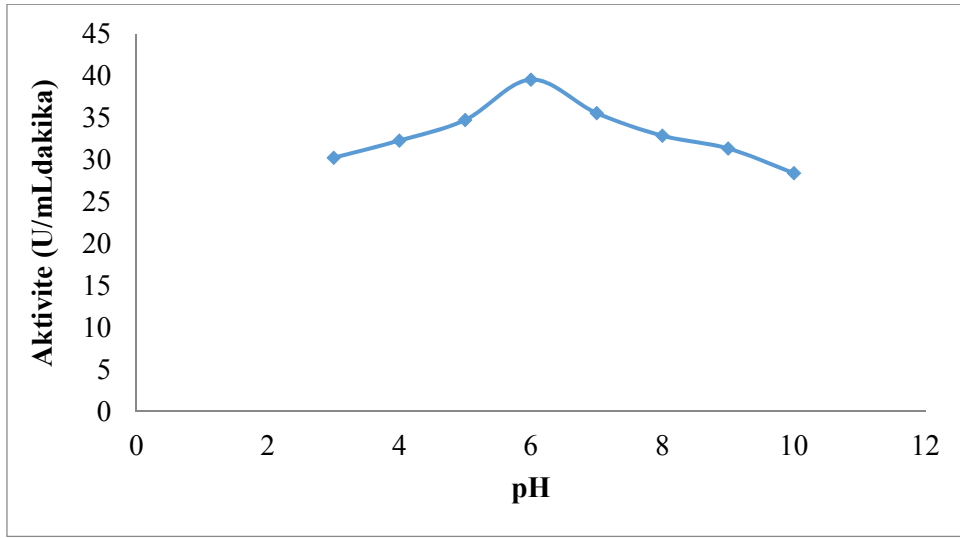


Şekil 2. SDS-PAGE jel elektroforezi

(1. Bovine serum albumin ($M_r = 14.2$ kDa), 2. Karbonik anhidraz ($M_r = 29$ kDa), 3. Serum albumin ($M_r = 45$ kDa), 4. α -laktalbumin ($M_r=132$ kDa), 5. Üreaz ($M_r= 272$ kDa), 6. Ham ekstre, 7. DEAE-selüloz kolon çıkışlı enzim çözeltisi)

3.3. Tirozinaz Aktivitesine pH'nın Etkisi

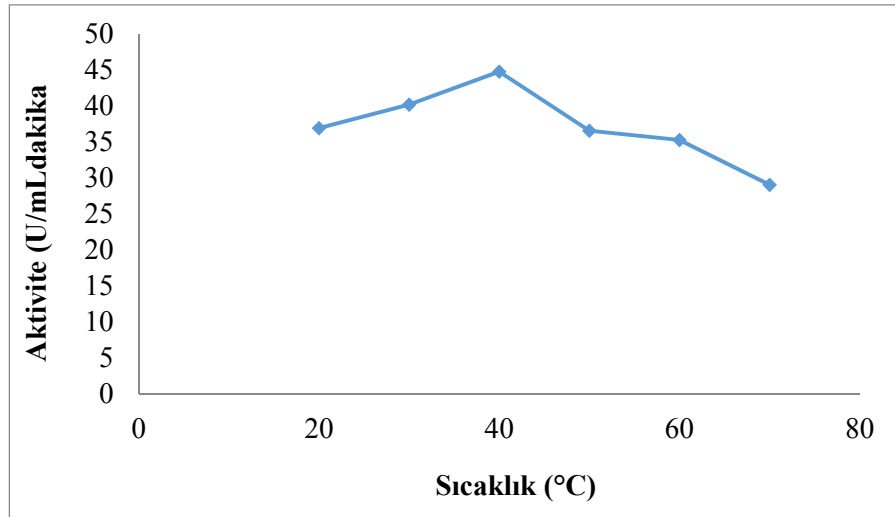
Tirozinaz enziminin maksimum aktivite gösterdiği optimum pH değerini belirlemek amacı ile değişik pH değerlerinde (3-10 aralığı) L-tirozin kullanılarak reaksiyon hızları belirlendi. Elde edilen değerlerden yararlanılarak aktiviteler hesaplandı. Böylece tirozinaz enzimi için optimum pH değerleri tespit edildi (Şekil 3).



Şekil 3. Tirozinaz Aktivitesi Üzerine pH'nın Etkisi

3.4. Tirozinaz Aktivitesine Sıcaklığın Etkisi

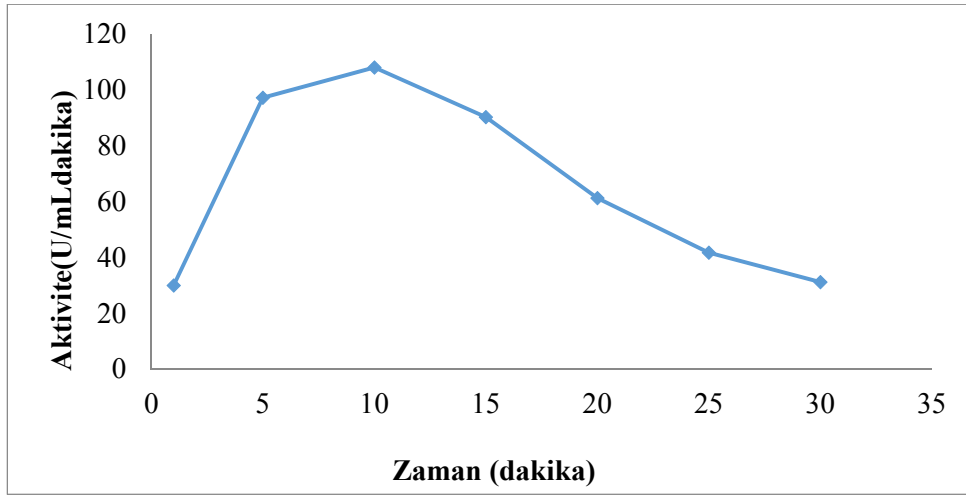
Tirozinaz enziminin aktivitesi üzerine sıcaklığın etkisinin belirlenmesi amacıyla L-tirozin kullanılarak 20-70 °C'deki reaksiyon hızları belirlendi. Elde edilen verilerden yararlanarak aktiviteler hesaplandı. Böylece tirozinaz enzimi için optimum sıcaklık değeri belirlendi (Şekil 4).



Şekil 4. Tirozinaz Aktivitesi Üzerine Sıcaklığın Etkisi

3.5. Uygun Reaksiyon Süresinin Bulunması

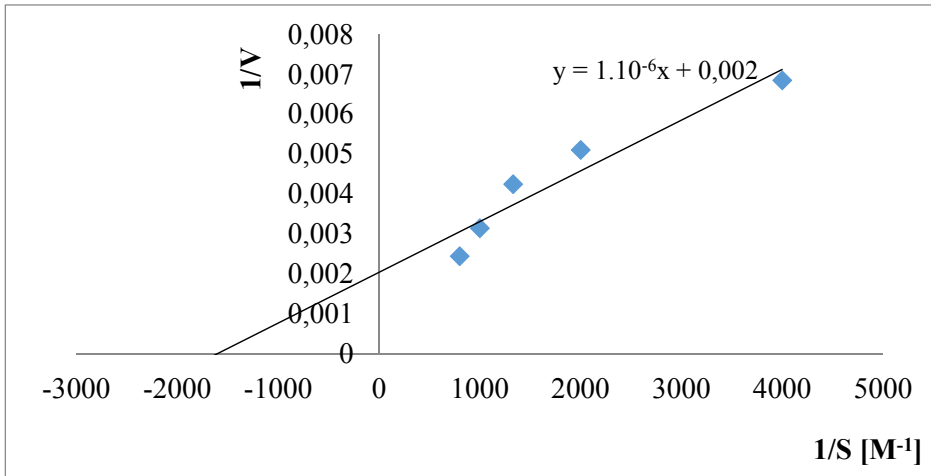
Tirozinaz aktivitesinin 1, 5, 10, 15, 20, 25 ve 30. dakikalarındaki reaksiyonlar sonucunda aktivitenin zamana bağlı olarak arttığı saptandı. Ancak aktivitede artışın 5. dakikada başlaması nedeni ile aktivite tayininde 5 dakikada ölçümlerin yapılmasına karar verildi (Şekil 5).



Şekil 5. Zamanın Tirozinaz Aktivitesine Etkisi

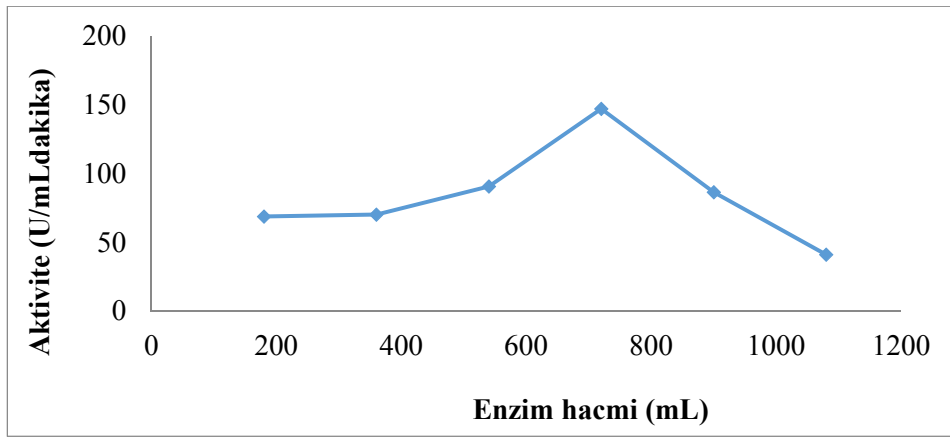
3.6. Tirozinaz Enziminin K_m ve V_{max} Değerlerinin Bulunması

Tirozinaz enziminin K_m ve V_{max} değerleri Lineweaver-Burk denkleminde yararlanılarak hesaplandı (Şekil 6).

Şekil 6. Tirozinaz Enziminin K_m ve V_{max} Değerlerinin Bulunması

3.7. Enzim Konsantrasyonunun Tirozinaz Aktivitesine Etkisi

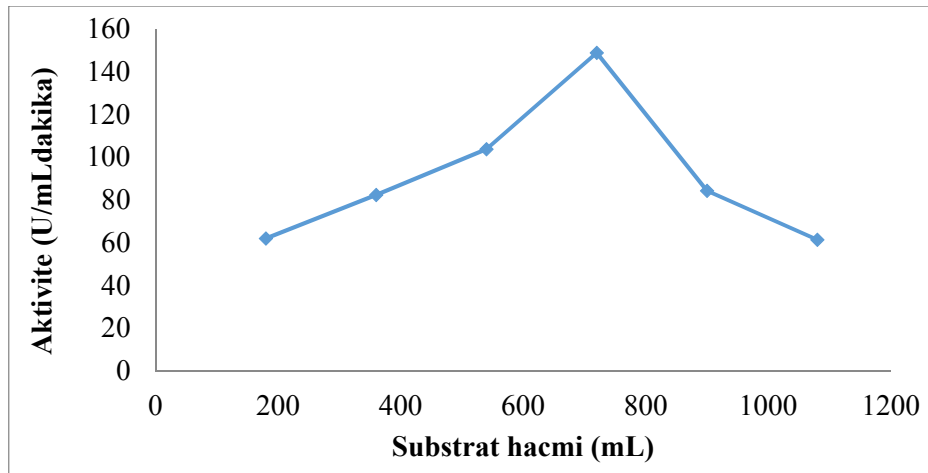
180-1080 μL arasında değişen hacimlerde alınan enzim çözeltileriyle tirozinaz aktivitesi ölçümleri yapıldı. Enzim hacminin artması ile tirozinaz aktivitesinin arttığı görüldü. Ancak 720 μL enzim hacminde aktivite belli bir değerde dengelendiği, daha fazla substrat miktarının aktiviteyi arttırmadığı saptandı (Şekil 7).



Şekil 7. Enzim Konsantrasyonunun Tirozinaz Aktivitesine Etkisi

3.8. Substrat Konsantrasyonunun Tirozinaz Aktivitesine Etkisi

180-1080 μL arasında değişen hacimlerde alınan enzim çözeltileriyle tirozinaz aktivitesi ölçümleri yapıldı. Enzim hacminin artması ile tirozinaz aktivitesinin arttığı görüldü. Ancak 720 μL enzim hacminde aktivite belli bir değerde dengelendiği, daha fazla substrat miktarının aktiviteyi arttırmadığı saptandı (Şekil 8).



Şekil 8. Substrat Konsantrasyonunun Tirozinaz Aktivitesine Etkisi

Çeşitli endüstriyel işlemlerde kullanım alanlarına sahip olan tirozinazların, çeşitli bitki, meyve ve sebzeden saflaştırıldığı ve bazı kinetik özelliklerinin incelendiği saptanmıştır. Tirozinazın Kanlıca Mantarı'ndan saflaştırılması ile ilgili literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada, Kanlıca Mantarı ilk kez saflaştırılmış ve bazı kinetik özellikleri incelenmiştir.

Yapılan bu çalışmada, *L. salmonicolor* mantarında bazı fenolik bileşiklerin yükseltgenmesinden sorumlu, oksidoredüktaz sınıfı bir enzim olan tirozinazın varlığı ve biyokimyasal özellikleri ortaya konulmuştur. Bu amaçla; söz konusu mantarlardan hazırlanan enzim

özütünden tirozinaz, sentezlenen bir afinite jeli kullanılarak yapılan afinite kromatografisiyle saflaştırılmıştır. Enzimin varlığı, saf enzim elüatında elektroforetik olarak belirlenmiştir. Ayrıca, enzimin biyokimyasal, kinetik özellikleri araştırılıp, elde edilen veriler diğer organizmalarda çalışılan tirozinazlar ile karşılaştırılmıştır.

Enzimlerin çeşitli bitki, hayvan ve mikroorganizmalardan saflaştırılmasında, farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlere göre çalışmalarda saflaştırma oranları da değişmektedir. Yapılan çalışmalarda tirozinaz, çaydan 3,32 kat (Kacar, 2010), Domat zeytininden 11,7 kat (Uylaşer ve ark., 2000) olarak saflaştırılmıştır. Çalışmamızda ise Kanlıca Mantarı'ndan tirozinaz 178,33 kat saflaştırılmıştır.

Meyve dokularından tirozinazı ekstrakte edebilmek için çeşitli tamponlar kullanılmaktadır ve pH değerleri enzim kaynağına bağlı olarak değişmektedir. Fakat pH, genelde az bazik bir ortam sağlayacak şekilde ayarlanır. Tamponun pH'sı elde edilen enzimin yapısını etkileyebilir. Araştırmamızda birçok literatürde belirtildiği gibi 200 mM, pH 7,0 fosfat tamponu kullanıldı.

Tirozinaz aktivitesi substratın tükenme veya ürünün oluşum hızının ölçülmesiyle belirlenebilir. Ürünün oluşum hızı kinonlardan oluşan renkli bileşiklerin absorbans değerlerinin ölçümü ile spektrofotometrik olarak belirlenebilir. Bu metot oldukça basittir ve rutin analizlerde kullanılır. Ayrıca bu metot diğer metotlar kadar hassas ve güvenilir olduğundan dolayı çalışmamızda tirozinaz aktivitesi 400 nm'de spektrofotometrik olarak belirlenmiştir.

Enzimlerde, optimum pH değerleri, kullanılan materyalin kaynağına, ham enzim ekstresi hazırlama yöntemine ve kullanılan substrata göre farklılıklar gösterir (Jiang, 1999). Yapılan çalışmalarda Anamur muzunun optimum pH'sı 7,0 (Karlıdağ ve ark. 2007); çayın optimum pH'sı 6,02 (Kacar, 2010); kaldirik bitkisinin pH'sı 5,0 (Güngör, 2008) olarak bulunmuştur. Bu nedenle, pH, enzim aktivitesinin ifadesinde önemli bir faktördür. *L. salmonicolor* tirozinazının pH'ya bağımlılığı, 3,0-10,0 pH değerleri arasında incelendiğinde, grafiğin tek pik verdiği ve optimum pH'nın L-tirozin substratı kullanılarak 6,0 olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre, *L. salmonicolor* pH optimumu açısından uygunluk gösterdiği görülmektedir.

Bu çalışmada, sıcaklık ve pH göz önüne alındığında enzimin sıcaklığa dayanıklı bir enzim olduğu ve pH'nın da kararlı bir yapıda olduğu söylenebilir. Uygun enzim konsantrasyonu, substrat ve reaksiyon sürelerinin tayininde bulduğumuz değerler, enzim aktivitesinin uygun reaksiyon şartlarında yapıldığını göstermektedir.

Elde edilen sonuçlardan, ülkemizde yetişen ve yurt dışına ihraç edilen Kanlıca mantarından tirozinaz enziminin saflaştırılıp çeşitli endüstri alanlarında kullanılabileceği kanısına varılmıştır.

4. Sonuçlar ve neriler

Yapılan literatür araştırmalarına göre tirozinaz enzimi çeşitli kaynaklardan saflaştırılmış olup bitki ve mantar olarak az sayıda kaynak kullanılmıştır. Literatürdeki bu boşluğu doldurmak adına yeni tirozinaz kaynaklarının araştırılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu boşluktan yola çıkılarak bu çalışmada, Giresun yöresinde yetişen bir mantar türü olan Kanlıca mantarından ilk kez tirozinaz enziminin saflaştırılması ve kinetik özelliklerinin incelenmesi, böylece literatüre bir katkı sağlanması amaçlanmıştır.

Bu çalışmada, tirozinaz enziminin saflaştırılması amacıyla Eylül-Ekim aylarında Giresun yöresinde yetişen Kanlıca mantarı kullanıldı. Giresun yöresinde yaygın olarak bulunan yenilebilir Kanlıca mantarı besin olarak tüketilmektedir. Bileşiminde fosfor, kalsiyum, demir, B₁, C vitaminleri, protein, karbonhidrat ve çok az miktarda da yağ bulunur. Kansızlığa ve zihinsel yorgunluğa iyi gelmektedir. Çok düşük kalorili olduğu için de kilo problemi yaratmamaktadır. Kolesterol düşürücü etkisi vardır, bağışıklık sistemini güçlendirici etkiye sahiptir. Antioksidan özelliği sayesinde vücuttaki toksinleri atmada etkilidir.

Literatürdeki bu boşluğu doldurmak adına yeni tirozinaz kaynaklarının araştırılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu boşluktan yola çıkılarak bu çalışmada, Giresun yöresinde yetişen bir mantar türü olan Kanlıca mantarından ilk kez tirozinaz enziminin saflaştırılması ve kinetik özelliklerinin incelenmesi, böylece literatüre bir katkı sağlanması amaçlanmıştır. Yapılan literatür araştırmalarına göre tirozinaz enzimi çeşitli kaynaklardan saflaştırılmış olup bitki ve mantar olarak az sayıda kaynak kullanılmıştır. Literatürdeki bu boşluğu doldurmak adına yeni tirozinaz kaynaklarının araştırılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu boşluktan yola çıkılarak bu çalışmada, Giresun yöresinde yetişen bir mantar türü olan Kanlıca Mantarı'ndan ilk kez tirozinaz enziminin saflaştırılması ve kinetik özelliklerinin incelenmesi, böylece literatüre bir katkı sağlanması amaçlanmıştır.

Giresun ve yöresinde yetişen yabani makro mantar tirozinazlarının varlığı, bu türden çalışmaların daha kapsamlı bir şekilde yapılıp, endüstriyel uygulamalar için kullanışlı olabileceği açısından önem arz etmektedir. Bu kaynaklardan tirozinazların saflaştırılması ile çeşitli ve yeni bazı polimerlerin veya diğer kimyasal maddelerin sentezi işlemlerinde kullanılabilirliklerinin araştırılması hız kazanacaktır.

Teşekkür

Bu alışma, Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyon Biriminin **FEN-BAP-C-200515-15** numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Chen, J.S., Cheng-i, W., Marshall, M.R. (1991). Inhibition Mechanism of Kojic Acid on Polyphenol Oxidase, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39 (11), 1897-1901.
- Güngör, K. (2008). Çağla Badem (*Prunus dulcis*) Bitkisinden Polifenol Oksidaz Enziminin Saflaştırılması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Jiang, Y.M. (1999). Purification and Some Properties of Polyphenol Oxidase of Longan Fruit, *Food Chemistry*, 66: 75-79.
- Kacar, B. (2010). Çay Bitkisi Biyokimyası Gübrenmesi İşleme Teknolojisi. Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 355 s.
- Karlıdağ, H., Eşitken, A., Turanç, T., Şahin, F. (2007). Effects of Root Inoculation of Plant Growth Promoting Rhizobacteria (PGPR).
- Keleş, F. (1987). Gıdalarda Enzimatik Esmerleşme ve Kontrolü, *Doğa Dergisi*, 11,105-121
- Laemmli, U. K. (1970). Cleavage of Structural Proteins During the Assembly of the Head of Bacteriophage T4. *Nature*, 227, 680-685.
- Laurila, E., Kervinen, R., Ahvenainen, R. (1998). The Inhibition of Enzymatic Browning in Minimally Processed Vegetables and Fruits, *Postharvest News and Information*, 9 (4), 53-66.
- Linnaeus, C. (1753). Species Plantarum: Tomus II. Holmiae. (Laurentii Salvii), pp. 1172.
- Lowry, O.H., Rosebrough, N.J., Farr, A.L., Randall, R.J. (1951). Protein Measurement with Folin Phenol Reagent, *Journal of Biological Chemistry*, 193, 265-275.
- Polaina, J., MacCabe, A. P. (2007). Industrial Enzymes: Structure, *Applications of Quadratic Functions*, 17, 250-255.
- Ramsbottom, J. (1953). Mushrooms&Toadstools. *Collins*. ISBN.
- Rodriguez, C. S., Herrera T. (2006). Industrial and Biotechnological Applications of Laccases: Areview, *Biotechnology Advances*, 24, 500-513.
- Spille, G. A. (1997). Caffeine, Chapter 3. Tea: The Plant and Its Manufacture; *Chemistry and Consumption of the Beverage*, CRC Press, 1-38.
- Şimşek, Ş., Yemenicioğlu, A. (2007). Partial Purification and Kinetic Characterization of Mushroom Stem Polyphenol oxidase and Determination of its Storage Stability in Different Lyophilized Forms, *Process Biochemistry*, 42, 943-950.
- Uylaşer, V., Korukluoğlu, M., Göçmen, D., Yıldırım, A., Şahin, İ. (2000). Yeşil Zeytin Üretiminde Farklı Çeşit ve Uygulamaların Ürün Kalitesine Etkisi. Türkiye 1. Zeytincilik Sempozyumu, 6-9 Haziran Bursa, 222-226.
- Ünal, M.Ü., Şener, A. (2006). Determination of Biochemical Properties of Polyphenol Oxidase from Emir Grape (*Vitisvinifera* L. Cv. Emir), *Journal of Science Food Agriculture*, 86, 2374-2379.
- Ünal, M.Ü. (2007). Properties of Polyphenol Oxidase from Anamur Banana (*Musacavendishii*), *Food Chemistry*, 100, 909-913.
- Vamos-Vigyazo, L. (1981). Polyphenol Oxidase and Peroxidase in Fruits and Vegetables, *CRC Critical Reviews Food Science and Nutrition*, 15, 49-127.
- Warburg, O., Christian, W. (1941). Isolierungund Kristallinsation Des Garungsferments Enolase, *Biochemische Zeitschrift*, 310, 384-421.

Bayes Ağları-K2 Algoritması Üzerine Bir Çalışma

Esin KÖKSAL BABACAN*, Melike Özlem KARADUMAN

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü, Ankara, Türkiye

*Sorumlu Yazar: ekoksal@science.ankara.edu.tr

Geliş Tarihi: 26.04.2018

Kabul Tarihi: 29.10.2018

Öz

Değişkenler arasındaki ilişkilerin oklar ve düğümler yardımıyla grafiksel gösterimi Bayes ağlarının temelini oluşturur. Okların yönüne göre ebeveyn ve çocuk isimlerini alan rasgele değişkenler ile bu rasgele değişkenlere ait koşullu ve marjinal olasılıklar istenilen bir olayın olasılığının hesaplanmasında araştırmacıya büyük kolaylık sağlar. Bayes ağları "Nedensel Bayes Ağları" ve "Algoritmalara Dayalı Bayes Ağları" olmak üzere iki yöntemle oluşturulabilir. Her iki yöntemin kendi içerisinde avantajları mevcuttur ve araştırma konusuna göre farklılık göstermektedir. Ağ oluştururken kullanılan farklı bir çok algoritma vardır. Bu algoritmalarından biri K2 algoritmasıdır. Bu çalışmada birer örnek ile Nedensel Bayes Ağlarının ve Algoritmalara Dayalı Bayes Ağlarının nasıl oluşturulduğu anlatılmaktadır.

Anahtar kelimeler: Bayes ağları, K2 algoritması, Nedensel Bayes ağları, Algoritmalara dayalı Bayes ağları.

A study on Bayesian Network-K2 Algorithm

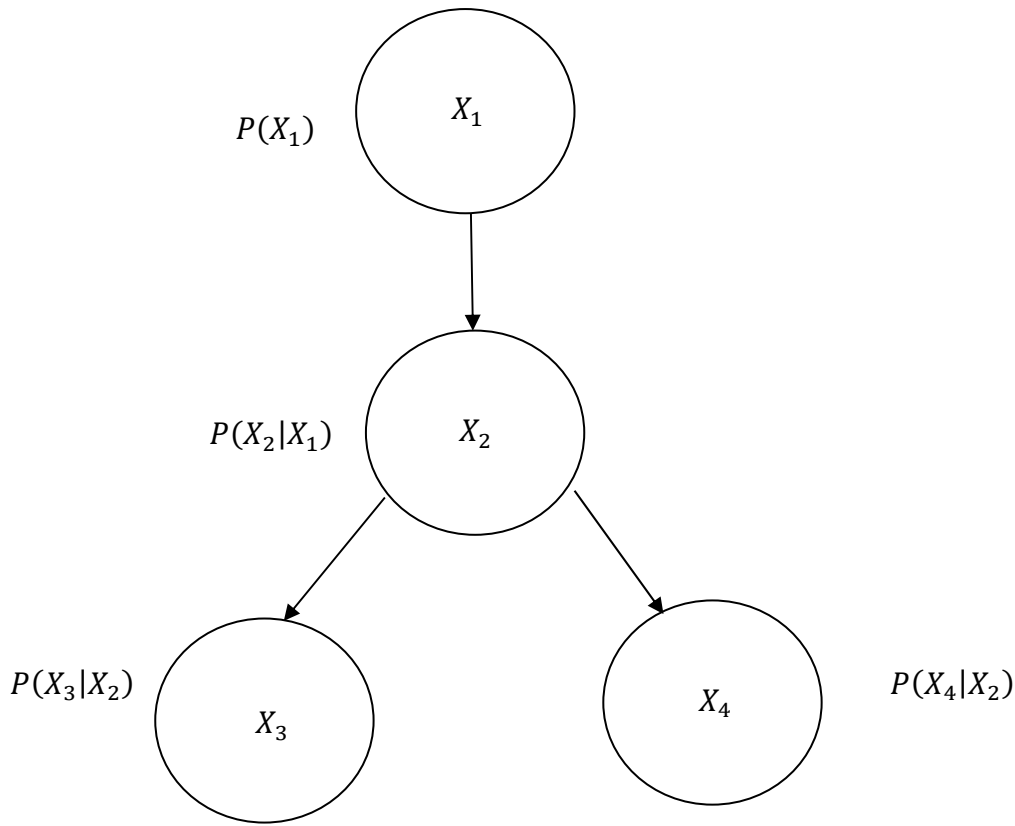
Abstract

The basis of the Bayesian networks is the graphical representation of the arrows and nodes which represent relationships between variables. Random variables that take parent and child names according to the direction of the arrows and conditional and marginal probabilities of these random variables provide great convenience to the researcher in calculating the likelihood of a desired event. Bayesian networks can be created in two ways: "Causal Bayesian Networks" and "Algorithm Based Bayesian Networks". Both methods have advantages within themselves and vary according to the research topic. There are many different algorithms that are used when networking. One of these algorithms is the K2 algorithm. In this work, it is explained how to construct Causal Bayesian Networks and Algorithm Based Bayesian Networks on one example for each.

Key words: Bayesian Networks, K2 algorithm, Causal Bayesian Networks, Algorithm Based Bayesian Networks.

1. Giriş

Bayes Ağları değişkenlerin düğümler, değişkenler arası olasılıksal bağımlılık ilişkilerinin ise yönlü oklar aracılığıyla gösterildiği yönlü, çevrimsiz, olasılıksal ağlardır (Pearl,1988). Bayes Ağları, düğümler ve oklar aracılığıyla değişkenler arası olasılıksal ilişkilerin gösterildiği grafiksel kısım ile değişkenlere ait koşullu olasılık tabloları olmak üzere iki ana parçadan oluşur. Yorumlama ve çıkarsama açısından elverişli olması sebebiyle, biyoloji, fizik, kimya, psikoloji, tıp gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bayes ağlarının tanımı ilk kez Judea Pearl tarafından 1985 yılında yapılmıştır. Okun yönüne göre değişkenler ebeveyn ve çocuk isimlerini alırlar. Ebeveyn ve çocuk ilişkisi aşağıdaki gibi basit bir şema ile gösterilebilir:



Şekil 1. 4 Değişkenden Oluşan Bayes ağ yapısı

Burada, $P(X_2|X_1)$ ile X_1 veildiğinde X_2 'nin koşullu olasılığı ifade edilmektedir.

Oluşturulan ağda, X_1 rasgele değişkeni X_2 rasgele değişkeninin ebeveyni, X_2 rasgele değişkeni ise X_1 rasgele değişkeninin çocuğudur. Aynı şekilde X_3 ve X_4 rasgele değişkenleri X_2 rasgele değişkeninin çocuğudur. X_1 rasgele değişkeninin ebeveyni olmadığından sadece marjinal olasılığa sahiptir. Bayes Ağları'nda ağda yer alacak değişkenlerin çocuk ya da ebeveyn sayılarına ilişkin herhangi bir kısıtlama yoktur.

Bahsedilen bu şematik ifade Bayes ağlarının birinci bölümüdür ve “niteliksel kısım” olarak ifade edilir. Ağın ikinci bölümü ise “niceliksel kısım” ve değişkenlerin sahip olduğu olasılık dağılımlarını gösteren koşullu olasılık tablolarından oluşur.

Ağda yer alan koşullu olasılıkların çarpımı ağın ortak olasılık dağılımını oluşturur. n ağda yer alan değişken sayısını göstermek üzere ortak olasılık dağılımı;

$$P(X_1, X_2, \dots, X_n) = \prod_{i=1}^n P(X_i | E_{beveyn}(X_i))$$

formülü ile ifade edilir (Çinicioğlu ve ark.,2015). Buna göre, Bayes Ağları’nda gözlem geldikçe Bayes teoreminin art arda uygulanması ile ağ yenilenir ve sonsal olasılıklar bulunur. Bayes Ağları ile ağda yer alan tüm değişkenler arasında var olan koşullu olasılık yapısı yansıtılır ve yapılan gözlemler ile ağın dolayısıyla değişkenlerin sonsal olasılıkları yenilenir. Böylelikle, süreçler ve değişkenlerin sahip oldukları olasılıklar yapılan yeni gözlemler ile daha gerçekçi bir şekilde yansıtılır. Bu da Bayes ağlarının mevcut diğer yöntemlere göre bir avantajıdır. Bayes ağlarının bir diğer avantajı ise tek bir çıktı değerine bağlı kalınmaması ve ağda yer alan her değişken için çıkarım yapılabilmesidir.

2. Ağ yapısının Belirlenmesi

Bayes ağlarının ağ yapısının belirlenmesinde 2 yaklaşım söz konusudur (Çinicioğlu ve ark.,2015). Birinci yaklaşımda, değişkenler arası bağımlılık ilişkilerinin belirlenmesi ve ilişkilerin yönüne karar verilmesi uzman görüşüne dayanır. Burada ebeveyn ve çocuk düğümleri arasında neden sonuç ilişkisi olduğundan bu yaklaşım “nedensel bayes ağları” olarak adlandırılır (Laskey and Mahoney,1997). İkinci yaklaşımda ise ağ yapısı veri setine bağlı olarak bazı algoritmalar yardımıyla öğrenilir. Öğrenilen ağda ok yönleri nedensellik içermezler, olasılıksal bağımlılık ilişkilerini göstermek için kullanılırlar. Literatürde ağ yapılarının öğrenilmesinde kullanılan bir çok algoritma yer almaktadır (Daly ve ark., 2011). Ağ yapısının öğrenilmesini sağlayan algoritmalar kullandıkları yöntemlere göre “kısıt bazlı yöntemler” ve “arama ve skor bazlı yöntemler” olarak ikiye ayrılır. Kısıt bazlı yöntemlerde kullanılan istatistiksel testler aracılığıyla değişkenler arasında koşullu olasılık ilişkilerinin geçerli olup olmadığı araştırılır (Liu ve ark.,2007). Arama ve skor bazlı yöntemlerde ise, veri seti ile oluşturulacak ağ yapısı arasındaki uyum istatistiksel bir skor aracılığıyla belirlenir ve buna göre veri setine en uygun ağ yapısı seçilir. Son zamanlarda bu iki algoritmanın karışımı olan karma algoritmalar da literatürde yer almaktadır. Karma algoritmalar

hem kısıt bazlı, hem de skor bazlı yöntemleri birleştirerek yapı öğrenme işlemini gerçekleştiren tekniklerdir (Tsamardinos ve ark., 2006). Bu algoritmalarda genel olarak öncelikle bir kısıt bazlı yöntem uygulanır. Öğrenilen bu yapının üzerine bir skor bazlı yöntem uygulanarak son Bayes ağ yapısı meydana getirilir. Karma algoritmalar genel olarak kısıtlama ve maksimize etme şeklinde iki aşamalı olarak uygulanır (Scutari, 2011). Kısıtlama aşamasında düğümlerle ilişkili olan bir düğüm kümesi oluşturulur. Maksimize etme aşamasında sadece düğümle ilişkisi olan çözüm kümesi üzerinden skor bazlı yöntemle Bayes ağı oluşturulur.

Her iki yöntemin kendine göre avantajları ve dezavantajları vardır. Nedensel Bayes ağlarının en büyük avantajı, olasılıksal temellere dayanmasının yanı sıra değişkenler arasındaki neden sonuç ilişkisinin de kullanılmasıdır. Böylelikle ağın yorumlanması ve sonuç çıkarım aşamaları daha açıklayıcı olmaktadır. Algoritmalara dayanan Bayes ağlarında ise değişkenler arası ilişkiler sayısal ve istatistikî yöntemlere dayanır. Bu nedenle bu ağların tahmin etme kapasitelerinin daha yüksek olması beklenir (Çinicioğlu ve ark.,2015). Ayrıca değişken sayısı fazla olan araştırmalarda neden sonuç ilişkisi kurmak zorlaşacağından bu yöntemi kullanmak kolaylık sağlayacaktır. Hangi ağ yapısının tercih edileceğini etkileyen önemli faktörlerden biri de ağın uygulanma amacı ve yapılan araştırmanın konusudur.

Bu çalışmada amaç, her iki yöntemle Bayes Ağlarının nasıl oluştuğunu birer örnek üzerinde açıklamaktır.

2.1 Uzman Görüşüne Dayalı Nedensel Bayes Ağları

Uzman görüşüne dayalı nedensel Bayes ağları için aşağıdaki senaryo örnek olarak verilebilir (Url-1).

Sabahın erken saatlerinde Bay Body'nin hizmetçisi pencerenin tozunu alırken dışarıda Bay Boddy'nin cansız bedenini görür. Hizmetçi hemen polisi arar ve bir dedektif bu iş için görevlendirilir. Dedektif cesedi inceledikten sonra Bay Boddy'nin başına metal sert bir cisimle vurulduğunu tespit eder. Dedektif evde suça karışmış olması muhtemel hizmetçi ve uşağı sorguya çekerken aynı zamanda suç aleti araştırmasına da girişir ve hizmetçi tarafından kullanılan elektrikli süpürge sapı ile uşak tarafından kullanılan şamdan gözüne çarpar. Dedektif ofisine döndüğünde aşağıdaki notları alır.

Muhtemel suç aletleri;

- Şamdan
- Elektrikli süpürge sapı

Muhtemel olay vakti;

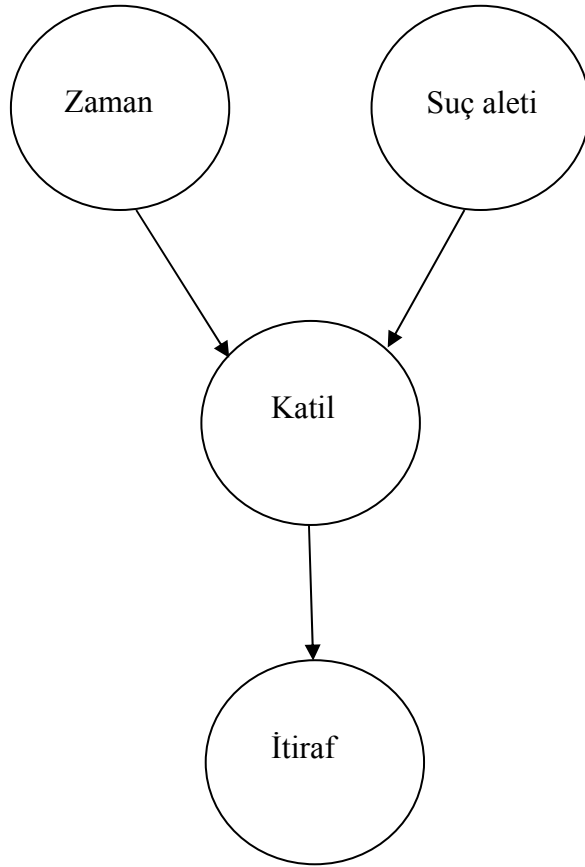
- Akşam
- Gece yarısı

Muhtemel katil;

- Hizmetçi
- Uşak

- ✓ Hizmetçi erken kalkıp erken yattığı için gece yarısı cinayet işlemesi olası değildir.
- ✓ Uşak tam bir gece kuşudur.
- ✓ Bir çalışanın diğerinin aletiyle suç işlemesi muhtemel değildir.
- ✓ Hizmetçi vicdan sahibidir ve böyle bir olaya karşı itiraf edebilir ama uşak için aynı şey geçerli değildir.

Dedektifin tüm bunları değerlendirip oluşturduğu Bayes ağı aşağıdaki gibidir:



Şekil 2. Uzman görüşüne dayalı Bayes ağı

Uzman (dedektif) görüşüne göre kullanılacak önsel ve koşullu olasılıklar aşağıdaki gibidir;

- $P(Akşam) = 0.05$, $P(Gece) = 0.95$
- $P(Süpürge) = 0.8$, $P(Şamdan) = 0.2$
- $P(Hizmetçi|Akşam, Süpürge) = 0.9$
- $P(Hizmetçi|Akşam, Şamdan) = 0.55$
- $P(Hizmetçi|Gece, Süpürge) = 0.35$
- $P(Hizmetçi|Gece, Şamdan) = 0.05$
- $P(İtiraf|Hizmetçi) = 0.95$
- $P(İtiraf|Uşak) = 0.4$

Oluşturulan Bayes ağına göre muhtemel suçlu ve olayın itiraf edilmesi olasılıkları uzman görüşüyle verilen yukarıdaki önsel ve koşullu olasılıklar kullanılarak Bayes teoremi uyarınca aşağıdaki gibi hesaplanır:

Cinayeti hizmetçinin işlemiş olması olasılığı,

$$\begin{aligned}
 P(Hizmetçi) &= P(Hizmetçi|Akşam, Süpürge)P(Akşam, Süpürge) \\
 &\quad + P(Hizmetçi|Akşam, Şamdan)P(Akşam, Şamdan) \\
 &\quad + P(Hizmetçi|Gece, Süpürge)P(Gece, Süpürge) \\
 &\quad + P(Hizmetçi|Gece, Şamdan)P(Gece, Şamdan) \\
 &= P(Hizmetçi|Akşam, Süpürge)P(Akşam)P(Süpürge) \\
 &\quad + P(Hizmetçi|Akşam, Şamdan)P(Akşam)P(Şamdan) \\
 &\quad + P(Hizmetçi|Gece, Süpürge)P(Gece)P(Süpürge) \\
 &\quad + P(Hizmetçi|Gece, Şamdan)P(Gece)P(Şamdan) \\
 &= 0.9 \times 0.05 \times 0.8 + 0.55 \times 0.05 \times 0.2 + 0.35 \times 0.95 \times 0.8 + 0.05 \times 0.95 \times 0.2 \\
 &= 0.317
 \end{aligned}$$

Cinayeti uşağın işlemiş olması olasılığı,

$$P(Uşak) = 1 - P(Hizmetçi) = 1 - 0.317 = 0.683$$

Cinayetin itiraf edilmesi olasılığı,

$$P(İtiraf) = P(İtiraf|Hizmetçi)P(Hizmetçi) + P(İtiraf|Uşak)P(Uşak)$$

$$= 0.95 \times 0.317 + 0.4 \times 0.683 = 0.559$$

olarak bulunur.

Bu durumda dedektif suçlunun suçunu itiraf edeceğine dair yüksek bir olasılık bulamamıştır. Katilin suçunu itiraf etmesi için hala bir şansının olduğunu düşünerek acele etmeyip bir gün daha bekleme kararı alır.

2.2 Algoritmalara Dayanan Bayes Ağları

Çözüme dair tüm mümkün ağların sayısı, değişken sayısı az olan ağlarda bile oldukça büyüktür ve her ağı tek tek denemek oldukça zordur. Bu yüzden mümkün ağlardan en iyilerini seçip değerlendirmek için bazı algoritmalar geliştirilmiştir. Bu algoritmalar yardımıyla ağ oluşturulurken veri ve ön bilgiden yararlanılır.

Bu algoritmalarından biri de K2 algoritmasıdır. K2 algoritması, Cooper ve Herskovits tarafından önerilmiştir. K2 algoritması tıptan eğitim bilimlerine, sosyolojiden mühendisliğe kadar pek çok alanda uygulama olanağına sahiptir. Bunların yanında, literatürde trafik kazaları analiz modeli oluşturulması amacıyla Bayes ağlarından yararlanan pek çok araştırma mevcuttur. Xu ve arkadaşlarının, K2 algoritmasını kullanarak yaptıkları çalışmada algoritmanın kaza faktörlerini açıkça ortaya koyduğu görülmüştür (Xu ve ark., 2011). Olmuş ve Erbaş, Ankara ili ve çevresinde meme kanserine yakalanmış 74 kadın üzerinde bir anket çalışması yapmış ve K2 algoritmasını kullanarak meme kanserinin erken teşhisinin önemini vurgulamış, kansere neden olan etkiler ve bazı önemli sonuçlara yer vermişlerdir (Olmuş ve Erbaş, 2012).

Bu algoritmada rasgele değişkenlerin sırasıyla birbirleriyle olan olasılıksal ilişkilerine bakılır. Sırasıyla her X_i rasgele değişkeni için X_i 'den daha küçük numaralı rasgele değişkenlerden ebeveyn kümesi oluşturulur. Hesaplamalar sonucunda olasılık değeri büyük olan küme ebeveyn kümesi olarak seçilir. Her rasgele değişken için algoritma tekrarlanır. Burada,

$\pi_i = i$. rasgele değişken için ebeveyn kümesi(başlangıçta boş küme olarak seçilir)

$r_i = i$. rasgele değişkenin alacağı tüm mümkün değerlerin sayısı

$D =$ ebeveyn kümesi için seçilen rasgele değişkenin aldığı değerler kümesi

$q_i = D$ kümesinin eleman sayısı

$\alpha_{ijk} = i$ ve j rasgele değişkenlerinin k değerini kaç kez aldıklarının sayısı

$N_{ijk} = \alpha_{ijk}$ değerlerinin toplamı

$z = i$. rasgele değişkenden önce gelen rasgele değişkenlerden oluşturulan ebeveyn kümesi (örneğin 3 düğüme sahip bir veri setinde X_3 rasgele değişkeni için $\{X_1\}, \{X_2\}$ ve $\{X_1, X_2\}$ kümeleridir)

$u =$ bir rasgele değişkenin kendisinden önce gelen rasgele değişkenlerden oluşan ebeveyn sayısının maksimumu (örneğin 3. sıradaki rasgele değişken için $u = 2$ dir)

olacak biçimde olasılık değerleri

$$f(i, \pi_i) = \prod_{j=1}^{q_i} \frac{(r_i - 1)!}{(N_{ij} + r_i - 1)!} \prod_{k=1}^{r_i} \alpha_{ijk} !$$

ile hesaplanır (Cooper ve Herskovits,1993). Buna göre K2 algoritmasının adımları aşağıdaki gibi verilir,

A1) $\pi_i = \emptyset$ olarak seçilir.

A2) $P_{eski} = f(i, \pi_i)$ olasılığı hesaplanır.

A3) $|\pi_i| < u$ ise sırasıyla z kümeleri belirlenir. Belirlenen z kümelerinden $f(i, \pi_i \cup \{z\})$ fonksiyonları hesaplanır. Bu fonksiyonların maksimumu P_{yeni} olarak seçilir.

A4) Eğer $P_{yeni} > P_{eski}$ ise $P_{eski} = P_{yeni}$ olarak seçilir ve $\pi_i = \pi_i \cup \{z\}$ olur.

A5) En büyük olasılık değerini veren z kümesinin elemanı ya da elemanları X_i 'nin ebeveyni olur.

Tüm i değerleri için algoritma işletilir her i değeri için ebeveynler bulunur ve ağ oluşturulur.

K2 algoritması kullanılarak Bayes Ağlarının nasıl oluşturulduğu aşağıdaki örnek üzerinde adım adım anlatılmıştır.

Bir ilköğretim okulunda, drama derslerinin çocukların bedensel, zihinsel, sosyal ve kişisel gelişimine katkısını belirlemek amacıyla bir anket çalışması hazırlanmış ve sınıf öğretmenlerinden öğrencileri için bu soruları cevaplaması istenmiştir.

Durumlar yani rasgele değişkenler, drama dersinin çocuğun çeşitli gelişimsel farklılıklarını gözlemleyecek şekilde oluşturulmuştur. Bu rasgele değişkenler sırasıyla;

X_1 : İlkokullarda drama dersi çocuğun özgüvenini geliştirir

X_2 : İlkokullarda drama dersi çocuğun cesaret ve ifade gücünü geliştirir

X_3 : İlkokullarda drama dersi çocuğun problemlerle baş etme ve çözüm üretme yeteneğini geliştirir

biçiminde belirlenmiştir.

Her bir soru için evet (1) ya da hayır (0) gibi iki durum söz konusudur ve anket soruları ilkokul öğretmenleri tarafından bu doğrultuda cevaplanmıştır. Bu şekilde oluşturulan veri seti Tablo 1 de verildiği gibidir. Bu veri seti kullanılarak K2 algoritması ile Bayes ağı oluşturulmak istendiğinde izlenecek adımlar aşağıdaki gibidir.

Tablo 1. Veri Seti

	X_1	X_2	X_3
1	0	0	0
2	0	0	1
3	0	0	1
4	0	0	1
5	0	1	1
6	0	1	1
7	1	0	0
8	1	0	0
9	1	0	0
10	1	1	0
11	1	1	0
12	1	1	1
13	1	1	1
14	1	1	1
15	1	1	1

$i = 1$ durumu için algoritma adımları aşağıdaki gibidir;

$$A1) \pi_1 = \emptyset$$

$$A2) r_1 = 2 \text{ (} X_1 \text{ rasgele değişkeni 0 ve 1 olmak üzere 2 değer alır),}$$

Başlangıçta başka bir rasgele değişkenle etkileşim olmadığından q_1 ve j ihmal edilir,

$$\alpha_{1,1} = 6 \text{ (} x_1 = 0 \text{ olan göze sayısı)}$$

$$\alpha_{1,2} = 9 \text{ (} x_1 = 1 \text{ olan göze sayısı)}$$

$$N_{1_} = \alpha_{1,1} + \alpha_{1,2} = 15 \text{ olmak üzere;}$$

$$P_{eski} = f(i, \pi_i) = f(1, \emptyset)$$

$$= \prod_{j=1}^{q_1} \frac{(r_1-1)!}{(N_{ij}+r_1-1)!} \prod_{k=1}^{r_1} \alpha_{1jk}! = \frac{(r_1-1)!}{(N_{1_}+r_1-1)!} \prod_{k=1}^{r_1} \alpha_{1_k}! = \frac{(2-1)!}{(15+2-1)!} 6! 9! = \frac{1}{80080}$$

$i = 2$ durumu için algoritma adımları aşağıdaki gibidir;

$$\mathbf{A1)} \pi_2 = \emptyset$$

$$\mathbf{A2)} r_2 = 2 \text{ (} X_2 \text{ rasgele değişkeni 0 ve 1 olmak üzere 2 değer alır),}$$

Başlangıçta başka bir rasgele değişkenle etkileşim olmadığından q_2 ve j ihmal edilir,

$$\alpha_{2,1} = 7 \text{ (} x_2 = 0 \text{ olan göze sayısı)}$$

$$\alpha_{2,2} = 8 \text{ (} x_2 = 1 \text{ olan göze sayısı),}$$

$$N_{2_} = \alpha_{2,1} + \alpha_{2,2} = 15 \text{ olmak üzere;}$$

$$P_{eski} = f(i, \pi_i) = f(2, \emptyset)$$

$$= \prod_{j=1}^{q_2} \frac{(r_2-1)!}{(N_{ij}+r_2-1)!} \prod_{k=1}^{r_2} \alpha_{2jk}! = \frac{(r_2-1)!}{(N_{2_}+r_2-1)!} \prod_{k=1}^{r_2} \alpha_{2,k}! = \frac{(2-1)!}{(15+2-1)!} 7! 8! = \frac{1}{102960}$$

$$\mathbf{A3)} \text{Ebeveyn}(X_2) = \{X_1\} \text{ olarak seçilir yani } z = \{X_1\} \text{ dir.}$$

$$\pi_2 = \emptyset \cup \{X_1\}$$

$$D = ((x_1 = 0), (x_1 = 1))$$

$$q_2 = 2$$

$$\alpha_{211} = 4 \text{ (} x_1 = 0, x_2 = 0 \text{ olan göze sayısı)}$$

$$\alpha_{212} = 2 \text{ (} x_1 = 0, x_2 = 1 \text{ olan göze sayısı)}$$

$$\alpha_{221} = 3 \text{ (} x_1 = 1, x_2 = 0 \text{ olan göze sayısı)}$$

$$\alpha_{222} = 6 \text{ (} x_1 = 1, x_2 = 1 \text{ olan göze sayısı)}$$

$$N_{21} = \alpha_{211} + \alpha_{212} = 6$$

$$N_{22} = \alpha_{221} + \alpha_{222} = 9 \text{ olmak üzere;}$$

$$P_{yeni} = f(i, \pi_i) = f(2, \emptyset \cup \{X_1\})$$

$$\begin{aligned} &= \prod_{j=1}^{q_2} \frac{(r_2-1)!}{(N_{ij}+r_2-1)!} \prod_{k=1}^{r_2} \alpha_{2jk}! \\ &= \frac{(r_2-1)!}{(N_{21}+r_2-1)!} \prod_{k=1}^2 \alpha_{21k}! \frac{(r_2-1)!}{(N_{22}+r_2-1)!} \prod_{k=1}^2 \alpha_{22k}! \\ &= \frac{(2-1)!}{(6+2-1)!} 4! 2! \frac{(2-1)!}{(9+2-1)!} 3! 6! = \frac{1}{88200} \end{aligned}$$

$$P_{eski} = \frac{1}{102960} < P_{yeni} = \frac{1}{88200} \text{ olduğundan } X_2 \text{ rasgele değişkeninin ebeveyni } X_1 \text{ 'dir.}$$

i=3 durumu için algoritma adımları aşağıdaki gibidir;

A1) $\pi_3 = \emptyset$

A2) $r_3 = 2$ (X_3 rasgele değişkeni 0 ve 1 olmak üzere 2 değer alır),

Başlangıçta başka bir rasgele değişkenle etkileşim olmadığından q_3 ve j ihmal edilir,

$\alpha_{3,1} = 6$ ($x_2 = 0$ olan göze sayısı)

$\alpha_{3,2} = 9$ ($x_2 = 1$ olan göze sayısı)

$N_{3,-} = \alpha_{3,1} + \alpha_{3,2} = 15$ olmak üzere;

$$\begin{aligned} P_{eski} &= f(i, \pi_i) = f(3, \emptyset) \\ &= \prod_{j=1}^{q_3} \frac{(r_3 - 1)!}{(N_{ij} + r_3 - 1)!} \prod_{k=1}^{r_3} \alpha_{3jk}! = \frac{(r_3 - 1)!}{(N_{3,-} + r_3 - 1)!} \prod_{k=1}^{r_3} \alpha_{3k}! \\ &= \frac{(2 - 1)!}{(15 + 2 - 1)!} 6! 9! = \frac{1}{80080} \end{aligned}$$

A3) Ebeveyn(X_3) sırasıyla $z = \{X_1\}$, $z = \{X_2\}$ ve $z = \{X_1, X_2\}$ olarak seçilir,

$z = \{X_1\}$ durumu için

$\pi_3 = \emptyset \cup \{X_1\}$

$D = ((x_1 = 0), (x_1 = 1))$

$q_3 = 2$

$\alpha_{311} = 1$ ($x_1 = 0, x_2 = 0$ olan göze sayısı)

$\alpha_{312} = 5$ ($x_1 = 0, x_2 = 1$ olan göze sayısı)

$\alpha_{321} = 5$ ($x_1 = 1, x_2 = 0$ olan göze sayısı)

$\alpha_{322} = 4$ ($x_1 = 1, x_2 = 1$ olan göze sayısı)

$N_{31} = \alpha_{311} + \alpha_{312} = 6$

$N_{32} = \alpha_{321} + \alpha_{322} = 9$ olmak üzere;

$P_{yeni} = f(i, \pi_i) = f(3, \emptyset \cup \{X_1\})$

$$\begin{aligned} &= \prod_{j=1}^{q_3} \frac{(r_3 - 1)!}{(N_{ij} + r_3 - 1)!} \prod_{k=1}^{r_3} \alpha_{3jk}! \\ &= \frac{(r_3 - 1)!}{(N_{31} + r_3 - 1)!} \prod_{k=1}^2 \alpha_{31k}! \frac{(r_3 - 1)!}{(N_{32} + r_3 - 1)!} \prod_{k=1}^2 \alpha_{32k}! \end{aligned}$$

$$= \frac{(2-1)!}{(6+2-1)!} 1! 5! \frac{(2-1)!}{(9+2-1)!} 5! 4! = \frac{1}{52920}$$

$z = \{X_2\}$ durumu için

$$\pi_3 = \emptyset \cup \{X_2\}$$

$$D = ((x_2 = 0), (x_2 = 1))$$

$$q_3 = 2$$

$$\alpha_{311} = 4(x_1 = 0, x_2 = 0 \text{ olan göze sayısı})$$

$$\alpha_{312} = 3(x_1 = 0, x_2 = 1 \text{ olan göze sayısı})$$

$$\alpha_{321} = 2(x_1 = 1, x_2 = 0 \text{ olan göze sayısı})$$

$$\alpha_{322} = 6(x_1 = 1, x_2 = 1 \text{ olan göze sayısı})$$

$$N_{31} = \alpha_{311} + \alpha_{312} = 7$$

$$N_{32} = \alpha_{321} + \alpha_{322} = 8 \text{ olmak üzere;}$$

$$P_{yeni} = f(i, \pi_i) = f(3, \emptyset \cup \{X_2\})$$

$$= \prod_{j=1}^{q_3} \frac{(r_3 - 1)!}{(N_{ij} + r_3 - 1)!} \prod_{k=1}^{r_3} \alpha_{3jk}!$$

$$= \frac{(r_3-1)!}{(N_{31}+r_3-1)!} \prod_{k=1}^2 \alpha_{31k}! \frac{(r_3-1)!}{(N_{32}+r_3-1)!} \prod_{k=1}^2 \alpha_{32k}!$$

$$= \frac{(2-1)!}{(7+2-1)!} 4! 3! \frac{(2-1)!}{(8+2-1)!} 2! 6! = \frac{1}{70560}$$

$z = \{X_1, X_2\}$ durumu için

$$\pi_3 = \emptyset \cup \{X_1, X_2\}$$

$$D = ((x_1 = 0, x_2 = 0), (x_1 = 0, x_2 = 1), (x_1 = 1, x_2 = 0), (x_1 = 1, x_2 = 1))$$

$$q_3 = 4$$

$$\alpha_{311} = 1 (x_1 = 0, x_2 = 0, x_3 = 0 \text{ olan göze sayısı})$$

$$\alpha_{312} = 3 (x_1 = 0, x_2 = 0, x_3 = 1 \text{ olan göze sayısı})$$

$$\alpha_{321} = 0 (x_1 = 0, x_2 = 1, x_3 = 0 \text{ olan göze sayısı})$$

$$\alpha_{322} = 2 (x_1 = 0, x_2 = 1, x_3 = 1 \text{ olan göze sayısı})$$

$$\alpha_{331} = 3 (x_1 = 1, x_2 = 0, x_3 = 0 \text{ olan göze sayısı})$$

$$\alpha_{332} = 0 (x_1 = 1, x_2 = 0, x_3 = 1 \text{ olan göze sayısı})$$

$$\alpha_{341} = 2 (x_1 = 1, x_2 = 1, x_3 = 0 \text{ olan göze sayısı})$$

$$\alpha_{342} = 4 \text{ (} x_1 = 1, x_2 = 1, x_3 = 1 \text{ olan göze sayısı)}$$

$$N_{31} = \alpha_{311} + \alpha_{312} = 4$$

$$N_{32} = \alpha_{321} + \alpha_{322} = 2 \text{ olmak üzere;}$$

$$N_{33} = \alpha_{331} + \alpha_{332} = 3$$

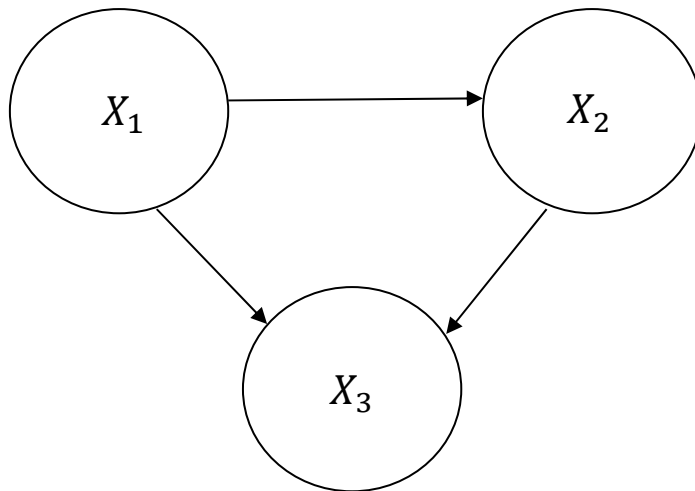
$$N_{34} = \alpha_{341} + \alpha_{342} = 6 \text{ olmak üzere;}$$

$$P_{yeni} = f(i, \pi_i) = f(3, \emptyset \cup \{X_1, X_2\})$$

$$\begin{aligned} &= \prod_{j=1}^{q_3} \frac{(r_3 - 1)!}{(N_{ij} + r_3 - 1)!} \prod_{k=1}^{r_3} \alpha_{3jk}! \\ &= \frac{(r_3 - 1)!}{(N_{31} + r_3 - 1)!} \prod_{k=1}^2 \alpha_{31k}! \frac{(r_3 - 1)!}{(N_{32} + r_3 - 1)!} \prod_{k=1}^2 \alpha_{32k}! \\ &\times \frac{(r_3 - 1)!}{(N_{33} + r_3 - 1)!} \prod_{k=1}^2 \alpha_{33k}! \frac{(r_3 - 1)!}{(N_{34} + r_3 - 1)!} \prod_{k=1}^2 \alpha_{34k}! \\ &= \frac{(2 - 1)!}{(4 + 2 - 1)!} 1! 3! \frac{(2 - 1)!}{(2 + 2 - 1)!} 0! 2! \frac{(2 - 1)!}{(3 + 2 - 1)!} 3! 0! \frac{(2 - 1)!}{(6 + 2 - 1)!} 2! 4! \\ &= \frac{1}{25200} \\ f(3, \emptyset) &= \frac{1}{80080} < f(3, \emptyset \cup \{X_2\}) = \frac{1}{70560} < f(3, \emptyset \cup \{X_1\}) = \frac{1}{52920} \\ &< f(3, \emptyset \cup \{X_1, X_2\}) = \frac{1}{25200} \end{aligned}$$

olduğundan X_3 rasgele değişkeninin ebeveyni X_1 ve X_2 rasgele değişkenleridir.

Hesaplamalar sonucu ortaya çıkan Bayes ağı grafiksel olarak Şekil 3 deki gibi gösterilebilir.



Şekil 3. K2 algoritması ile oluşturulan Bayes ağı

Hesaplamalar sonucu ortaya çıkan Bayes ağına göre X_1 , X_2 'nin ebeveyni; X_1 ve X_2 , X_3 'ün ebeveynidir.

Buradan yola çıkarak drama dersinin çocuğun gelişimi üzerinde neden-sonuç ilişkisi içerisinde olan durumlarını açıkça ifade etmek mümkündür.

- ✓ Drama derslerinin çocuğun özgüven gelişimine katkısı, cesaret ve ifade gücü gelişimi ile problemlerle baş etme ve problemlere çözüm üretme gelişimleri arasında bir neden sonuç ilişkisi vardır.
- ✓ Özgüveni gelişen çocuk kendini daha iyi ifade edecek ve problemlerle daha kolay başedebilecektir.
- ✓ Aynı şekilde cesareti ve kendini ifade gücü gelişen çocuğun problemlere çözüm üretme yeteneği de gelişecektir.
- ✓ Oluşturulan bayes ağı sayesinde bu ilişkiler kolaylıkla ve sistemli bir biçimde görülmektedir.

Öğretmenlere drama dersinin çeşitli gelişimsel alanlardaki neden sonuç ilişkisi ve bunların hangi olasılıklarla oluştuğunu açık bir biçimde vermesi yönüyle yukarıdaki Bayes ağı konuyla ilgili çıkarım ve yorumlamalarda hem görsel hem de istatistiksel açıdan büyük kolaylık sağlamaktadır.

Görüldüğü gibi sadece 3 değişken olduğunda bile K2 algoritmasını kullanarak Bayes ağını oluşturmak için yapılması gereken matematiksel işlem oldukça fazladır. Bu nedenle bu işlemleri yapacak çok sayıda bilgisayar programı geliştirilmiştir (Netica, Hugin,...). Geliştirilen bu bilgisayar programları yardımıyla değişken sayısının çok olduğu durumlarda bile ağ yapısı kolaylıkla elde edilebilmekte ve sonuçlar yorumlanabilmektedir.

Bu çalışmada sadece elle çözüm göz önüne alınmış, konuya meraklı olan araştırmacılara konuyla ilgili temel bilgilerin verilmesi hedeflenmiştir. Uygulamalarda karşılaşılabilecek problemlerin çözümünde veriden ağ yapısını öğrenme işlemleri için geliştirilen bilgisayar programlarının kullanılması önerilmektedir.

3. Sonuç

Bayes ağları ile değişkenler arasındaki ilişkiler oklar ve düğümler yardımıyla grafiksel olarak gösterilirler. Okların yönüne göre isimlendirilen ebeveyn ve çocuk rasgele değişkenleri ile bu rasgele değişkenlere ait koşullu ve marjinal olasılıklar istenilen bir olayın olasılığının hesaplanmasında kullanılırlar.

Bayes ağları “Nedensel Bayes Ağları” ve “Algoritmalara Dayalı Bayes Ağları” olmak üzere iki yöntemle oluşturulabilir. Her iki yöntemin kendi içerisinde avantajları mevcuttur ve araştırma konusuna göre bunlardan uygun olanı tercih edilmelidir.

Ağ oluşturulurken kullanılan algoritmalarından biri K2 algoritmasıdır. Bu çalışmada verilen bir örnek üzerinden K2 algoritmasının adım adım işleyişi anlatılmış ve verilere ait Bayes ağı oluşturulmuştur.

Kaynaklar

- Cooper, G. F., Herskovits, E., (1993). A bayesian method for the induction of probabilistic networks from data. *Technical Report KSL-91-02, Knowledge Systems Laboratory*. Medical Computer Science. Stanford University School of Medicine, Stanford, CA 94305-5479, Updated Nov. Available at: <http://smiweb.stanford.edu/pubs/SMI Abstracts/SMI-91-0355.html>.
- Çinicioğlu, E. N., Ekici, Ş. Ö., Ülengin, F., (2015). Bayes Ağ Yapısının Oluşturulmasında Farklı Yaklaşımlar: Nedensel Bayes Ağları ve Veriden Ağ Öğrenme. *Halil Sariaslan Armağan Kitap*, Ali Argun Karacabeyi Ed. *Siyasal Kitabevi-Ünal Sevindik*, Ankara, ss. 267-286.
- Daly, R., Shen, Q., Aitken, S., (2011). Learning Bayesian networks: approaches and issues, *The Knowledge Engineering Review*, Vol. 26:2, 99–157.
- Laskey, K. B., Mahoney, S. M., (1997). Network fragments: Representing Knowledge for Constructing Probabilistic Models, *Proceedings of the Thirteenth Conference on Uncertainty in Artificial Intelligence*, pp. 334-341, Morgan Kaufmann Publishers Inc.
- Liu, F., Tian, F., Zhu, Q., (2007). An Improved Greedy Bayesian Network Learning Algorithm on Limited Data. *Artificial Neural Networks-ICANN Porto 2007 17th International Conference Proceedings*, Lecture Notes in Computer Science, 4668, 49–57.
- Olmuş, H., Erbaş, S. O. (2012). Bayes Ağlarda Kümeleme Metotunu Kullanarak Meme Kanseri Tanısının Modellenmesi, *Türkiye Klinikleri J Biostat*, 4(1):10-19.
- Pearl, J., (1988). Probabilistic Reasoning in Intelligent Systems: *Networks of Plausible Inference*, Morgan Kaufmann.
- Scutari M., (2011). *Measures of Variability for Graphical Models*. PhD thesis, Università degli Studi di Padova, Dipartimento di Scienze Statistiche.
- Tsamardinos I., Aliferis C. F., Statnikov A., (2003). Algorithms for Large Scale Markov Blanket Discovery. *In Proceedings of the 16th International Florida Artificial Intelligence Research Society Conference*, 376-381.
- URL-1. <https://www.youtube.com/watch?v=4fcqyzVJwHM> (Erişim Tarihi: 4 Nisan 2017)
- Xu Z. X., Jiang Y., Lin F., Dai L., (2011). The Analysis and Prevent in Traffic Accidents Based on Bayesian Network, *Advanced Engineering Forum*, Vol.1, pp. 21-25.

İskenderun Körfezi Deniz Suyunun Eser Element Düzeylerinin Araştırılması

Sezer GÖYCINCIK^{1*}, Hatice DANAHALİLOĞLU¹, H. Bekir KARAYİĞİT¹

¹Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Antakya, Hatay, TÜRKİYE

*Sorumlu Yazar: sezersav@gmail.com.tr

Geliş Tarihi: 08.05.2018

Kabul Tarihi: 25.07.2018

Öz

Bu çalışmada İskenderun Körfezi deniz suyu eser element yönünden araştırılarak bu elementlerin belirli periyotlarla değişimleri incelenmiştir. Kirlilik ölçümleri için dört ayrı istasyon belirlenmiştir. Kasım 2014 ve Mart 2015 tarihleri arasında beş ay boyunca 15 günlük periyotlarla 40 adet deniz suyu numunesi toplanmıştır. Bu numunelerin pH, iletkenlik değerleri ile bor, alüminyum, krom, demir, nikel, bakır, arsenik ve selenyum (B, Al, Cr, Fe, Ni, Cu, As ve Se) konsantrasyonları ölçülmüştür. Ortalama pH değeri 8,04 olarak belirlenmiştir. Ortalama iletkenlik değeri 103430 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak belirlenmiştir. Eser element analizi ICP-MS cihazı ile yapılmıştır. Ortalama eser element konsantrasyonları; B: 6,559; Al: 0,666; Cr: 0,243; Fe: 7,142; Ni: 0,094; Cu: 0,364; As: 0,055 ve Se: 0,275 ppm olarak bulunmuştur. Analiz sonuçlarına bakıldığında B, Al, Cr, Fe, Cu ve Se elementlerinin konsantrasyonlarının sınır değerlerin üzerinde olduğu bulunmuştur. Ni ve As elementlerinin konsantrasyonlarının sınır değerlerin altında olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: İskenderun Körfezi, Eser element, ICP-MS, Deniz kirliliği.

Research of Trace Element Levels of Sea Water in İskenderun Bay

Abstract

In this study, İskenderun Bay sea water was investigated in terms of trace elements and the changes of these elements with were periodically investigated. Four separate stations were identified for pollution measurements. Between November 2014 and March 2015, 40 sea water samples were collected as 15 days periods during five months. pH, conductivity values and boron, aluminium, chromium, iron, nickel, copper, arsenic and selenium (B, Al, Cr, Fe, Ni, Cu, As and Se) concentrations of these samples were measured. The mean pH value was determined as 8.04. The mean conductivity value was determined as 103430 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Trace element analysis was done by ICP-MS device. Mean trace element concentrations were determined as B: 6.559; Al: 0.666; Cr: 0.243; Fe: 7.142; Ni: 0.094; Cu: 0.364; As: 0.055 and Se: 0.275 ppm. According to the analysis results, the concentrations of B, Al, Cr, Fe, Cu and Se elements were found above the limit values. The concentrations of Ni and As elements were found below the limit values.

Keywords: İskenderun Bay, Trace element, ICP-MS, Marine pollution.

1. Giriş

Günümüzde dünya nüfusunda aşırı bir artış ve yoğun endüstriyel gelişim gözlenmektedir. Bu görülen hızlı büyüme, fabrikalaşma ve nüfus artışı giderek daha büyük boyutlara ulaşan çevre kirlenmesi sorununu da beraberinde getirmektedir. Yoğun nüfusa sahip olan deniz kıyılarında eksik planlanmış atık su deşarjları, petrol rafinerileri, termik santraller gibi endüstri kuruluşlarında bulunan eski teknoloji deşarj sistemleri, ara malzeme olarak kullanılan kimyasallar, boyalar, dezenfektanlar, ilaçlar ve diğer pek çok imalat sanayi yan ürünleri denizler için önemli kirlilik kaynaklarıdır. Bu maddeler, dikkatli kullanılmadıkları ve gerekli denetimleri yapılmadığı takdirde denizlerde önemli derecelerde kirlenmeye sebep olabilmektedirler. Buna ek olarak gemi kazaları ve petrol tesislerindeki sızıntılar da bu ortamlardaki kirlenme sebepleridir. Son yıllarda çoğu ülke kıyı bölgelerinin kirliliğe karşı korunmasına artan bir duyarlılık göstermektedir ve bu alanda yapılan araştırmaların sayısı günden güne çoğalmaktadır. Denizler çeşitli sebeplerden dolayı kirliliğe maruz kalmaktadır. Özellikle kıyı bölgelerinde, sanayi tesislerinin artması, yapay gübre, deterjan, pestisit ve fosil yakıt kullanımına bağlı olarak ağır metal konsantrasyonları hızla artmaktadır (Topçuoğlu, 2005).

Deniz suyunda istenmeyen bazı ağır metaller dipte birikerek denizi kirletmektedir. Biriken ağır metaller doğal veya yapay yollarla denize taşınmaktadır. Doğal taşınım nehirlerden ya da atmosferden kaynaklanabilmektedir. Yapay taşınım ise madencilik ve sanayinin gelişmesi, fosil yakıtların aşırı kullanımı gibi sebeplerden dolayı gerçekleşmektedir. Özellikle V, Ni, Mo ve Hg bakımından zengin olan fosil yakıtların fazla kullanılmasından dolayı, atmosferden denize birçok ağır metal girmektedir (Topçuoğlu, 2005).

Üzerinde çalışmalar yapılan konuların en önemlilerinden birisi de çevre kirliliğidir (Censi ve ark., 2006; Hamed ve Emara, 2006; Ergül ve ark., 2013). Kirlilik çok farklı alanlarda oluşabilir ancak herhangi bir alanda meydana gelen kirlilik dolaylı veya doğrudan diğer bölgeleri de etkisi altına almaktadır. Genellikle çevre kirliliği, hava, su ve toprakta oluşmaktadır. Canlı hayatında çok önemli yer tutan bu üç unsuru etkileyen kirlilik doğal dengede bozulmalara ve canlı yaşamında olumsuzluklara yol açmaktadır. Hava, toprak ve su arasında kurulmuş doğal dengeden dolayı birisine etki eden negatif etki diğerlerine de dolaylı yoldan etki etmektedir (Lijklema, 1993).

Çevresel problemler arasında en önemli konulardan birisi olan su kirliliği, hem insanlar tarafından oluşturulan yapay hem de doğal sulu ortamlarda önemli problemlere yol açar. Üstelik yüzey sularının kalitesi genellikle endüstri merkezleri ve nüfus artışıyla olumsuz yönde etkilenmektedir. Bununla birlikte bölgelerin özellikleri spesifik olarak farklılıklar gösterebilir (Buckley ve ark., 1995; Pertsemli ve Voutsas, 2007).

Toprak ile havadaki kirlilik kaynakları da su ortamına geçerek su kirliliğine sebep olur. Çünkü toprak ve havadaki kirlilik kaynakları buldukları alanda kalmaz, yağmur ve sel gibi yollarla yer üstü ve yer altı sularına karışarak kirliliğe neden olur (Karadere, 1997; Beğenirbeş, 2002).

Günümüzde kimyasal bir kirlilik olarak kabul edilen ağır metal kirliliği çeşitli kaynaklardan ortaya çıkabilmeleri, çevre koşullarına dayanıklı olmaları ve kolaylıkla besin zincirine geçerek canlılarda artan yoğunluklarda birikebilmeleri nedeniyle diğer kimyasal kirleticiler arasında ilk sırayı tutmaktadır (Uzunoğlu, 1999).

Akdeniz'in farklı bölgelerinde yüksek oranlarda pek çok eser metalin doğal ya da insan kaynaklı sebeplerle bu ekosisteme girdiği pek çok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir. Bu yüzden, Akdeniz ekosistemi için en önemli tehditlerden birisinin metal kirliliği olduğu önemle vurgulanmaktadır (Cubadda ve ark., 2001). Ayrıca farklı şekillerde denizlere taşınan eser elementlerin derişim değerleri, olması gerekenden fazla olduğunda denizde yaşayan canlıların biyolojik aktivitelerine olumsuz bir şekilde etki etmektedir (Uzunoğlu, 1999).

İskenderun Körfezi; çevresinde yoğun sanayi kuruluşları olan, coğrafi konumu ve akıntılar nedeniyle daha uzak bölgelerdeki atık sularla da kirlenmeye açık bir bölge özelliği göstermektedir (Anonim, 2004).

Bu çalışmada endüstriyel kirliliklere açık olan İskenderun Körfezi'nden 4 ayrı bölgeden 15 günlük periyotlar halinde alınan deniz suyu numunelerinin içerdiği 8 eser elementin (B, Al, Cr, Fe, Ni, Cu, As, Se) konsantrasyonu ICP-MS cihazı ile tespit edilmiştir. Ayrıca numunelerin pH ve iletkenlik değerleri de ölçülmüştür. Elde edilen bulgular aylar ve istasyonlar bazında karşılaştırılmıştır. Böylelikle İskenderun Körfezi'ndeki eser element varlığının hangi boyutlarda olduğu belirlenmeye çalışılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. İstasyonların Tespiti

Endüstriyel kuruluşların sebep olduğu bu kirliliği araştırmak üzere dört ayrı istasyon oluşturuldu. Birinci örnekleme noktası Payas (P) istasyonu İsdemir'in 2 km. kuzeyinde kirletici vasfi yüksek elektrikli ark ocaklı tesislerin, entegre demir çelik tesislerinin, haddehane ve dökümhanelerin aynı zamanda yerleşim yerlerinin yer aldığı Payas ilçe merkezi sahili Örnekleme bölgesinin koordinatları: 36°45'43.9"N 36°11'58.0"E

İkinci örnekleme noktası İsdemir (İ) istasyonu şehrin 20 km. kuzeyinde sanayi kuruluşlarının yoğun olduğu İsdemir civarında bir bölgedir. Örnekleme bölgesinin koordinatları: 36°40'30.6"N 36°12'38.2"E

Üçüncü örnekleme noktası Merkez (M) istasyonu nüfus yoğunluğunun fazla olduğu İskenderun kent merkezi sahilidir. Koordinatları: 36°35'31.3"N 36°10'29.4"E

Dördüncü örnekleme noktası Karaağaç (K) istasyonu şehrin 10 km. güneyinde yer alan Karaağaç Mahallesi sahilinde oluşturuldu Koordinatları: 36°34'49.1"N 36°08'03.7"E

İstasyonların yerleri Şekil 1' de gösterilmiştir.



Şekil 1. Örnekleme İstasyonları

2.2. Numunelerin Alınması

Örneklemler 2014 Kasım ayında başlayarak 2015 Mart ayının sonuna kadar kesintisiz bir şekilde 15 günlük periyotlarla sürdürülmüş ve 40 adet numune alınmıştır. Her ayın ortasında ve sonunda her bir istasyondan kıyıda deniz yüzeyinden polietilen şişeler daldırılarak örneklemler gerçekleştirilmiştir. Numuneler, alınan polietilen şişeler içerisinde muhafaza edilmiştir. Şişeler bir gece öncesinden seyreltik nitrik asitle yıkandı ve üç defa saf su ile çalkalanarak hazır edilmiştir. Numuneler, alındıktan sonra aynı gün laboratuvar ortamına getirilmiştir. pH ve iletkenliklerine bakıldıktan sonra deniz suyu örneği adi filtre kağıdı ile süzülerek % 65'lik HNO₃ ile asitlendirilmiş +4 °C'de muhafaza edilmiştir.

Numunelerdeki eser element konsantrasyonları Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji, Eğitim ve Araştırma Merkezi (MEİTAM) da Agilent marka 7500 CE Octopole Reaction System model İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile ölçülmüştür.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada İskenderun Körfezi'nin kirliliğine neden olabilecek bazı faktörler incelenmiştir. Her bir numunede körfezin kirlenmesine neden olan sekiz tane eser elementin analizi yapılmıştır. Ayrıca körfezin çeşitli özellikleri dikkate alınarak dört farklı istasyon seçilmiştir. Her bir istasyondan farklı zaman dilimlerinde (Kasım-Aralık-Ocak-Şubat-Mart) kıyıda deniz yüzeyinden deniz suyu numuneleri alınmıştır. Bu numunelerin pH ve iletkenlik ile Bor, Alüminyum, Krom, Demir, Nikel, Bakır, Arsenik ve Selenyum eser elementlerinin (B, Al, Cr, Fe, Ni, Cu, As ve Se) konsantrasyonları ölçülmüştür. Deniz suyu numunelerindeki eser element konsantrasyonu ICP-MS cihazı ile belirlenmiştir. Her numune üç paralelli analiz edilmiştir.

Tablo 1'de analiz sonucu elde edilen pH değerleri görülmektedir.

Tablo 1. Analiz sonucu elde edilen pH değerleri ve standart sapmaları

İstasyonlar	Kasım	Aralık	Ocak	Şubat	Mart
P İstasyonu	7,530 ± 0,028	7,735 ± 0,092	8,435 ± 0,049	8,290 ± 0,057	8,110 ± 0,014
İ İstasyonu	7,565 ± 0,035	7,735 ± 0,106	8,370 ± 0,014	8,215 ± 0,035	7,935 ± 0,304
M İstasyonu	7,710 ± 0,048	7,835 ± 0,177	8,395 ± 0,078	8,330 ± 0,038	8,110 ± 0,127
K İstasyonu	7,680 ± 0,021	7,765 ± 0,106	8,430 ± 0,042	8,350 ± 0,062	8,330 ± 0,025

Tablo 2'de analiz sonucu elde edilen iletkenlik değerleri ($\mu\text{S}/\text{cm}$) görülmektedir.

Tablo 2. Analiz sonucu elde edilen iletkenlik değerleri ve standart sapmaları

İstasyonlar	Kasım	Aralık	Ocak	Şubat	Mart
P İstasyonu	52850 ± 1940	115900 ± 566	108350 ± 14920	114650 ± 4031	129200 ± 1980
İ İstasyonu	55450 ± 1898	115700 ± 2546	110200 ± 11597	112300 ± 1697	103100 ± 17577
M İstasyonu	53300 ± 1004	117050 ± 4172	111400 ± 12445	115500 ± 2404	135550 ± 13081
K İstasyonu	52350 ± 1384	116150 ± 636	107750 ± 7707	111200 ± 3394	130650 ± 7425

Eser elementlerin konsantrasyonları ayda iki kere alınan numunelerin üç paralelli olarak analiz edilmesiyle 6 ölçümün ortalaması alınarak elde edilmiştir. Buna göre Tablo 3'de analiz sonucunda elde edilen bor konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 3. Analiz sonucunda elde edilen bor konsantrasyonları ve standart sapmaları

İstasyonlar	Konsantrasyon (ppm)									
	Kasım		Aralık		Ocak		Şubat		Mart	
P İstasyonu	7,0600	±0,4796	7,0060	±0,0852	6,7560	±0,1002	7,0120	±0,0643	6,3780	±0,0495
İ İstasyonu	7,0580	±0,0893	6,7020	±0,0689	6,4740	±0,0326	6,2320	±0,0332	4,7290	±0,0604
M İstasyonu	7,1940	±0,0764	7,2640	±0,1175	6,7540	±0,0774	6,6840	±0,0727	6,0040	±0,0868
K İstasyonu	6,2300	±0,1284	6,7800	±0,1001	6,7860	±0,1185	5,9340	±0,0547	6,1460	±0,1112

Tablo 3'te bütün istasyonlarda bor konsantrasyonunun genel olarak kasım ve aralık aylarında diğer aylara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bor konsantrasyonunun aralık ayında M istasyonunda en yüksek, mart ayında İ istasyonunda ise en düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 4'de analiz sonucunda elde edilen alüminyum konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 4. Analiz sonucunda elde edilen alüminyum konsantrasyonları ve standart sapmaları

İstasyonlar	Konsantrasyon (ppm)									
	Kasım		Aralık		Ocak		Şubat		Mart	
P İstasyonu	0,1477	±0,0150	0,1612	±0,0021	0,1313	±0,1486	0,1408	±0,0007	0,0878	±0,0022
İ İstasyonu	0,3132	±0,0044	0,1818	±0,0017	0,1802	±0,0082	0,9773	±0,0089	0,0561	±0,0024
M İstasyonu	0,0435	±0,0015	0,0481	±0,0005	0,4801	±0,0013	0,0695	±0,0006	0,0474	±0,0017
K İstasyonu	0,1284	±0,0009	0,7644	±0,0053	6,1474	±0,0042	2,9218	±0,0395	0,2826	±0,0129

Tablo 4'de alüminyum konsantrasyonunun ocak ayında K istasyonunda en yüksek, şubat ayında M istasyonunda ise en düşük olduğu görülmektedir. Genel olarak bakıldığında bütün aylarda en yüksek alüminyum konsantrasyonlarının K istasyonunda olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin ise evsel atık kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.

Tablo 5'de analiz sonucunda elde edilen krom konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 5. Analiz sonucunda elde edilen krom konsantrasyonları ve standart sapmaları

İstasyonlar	Konsantrasyon (ppm)									
	Kasım		Aralık		Ocak		Şubat		Mart	
P İstasyonu	0,1928	±0,0071	0,1873	±0,0041	0,2020	±0,0026	0,1978	±0,0026	0,1778	±0,0021
İ İstasyonu	0,2066	±0,0037	0,2220	±0,0013	0,2033	±0,0024	0,3095	±0,0046	0,1589	±0,0033
M İstasyonu	0,1903	±0,0025	0,2033	±0,0017	0,2375	±0,0027	0,1840	±0,0024	0,1881	±0,0035
K İstasyonu	0,2192	±0,0031	0,2730	±0,0037	0,5778	±0,0025	0,5042	±0,0017	0,2162	±0,0032

Tablo 5'de genel olarak bakıldığında bütün istasyonlarda en yüksek krom konsantrasyonlarının ocak ve şubat aylarında olduğu görülmektedir. Krom konsantrasyonunun K istasyonunda ocak ayında en yüksek, İ istasyonunda mart ayında ise en düşük olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 6'da analiz sonucunda elde edilen demir konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 6. Analiz sonucunda elde edilen demir konsantrasyonları ve standart sapmaları

İstasyonlar	Konsantrasyon (ppm)									
	Kasım		Aralık		Ocak		Şubat		Mart	
P İstasyonu	5,5036	±0,1466	5,4276	±0,0981	5,6096	±0,0875	5,7016	±0,0966	5,0156	±0,0689
İ İstasyonu	6,3656	±0,0315	5,8876	±0,0871	5,5216	±0,0879	8,3396	±0,0289	4,5756	±0,0671
M İstasyonu	5,4956	±0,0799	5,7716	±0,0864	6,4516	±0,0670	5,0716	±0,0552	5,0036	±0,0757
K İstasyonu	5,5636	±0,0997	7,3496	±0,0859	21,9416	±0,2210	16,0756	±0,1522	6,1716	±0,0757

Tablo 6’da demir konsantrasyonunun K istasyonunda ocak ayında en yüksek, İ istasyonunda mart ayında ise en düşük olduğu görülmektedir. İ istasyonunda şubat ayında konsantrasyonun yüksek bulunmasının bu ayda fabrika kaynaklı deşarjların fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. K istasyonunda ise diğer istasyonlara göre hemen hemen bütün aylarda demir konsantrasyonunun yüksek olduğu gözlenmektedir, bu sonucun ise yine evsel atık kaynaklı deşarjlara bağlı olduğu tahmin edilmektedir.

Tablo 7’de analiz sonucunda elde edilen nikel konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 7. Analiz sonucunda elde edilen nikel konsantrasyonları ve standart sapmaları

İstasyonlar	Konsantrasyon (ppm)									
	Kasım		Aralık		Ocak		Şubat		Mart	
P İstasyonu	0,0157	±0,0029	0,0204	±0,0005	0,0157	±0,0015	0,0226	±0,0004	0,0162	±0,0004
İ İstasyonu	0,0199	±0,0004	0,0162	±0,0005	0,0132	±0,0008	0,1419	±0,0005	0,0072	±0,0002
M İstasyonu	0,0091	±0,0001	0,0101	±0,0003	0,0455	±0,0002	0,0108	±0,0002	0,0099	±0,0002
K İstasyonu	0,0181	±0,0003	0,0913	±0,0022	0,7507	±0,0006	0,6217	±0,0081	0,0308	±0,0006

Tablo 7’de nikel konsantrasyonunun ocak ayında K istasyonunda en yüksek, İ istasyonunda mart ayında ise en düşük olduğu görülmektedir. Tüm istasyonlara bakıldığında ise nikel konsantrasyonunun K istasyonunda ocak ve şubat aylarında çok yüksek olduğu gözlenmektedir.

Tablo 8’de analiz sonucunda elde edilen bakır konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 8. Analiz sonucunda elde edilen bakır konsantrasyonları ve standart sapmaları

İstasyonlar	Konsantrasyon (ppm)									
	Kasım		Aralık		Ocak		Şubat		Mart	
P İstasyonu	0,4136	±0,0067	0,3754	±0,0046	0,3878	±0,0025	0,4166	±0,0071	0,3676	±0,0037
İ İstasyonu	0,4300	±0,0042	0,3980	±0,0130	0,3340	±0,0086	0,2952	±0,0063	0,1727	±0,0042
M İstasyonu	0,4294	±0,0125	0,4470	±0,0109	0,3307	±0,0101	0,4002	±0,0068	0,3474	±0,0114
K İstasyonu	0,4034	±0,0058	0,3879	±0,0071	0,3696	±0,0050	0,2822	±0,0021	0,2845	±0,0068

Tablo 8’de bakır konsantrasyonunun aralık ayında M istasyonunda en yüksek, mart ayında İ istasyonunda ise en düşük olduğu görülmektedir. Bütün istasyonlarda bakır konsantrasyonunun kasım ayından mart ayına doğru genel olarak azaldığı görülmektedir.

Tablo 9’da analiz sonucunda elde edilen arsenik konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 9. Analiz sonucunda elde edilen arsenik konsantrasyonları ve standart sapmaları

İstasyonlar	Konsantrasyon (ppm)									
	Kasım		Aralık		Ocak		Şubat		Mart	
P İstasyonu	0,0546	±0,0019	0,0532	±0,0011	0,0546	±0,0012	0,0549	±0,0013	0,0468	±0,0011
İ İstasyonu	0,0559	±0,0009	0,0578	±0,0015	0,0534	±0,0012	0,0578	±0,0007	0,0368	±0,0004
M İstasyonu	0,0557	±0,0016	0,0584	±0,0016	0,0583	±0,0004	0,0537	±0,0009	0,0509	±0,0011
K İstasyonu	0,0521	±0,0016	0,0615	±0,0009	0,0748	±0,0007	0,0640	±0,0007	0,0533	±0,0018

Tablo 9’da arsenik konsantrasyonunun ocak ayında K istasyonunda en yüksek, mart ayında İ istasyonunda ise en düşük olduğu görülmektedir. Bütün istasyonlar incelendiğinde arsenik konsantrasyonunun genel olarak en yüksek olduğu istasyonun K istasyonu olduğu görülmektedir.

Tablo 10’da analiz sonucunda elde edilen selenyum konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 10. Analiz sonucunda elde edilen selenyum konsantrasyonları ve standart sapmaları

İstasyonlar	Konsantrasyon (ppm)									
	Kasım		Aralık		Ocak		Şubat		Mart	
P İstasyonu	0,2909	±0,0265	0,2865	±0,0088	0,2833	±0,0032	0,2877	±0,0069	0,2608	±0,0076
İ İstasyonu	0,2939	±0,0046	0,2806	±0,0098	0,2718	±0,0072	0,2697	±0,0114	0,1973	±0,0072
M İstasyonu	0,2956	±0,0077	0,3007	±0,0079	0,2813	±0,0125	0,2829	±0,0126	0,2535	±0,0049
K İstasyonu	0,2618	±0,0071	0,2825	±0,0093	0,2882	±0,0133	0,2595	±0,0057	0,2634	±0,0110

Tablo 10’da selenyum konsantrasyonunun M istasyonunda aralık ayında en yüksek, İ istasyonunda mart ayında ise en düşük olduğu görülmektedir. Bütün istasyonlar incelendiğinde genel olarak en yüksek selenyum konsantrasyonunun M istasyonunda olduğu görülmektedir.

Tablo 11’de 40 numunenin üç paralelli olarak analiz edilmesiyle belirlenen eser element konsantrasyonlarının ortalamaları ve denizlerdeki kabul edilebilir değerleri görülmektedir.

Tablo 11. Çalışmada incelenen eser element konsantrasyonlarının ortalamaları ve denizlerdeki kabul edilebilir değerleri (Anonim, 2010)

Eser Element	Bu Çalışmadaki Konsantrasyon (ppm)	Denizlerdeki Kabul Edilebilir Değer (ppm)
B	6,559 ± 0,606	3,0
Al	0,666 ± 0,156	0,07
Cr	0,243 ± 0,015	0,1
Fe	7,142 ± 0,443	0,7
Ni	0,094 ± 0,009	0,3
Cu	0,364 ± 0,034	0,01
As	0,055 ± 0,005	0,1
Se	0,275 ± 0,047	0,05

Daha önce İskenderun Körfezi'nde yapılan çalışmada Cd: 0,0550, Fe: 0,2995, Cu: 0,0652, Pb: 0,6173, Zn: 0,0709, Co: 0,2589, Cr: 0,1689, Al: 0,1875, Mn: 0,1079 ve Ni: 0,2769 ppm olarak bulunmuştur (Türkmen, A., 2003; Türkmen ve Aras, 2011).

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada beş ay boyunca İskenderun Körfezi'nde kirlilik araştırması yapılmıştır. İskenderun Körfezi'nin farklı bölgelerinden alınan deniz suyu örneklerinde pH ve iletkenlik değerleri ile eser element konsantrasyonları belirlenmiştir. Tüm istasyonlarda elde edilen eser element konsantrasyonları sürekli olarak müsaade edilebilir seviyenin üzerinde bulunduğu için bu bölgelerde sürekli bir kirlenici kaynağının bulunduğu düşünülmektedir. Aynı zamanda birçok canlının yaşam alanı olan deniz suyunun kirlenmesi; deniz canlılarının ve dolaylı yoldan da insanların zarar görmesine sebep olmaktadır.

Numunelerin toplandığı ayların ve istasyonların fark gözetmeksizin deniz suyundaki ortalama eser element konsantrasyonları; B: 6,559; Al: 0,666; Cr: 0,243, Fe: 7,142; Ni: 0,094; Cu: 0,364; As: 0,055 ve Se: 0,275 ppm olarak bulunmuştur. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığının (7/1/2010-27455) sayılı su ürünleri yönetmeliğine göre bu çalışmada araştırılan eser elementlerin denizlerde ve iç sularda müsaade edilebilir düzeyleri ile kıyaslandığında belirlenen B, Al, Cr, Fe, Cu, Se konsantrasyonlarının yüksek, Ni ve As elementlerinin konsantrasyonlarının ise düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara bakarak İskenderun Körfezi'nin B, Al, Cr, Fe, Cu, Se yönünden kirliliğe maruz kaldığı söylenebilir. Bunun yanı sıra diğer elementlerin konsantrasyonları bazı aylarda farklılıklar göstermiştir. Bu durumun bölgede arıtılmış ve arıtılmamış suların deşarjından, liman içi ve insan kaynaklı faaliyetlerin mevsimsel olarak farklılıklar oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. P ve İ istasyonlarında endüstriyel faaliyetler fazla iken K ve M istasyonlarında ise nüfus yoğunluğu fazladır. Özellikle K istasyonundan alınan numunelerde Ni, Fe, Cr ve Al konsantrasyonlarının diğer istasyonlara göre belirgin bir şekilde yüksek olduğu gözlenmiştir. Buna göre insan kaynaklı faaliyetlerin en az endüstriyel faaliyetler kadar deniz suyunda kirliliğe sebep olduğu belirlenmiştir. Bu durumun nedeninin arıtılmamış suların deşarjı ve körfezi etkisi altına alan hava akımı olduğu tahmin edilmektedir.

Bölgede bulunan birçok sanayi kuruluşunun ve evsel atık sularının kontrolsüz bir şekilde İskenderun Körfezi'ne kontrol dışı ya da kuralsız deşarjlara sebep olduğu düşünülmektedir. Bu gibi kontrol dışı ve ekosistemi tehdit eden durumların önlenmesi, liman faaliyetlerinin kontrollü bir şekilde gerçekleşmesi ve bu konuda bölgede uzun süreli, kapsamlı çalışmaların sürdürülmesi sonucunda İskenderun Körfezi ve çevresindeki kirlilik kontrol altına alınabilir.

Teşekkür

Bu çalışma, Mustafa Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 13183 proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Anonim, (2004). Antalya Kent Konseyi Raporları. www.antalyakentkonseyi.org.tr/raporlar_cevre_grubu.html
Erişim Tarihi: (1 Mart 2016).
- Anonim, (2010). www.mevzuat.gov.tr/MevzuatMetin/yonetmelik/7.5.4988%20ekler.doc ., (Erişim tarihi: 1 Mart 2016).
- Beğenirbeş, G. C A. S., (2002). *Porsuk Çayı (Kütahya Bölümü) 'ndaki Tatlısu Midyesi (Unio sp.) 'nde bazı ağır metallerin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Buckley, D. E., Smith, J. N. and Winters, G. V., (1995). Accumualation of contaminant metals in marine sediments of Halifax harbour, Nova Scotia: environmental factors and historical trends. *Appl. Geochem.*, 10, 175-195.
- Censi P.,Spoto S. E., Saiano F., Sprovieri M., Mazzola S., Nardone G., Di Geronimo S.I., Punturo R. and Ottonello D., (2006). Heavy metals in coastal water systems. A case study fromt the Northwestern Gulf of Thailand. *Chemosphere*, 64 (7), 1167-1176.
- Cubadda, F., Conti, M. E. and Campanella, L. (2001). Size-dependent concentrations of trace metals in four Mediterranean gastropods. *Chemosphere*, 45, 561-569.
- Ergül H. A., Varol T. ve Ay Ü., (2013). Investigation of heavy metal pollutants at various depths in the Gulf of Izmit. *Marine Pollution Bulletin*, 73 (1), 389-393.
- Hamed M.A. and Emara A.M., 2006. Marine Molluscs as Bio monitörs for Heavy Metal Levels in theGulf of Suez, Red Sea. *Journal of Marine Systems*, 60 (3): 220-234.
- Karadere, H., (1997). *Atatürk Baraj Gölü"nde su, sediment ve balık türlerinde ağır metal birikiminin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Lijklema, L., Koelmans, A.A., and Portielje, R., (1993). Water Quality Impacts of Sediment pollution andt he Role of Early Diagnosis. *Water Science and Technology*, 28, 1-16.
- Pertsemli E. and Voutsas D., (2007). Distribution of heavy metals in lakes Doiraniand Kerkini, Northern Greece. *Journal of Hazardous Materials*, 148 (3), 529-537.
- Topçuoğlu, S., (2005). *Deniz Kirliliği*, İstanbul: Tüдав Yayınları.
- Türkmen, A., (2003). *İskenderun Körfezi'nde deniz suyu, askıdaki katı madde, sediment ve dikenli taş istiridyesinde (Spondylus Spinosus Schreibers, 1793) oluşan ağır metal birikimi üzerine araştırma*. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi,s 152, Erzurum.
- Türkmen A. ve Aras, S. (2011). İskenderun Körfezi'nde deniz suyu ve sedimentte oluşan ağır metal birikiminin incelenmesi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 1-23.
- Uzunoğlu, O.,1999. *Gediz Nehri'nden alınan su ve sediment örneklerinde bazı ağır metal konsantrasyonlarının belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.

Gemlik Tipi Zeytinlerin Olgunlaşma Dönemindeki Fenolik, Flavonoid ve Antioksidan Kapasitesindeki Değişiklikler

Merve KÖSE¹, Duygu SEMİZOĞLU¹, Cemal KASNAK*¹, Recep PALAMUTOĞLU¹

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon Sağlık Yüksekokulu, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye

*Sorumlu Yazar: cksnak@gmail.com

Geliş Tarihi: 09.05.2018

Kabul Tarihi: 25.07.2018

Öz

Bu çalışmada, Muğla Fethiye ilçesinde farklı olgunlaşma dönemlerinde toplanan Gemlik tipi zeytinlerin fenolik bileşenleri ve antioksidan kapasiteleri incelenmiştir. Zeytin 2 haftalık periyotlarda 4 kez toplandı. Toplanan zeytinlerde DPPH, ABTS, fenolik bileşik ve flavonoid içerik değişiklikleri tespit edildi. En yüksek fenolik bileşik, flavonoid ve ABTS miktarı, 3. periyotta toplanan zeytinlerde tespit edildi (sırasıyla; 657.02 mg / 100 g kateşin eşdeğeri, 397.03 mg / 100 g kateşin eşdeğeri, 527.44 mg / 100 g Trolox eşdeğeri). Birinci periyotta toplanan zeytinlerde DPPH'nin en yüksek miktarı 20,41 mg / 100 g Trolox eşdeğeri olarak bulundu.

Anahtar Kelimeler: Antioksidan, Fenolik bileşik, Flavonoid, Zeytin, ABTS, DPPH.

Changes in Amount of Phenolic, Flavonoid and Antioxidant in Ripening Period of Gemlik Type Olive

Abstract

Phenolic compounds in the olive are very important because they affect the oxidative stability and sensory properties of the table olive. In this study, phenolic component and antioxidant capacities of Gemlik type olives collected from Fethiye district of Muğla in different ripening periods were investigated. Olive was collected during 4 times in 2-week periods. DPPH, ABTS, phenolic compound and flavonoid content changes were detected in the collected olives. The highest phenolic compound, flavonoid and ABTS amount were detected in olives collected during the 3rd period. (Respectively: 657.02 mg / 100 g catechin equivalent, 397.03 mg / 100 g catechin equivalent, 527.44 mg / 100 g Trolox equivalent). The highest amount of DPPH was found as 20,41 mg / 100 g Trolox equivalent in olives collected in the 1st period.

Keywords: Antioxidant, Phenolic compound, Flavonoid, Olive, ABTS, DPPH.

1. Giriş

Zeytin yetiştiriciliği ülkemizde Ege, Akdeniz, Marmara ve Güney Doğu Anadolu bölgelerinde yapılmaktadır. Zeytin *Olea europa* olarak bilinen bir ağacın meyvesidir. Zeytinin bileşimi %40 su, %20-35 yağdan oluşmaktadır. Zeytin meyvesinin %1-2'lik kısmı meyve kabuğu, %63-86'lık kısmı meyve eti %10-30'luk kısmı ise meyve çekirdeğinden oluşmaktadır. Zeytinde bulunan yağın büyük bir bölümü meyve eti olarak bilinen kısımda bulunmaktadır (Yemişçioğlu ve ark. 2001). Zeytinin kimyasal ve fiziksel özellikleri türü, yetiştiği toprak ve coğrafi alanına bağlıdır. Zeytinin yaşı, karakteristik türü, yetiştirildiği yer, genel coğrafi alan ve toprakta bulunan organik ve inorganik bileşikler zeytin ve zeytinyağının kalitesinde etkindirler. Ayrıca zeytinin olgunlaşma dereceleri de zeytinin kimyasal bileşiminde bir etkiye sahiptir (Demir 2013).

Zeytin meyvesinin olgunlaşma süresi aylarca devam edebilir ve zeytinin gelişim yetiştirme bölgesine, zeytinin çeşidine, sıcaklığa ve tarım uygulamalarına göre farklılık gösterir. Olgunlaşmanın ilk aşamasından yeşil olgunluktaki meyvelerin boyutunun son haline ulaşmasına kadar olan sürece yeşil olum zamanı denir. Bu süreçten sonra meyvenin olgunlaşması boyunca zeytinin yüzeyinde bulunan klorofil pigmentlerinin yerini antosiyaninler alır. Bu da zeytinin yüzey rengine göre 'benekli', 'mor' ve 'siyah' olum zamanları olarak tanımlanmasını sağlar.

Zeytin polifenollerin önemli bir kaynağını oluşturmaktadır. Sağlığımız için oldukça önemli ve organizmayı koruyucu etkili olan antioksidanların bir dizisini içermektedir (Tokuşoğlu,2008). Fenolik bileşikler, yüksek antioksidan etkileri ile birlikte, zeytine önemli yapısal ve duyuşal özellikler katmaktadır (Kadalkal, 2009).

Bu çalışmada, Muğla'nın Fethiye ilçesinden farklı olgunlaşma dönemlerinde toplanan Gemlik tipi zeytinlerin fenolik bileşenleri ve antioksidan kapasiteleri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Muğla'nın Fethiye ilçesinden Ekim-Kasım 2017 tarihlerinde ikişer haftalık periyotlar halinde 4 defa toplanan Gemlik tipi zeytinlerde analizler gerçekleştirildi. Örnekler Uceda ve Frías'ın (1975) çalışmasında bulunan olgunluk indeksine ekleme yapılarak hazırladığımız indekse göre (Modifiye olgunluk indeksi: kabuk renginin öznel değerlendirilmesi, 0-2 yeşil, 2-3 alacalı, 3-5 tavşanyüreği ve 5-7 siyah) 4 aşamada toplandı. Her olgunlaşma aşamanın arasında geçen süre 2 haftadır.

2.2. Metot

Metanolik ekstrakt

Zeytinler toplandıktan sonra Karadeniz ve ark., (2005)'nin yöntemiyle metanolik ekstereleri çıkarılarak – 18 °C'de analizler yapılana kadar depolanmıştır.

Toplam Fenolik Madde Tayini

Zeytinlerden elde edilen metanolik ekstrakt, folin ciocalteu reaktifi ve su sırasıyla 1, 1, 14 oranında karıştırılıp 3 dakika bekledikten sonra 2 ml % 20'li Na₂CO₃ eklendi ve yeniden karıştırıldı. Karışım 25 °C'de 1 saat su banyosunda bekletildikten sonra 720 nm'de spektrofotometrede çözücüye karşı okundu. Sonuçlar kateşin cinsinden belirlendi (Karadeniz ve ark., 2005).

Toplam Flavanoid Tayini

Flavanoid madde miktarı Karadeniz ve ark., (2005) kullandığı yöntemle belirlenmiştir. Hazırlanan karışım 510 nm'de spektrofotometrede okundu. Sonuçlar kateşin cinsinden belirlendi.

DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) Analizi

Brand-Williams ve ark., (1995) yönteminde bazı değişiklikler yapılarak belirlendi. 4 M hazırlanan DPPH çözeltisinden 0.4 ml alınıp üzerine 1.6 ml örnek eklenerek 30 dakika karanlıkta bekletildi. 517 nm dalga boyunda kör alkol DPPH karışımına karşı okundu ve trolox eğrisine karşılık konsantrasyonu bulundu.

DPPH süpürme etkisi % $\equiv (1 - (A_{\text{örnek}}/A_{\text{blank}})) * 100$

ABTS 2,2'-Azino-bis (3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonic acid) Analizi

Re ve ark. (1999) yönteminde bazı değişiklikler yapılarak belirlendi. 10 ml 0.63 Mm potasyum persülfat, 10 ml 1.8 mM ABTS çözeltisi karıştırılarak karanlıkta 16-24 saat bekletildi. Solüsyonun 732 nm'de spektrofotometredeki absorbası (0.700±0.030) olana kadar metanol ilave edildi. 20 µl örnek 1.980 ml solüsyon ile karıştırılarak köre karşı 732 nm'de okundu ve trolox eğrisine karşılık konsantrasyonu bulundu.

3. Bulgular ve Tartışma

Gemlik zeytinlerinin ağaçta olgunlaşma periyotlarına göre toplam fenolik madde miktarları, flavonoid miktarları ve antioksidan kapasiteleri çizelge 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1'de görüldüğü gibi ABTS değerleri en düşük yeşil zeytinde görülürken, en yüksek değer 3. olgunlaşma döneminde gözlemlendi. DPPH değerlerinde en yüksek miktar yeşil zeytinde görülürken olgunlaşma periyodu ilerledikçe düşüş gözlemlendi, en düşük değer siyah zeytinde görüldü. Toplam Fenolik madde miktarı ve flavonoid miktarı en düşük yeşil zeytinde bulundu. Her iki sonuç ta 3. olgunlaşma periyoduna kadar yükseliş gösterdi ve 4. olgunlaşma periyodunda düşüş

görüldü. Bu düşüşün nedeninin büyük molekülü fenolik bileşiklerin hidrolizasyonu sonucu olduğunu düşünülmektedir. Büyük molekülü fenolik bileşikler olgunlaşmanın sonlarına doğru parçalanarak tirozol, hidroksitirozol ve elenolik asit glikozitleri gibi bileşikler ortaya çıkar (Amiot ve ark., 1989).

Çizelge 1. Zeytinlerin olgunlaşma periyotlarına göre abts, dpph, toplam fenolik madde ve flavonoid değişimi

Gemlik Zeytin			N	Minimum	Maksimum	Ortalama	Std. Sapma	Varyans
Olgunlaşma Periyodu								
Zeytin1 (Yeşil Zeyin)	ABTS		2	403.10	502.77	452.93	70.47	4966.56
	DPPH		2	20.35	20.46	20.41	0.08	0.01
	TFM		2	312.98	313.77	313.37	0.56	0.32
	Flavonoid		2	130.63	143.13	136.88	8.83	78.13
Zeytin2 (Alacalı)	ABTS		2	524.05	524.20	524.12	0.11	0.01
	DPPH		2	19.97	20.01	19.99	0.03	0.001
	TFM		2	525.28	526.87	526.07	1.12	1.26
	Flavonoid		2	265.00	286.09	275.55	14.92	222.48
Zeytin3 (Tavşanyüreği)	ABTS		2	526.80	528.08	527.44	0.90	0.81
	DPPH		2	19.28	19.63	19.46	0.24	0.06
	TFM		2	655.83	658.21	657.02	1.68	2.83
	Flavonoid		2	390.00	404.06	397.03	9.94	98.88
Zeytin4 (Siyah)	ABTS		2	526.34	526.95	526.65	0.43	0.19
	DPPH		2	15.02	16.04	15.53	0.73	0.53
	TFM		2	499.09	526.87	512.98	19.64	385.80
	Flavonoid		2	308.75	318.13	313.44	6.63	43.94

TFM: Toplam Fenolik Madde

Aynı zamanda olgunlaşmayla birlikte antosiyanin miktarı artarak yeşil zeytine rengini veren klorofile baskınlık sağlar ve zeytinde pembe-mor renk oluşumuna neden olur. Fenolik bileşiklerin parçalanması antioksidan kapasiteyi azaltırken antosiyanin oluşumu bunu kısmen dengeler. Keçeli ve Büyükaslan (2008)'da bize sonuçlara benze olarak Gemlik tipi zeytinlerin olgunlaşmayla beraber toplam fenolik madde içeriklerinin % 25,9 azaldığını tespit etmişlerdir. Çalışmamızda da 3. aşamadaki Gemlik zeytinlerinin toplam fenolik madde içeriği 4. aşamada % 28 oranında düşüş gösterdi.

Yeşil zeytindeki ABTS miktarının standart sapması ve varyansı diğer olgunlaşma periyotlardaki zeytinlere göre yüksektir. İlerleyen olgunlaşma periyotlarında ABTS miktarlarının standart sapma değerleri 1 altına düşmüştür. Bu durum yapılan analizlerin güvenilirliğindeki artışın göstergesidir. Varyans değerleri de, yeşil zeytin hariç, örnekler arasındaki ABTS miktarlarının dağılımının dengeli olduğunu göstermektedir. DPPH miktarlarındaki standart sapma ve varyans

değerleri tüm olgunlaşma periyotlarında dengeli bulundu. Toplam fenolik madde miktarlarının standart sapma ve varyans değerleri ilk üç olgunlaşma periyodunda dengeli iken 4. olgunlaşma periyodunda 19.64'e çıktı. Bu durum her örnek için yapılan iki tekrarın arasındaki farkın bir miktar arttığını gösterir. Flavonoid miktarlarındaki standart sapma ve varyans değerlerinde önce bir artış ve daha sonra düşüş görüldü.

Çizelge 2.'de Gemlik zeytinlerinin olgunlaşma periyotlarındaki antioksidan aktivite, toplam Fenolik ve flavonoid içeriklerinin değişimleri görülmektedir.

Çizelge 2. Gemlik zeytinlerinin olgunlaşma periyotlarındaki antioksidan aktivite, toplam Fenolik ve flavonoid içeriklerinin değişimleri

	Zeytin1 (Yeşil Zeyin)	Zeytin2 (Alacalı)	Zeytin3 (Tavşan Yüreği)	Zeytin4 (Siyah)
DPPH	20.41a	19.99a	19.46a	15.53b
ABTS	452.93a	524.12a	527.44a	526.65a
TFM	313.37a	526.07b	657.02c	512.98b
Flavonoid	136.88a	275.55b	397.03d	313.44c

Çizelge 2'de görüldüğü gibi DPPH düzeylerinde ilk üç olgunlaşma döneminde belirgin bir değişiklik olmazken 4. olgunlaşma periyodunda düşüş yönünde değişiklik izlendi. Tüm olgunlaşma periyotlarında ABTS düzeyinde belirgin bir değişiklik görülmedi. Zeyinin olgunlaşma periyodunda toplam fenolik madde ve flavonoid miktarlarında 2. olgunlaşma döneminde değişiklikler görülürken, 3. olgunlaşma döneminde ise 1. olgunlaşma periyoduna göre belirgin değişiklikler izlendi.

Fernandez-Orozco vd. (2011)'nin yaptığı çalışmada organik zeytinlerdeki toplam fenolik madde miktarları 25675.3 ila 108833.9 mg tyrosol eşdeğeri / kg kuru ağırlık, geleneksel üretim zeytinlerde 30269.7 ila 93707.77 mg tyrosol eşdeğeri/kg kru ağırlık olarak verilmiştir. Aynı çalışmada DPPH EC50 değerleri (DPPH'nin% 50 azaltılması için substrat konsantrasyonu), organik ve geleneksel zeytin çeşitleri için sırasıyla 265.1 - 1007.3 ve 309.6 - 993.8 g kuru meyve / g DPPH arasındadır.

Pirgün ve Keçeli (2008)'nin yaptığı çalışmada Gemlik ve Halhalı zeytinlerinin toplam fenol içeriğinin olgunluk aşaması ve çeşide bağlı olarak önemli ölçüde değiştiği bulunmuştur. Keçeli ve Büyükaslan (2008)'in yaptığı çalışmada toplam fenol içeriği bakımından en iyi olan ilk derim Halhalı çeşidinin antioksidan etkinlik bakımından BHT ve Gemlik çeşidine göre daha etkili olduğunu bildirmektedir. Ayrıca halhalı çeşidinin olgunluk sonunda antioksidan aktivitesinin önemli derecede düştüğünü ve toplam fenol içeriği ile antioksidan aktivite arasında sıkı bir ilişki

olduğunu bildirmektedir. Kaya ve Mutlu (2010) Gemlik zeytinlerinden olgunlaşma süresince elde edilen fenolik ekstraktların antioksidan etkisinin BHT ve BHA'dan daha iyi ve/veya etkilerinin karşılaştırılabilir düzeyde olduğu bildirmiştir ($p<0.01$).

4. Sonuçlar ve Öneriler

Olgunlaşmanın 3. evresinde hasat edilen zeytinlerin fenolik ve flavonoid madde miktarları diğer olgunlaşma evrelerine göre daha yüksek çıkmıştır. Gemlik tipi zeytinlerin 3. olgunlaşma evresine kadar olan süreçte fenolik ve flavonoid madde miktarları artarak ilerlemiş, zeytinin tam olgunlaşmasıyla beraber 4. olgunlaşma döneminde azalma meydana gelmiştir. Ancak azalma meydana gelmiş olsa da 1. ve 2. olgunlaşma evresindeki zeytinlere göre oran daha fazladır. DPPH değerleri ise zeytinin olgunlaşmaya başlamasıyla giderek azalmıştır. En az antioksidan değeri 4. olgunlaşma evresindeki zeytinde saptanmıştır. ABTS değeri en düşük olan zeytin yeşil zeytindir. 2. Olgunlaşma döneminde yeşil zeytine göre artış görülmüş, 3. ve 4. Olgunlaşma döneminde belirgin değişiklik olmamıştır. Gemlik tipi zeytinlerin olgunlaşma periyodunda fenolik ve flavonoid madde miktarında artış gösterdiği, ancak olgunlaşarak tamamen siyah-mor renk almasıyla birlikte toplam fenolik madde ve flavonoid miktarlarının düştüğü görüldü. Antioksidan kapasite bakımından zeytinin olgunlaşmasıyla beraber DPPH miktarında azalma ($p<0.05$), ABTS miktarında artış ($p>0.05$) görüldü. Sonuç olarak tamamen siyah-mor renk alarak olgunlaşan zeytinlerin toplam fenolik ve flavonoid madde miktarlarının düştüğü, buna bağlı olarak antioksidan kapasitesinin azaldığı belirlendi.

Kaynaklar

- Amiot, M.J., Fleuriet, A., Macheix, J.J., (1986). Importance and Evolution of Phenolic Compounds in Olive During Growth and Maturation. *J. Agric. Food Chemistry*, 34 (5) : 823- 826.
- Brand, W., Cuvelier, MC., Berset, C.,(1995). Use of the free radical method to assess antioxidant activity. *Food Sci. Technol.* 28, 25-30.
- Demir, D.,(2013). Zeytinde Polifenol Oksidaz Enzimi, *ZZ Review*, Isparta, 29,68-73.
- Fernandez-Orozco R, Roca M, Gandul-Rojas B, GallardoGuerrero L.,(2011). DPPH-scavenging capacity of chloroplastic pigments and phenolic compounds of olive fruits (cv. Arbequina) during ripening. *J Food Compos Anal.* 24,858-864.
- Kadakal, E.,(2009). *Gemlik Yöntemi İle İşlenmiş Gemlik Tipi Sofralık Zeytinleri Antioksidan Özellikleri Ve Fenolik Profilleri*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Karadeniz, F., Burdurlu, H., Koca, N., Soyer, Y.,(2005). Selected Grown Fruits and vegetables Antioxidant Activity in Turkey, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 29,297-303.
- Kaya, Ü. ve Mutlu, T.K.,(2010). İznik'te Yetiştirilen Gemlik Zeytininin ve Yağının Bazı Fiziksel, Kimyasal ve Antioksidan Özelliklerinin Belirlenmesi. *CU Institute of Science and Technology*,22-1.
- Keçeli, T. ve Büyükaslan, Y., (2008). Hatay'da Yetiştirilen Bazı Zeytinlerin Antioksidan Etkilerinin Belirlenmesi. *Türkiye 10. Gıda Kongresi*. Turkey, Mayıs 21-23, Erzurum.
- Pirgün, Y. ve Keçeli, T.,(2008). Hatay'da Yetiştirilen Gemlik ve Halhalı Zeytinlerinin Antioksidan Etkilerinin Belirlenmesi. *CU Institute of Science*, 18-1.

- R Re, N., Pellegrini, A., Proteggente, A., Pannala, M., Yang, C.,(1999). Antioxidant activity of applying a colorimetric assay of an improved ABTS radical cation. *Free Radical Biology and Medicine*, 26,1231-1237.
- Tokuşoğlu, Ö.,(2008). Sofralık Zeytinlerde, Zeytiyağında, Zeytin Ürünlerinde Ve Zeytin Karasuyunda Antioksidan Etkili Polifenoller Ve Biyoaktif Bileşiklerin Eldesinde Nanoteknoloji Uygulamaları, *I. Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi*, Edremit-Balıkesir.
- Uceda, M. ve Frías, L. (1975). Harvest dates: Evolution of the fruits oil content, oil composition and oil quality. *Proceedings II. Seminario Oleícola Internacional* (pp. 125–128). COI: Córdoba.
- Yemişçioğlu, F., Gümüşkesen, A.S., Otağ, R.M.,(2001). Zeytinyağı üretiminde kullanılan sürekli sistemler ve bu sistemlerin klasik presleme yöntemi ile karşılaştırılması. *TMMOB Gıda Mühendisliği Dergisi*, 9, 26–31.

Kanatsız Rüzgâr Türbini Tasarımı

Esra AKKÖSE¹, Onur Özdal MENGİ¹, Kenan YANMAZ²

¹Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fak, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Giresun, TÜRKİYE

¹Giresun Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO, Elektronik ve Otomasyon Programı, Giresun, TÜRKİYE

Geliş Tarihi: 21.05.2018

Kabul Tarihi: 04.06.2018

*Sorumlu Yazar: onur.ozdal.mengi@giresun.edu.tr

Öz

Bu makalede kanatsız rüzgar türbini ile enerji elde edilmesi kanatlı rüzgar türbinlerinin sorunlarının giderilmesi ve elde edilen enerji ile 3 fazlı yüklerin beslenmesi incelenmiştir. Kanatsız rüzgar türbininde kullanılan fiberglas malzeme rüzgar ne hızla eserse essin max verimle elektrik enerjisine dönüşmesi için tasarlanmıştır. Bu çalışmada kanatsız rüzgar türbini için 3 farklı malzeme seçilip sistemin: doğal frekansı ve salınım hareketini nasıl etkilediği incelenmiştir. Sonlu elemanlar teoremi alt yapılı olan Solidworks paket programı kullanılarak sistemin kanat yapısı tasarlanmış statik ve frekans analiz sonuçlarına ulaşılmıştır. Sonuç olarak: Tasarlanan türbinin yapacağı salınım hareketinin seçilen malzemeye göre farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Sistemde doğal kauçuk malzeme kullanıldığında çıkan frekans değeri diğer kullanılan malzemelere oranla istenilen sonuca daha yakın çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: kanatsız rüzgar türbini, vortex bladeless, vortex.

Bladeless Wind Turbine Tower Design

Abstract

In this article, we have investigated the problems of the wind turbine with bladeless wind turbines and energy supply and the obtained energy and the feeding of 3-phase loads. The fiberglass material used in the windless turbine is designed to convert wind energy into electric energy with maximum efficiency. In this study, three different materials were selected for the bladeless wind turbine and the effect of the system on natural frequency and oscillation motion was investigated. Using the SOLIDworks package program with the finite element theorem sub-structure, the blade structure of the system has been designed and the static and frequency analysis results have been obtained. As a result: It has been determined that the oscillation motion of the designed turbine differs according to the selected material. When the natural rubber material is used in the system, the frequency value is closer to the desired result compared to other used materials.

Keywords: Bladeless wind turbine, vortex bladeless, vortex.

1. Giriş

Elektrik enerjisi şüphesiz hayatımızda çok önemli bir yere sahiptir. Buna rağmen günümüzde enerji kaynakları azalmaktadır. Bu nedenle yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim bu kaynaklardan enerji elde etme isteği günden güne daha da artmaktadır. Enerji elde etmenin yanı sıra enerjinin verimli kullanılması, kullanılan enerji kaynaklarının sorunlarının giderilip çevreye zarar vermeden yaygınlaştırılması ve mevcut sistemle birleşik olması da o kadar önemli hale gelmiştir. Özellikle yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi olan rüzgar enerjisi yaygın olarak kullanılan çevre dostu bir enerjidir

Günümüzde enerjinin maliyetinin artması sebebiyle yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi ve önem daha da artmaktadır. Rüzgar enerjisinden yararlanma konusunda son zamanlarda birçok çalışma yapılmış olup halen de yapılan çalışmalar artarak devam etmektedir. Bilgili ve arkadaşları (Bilgili ve ark., 2010) tarafından Türkiye'nin güney, güneybatı ve batı kıyısında bulunan Akhisar, Bababurnu, Belen, Datça, Foça, Gelendost, Gelibolu, Gökçeada ve Söke kısımlarındaki rüzgâr enerjisi potansiyeli istatistiksel olarak analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlarda, ilgili bölgelerin rüzgâr enerjisi potansiyelleri yüksek olduğu ve rüzgâr türbini kurulmasına uygun bölgeler olduğu belirtilmiştir

Akyüz ve arkadaşları (Akyüz ve ark., 2009), elektrik şebekesinden bağımsız Balıkesir iline ait rüzgâr hızı ve güneş radyasyonu verileri kullanarak ticari bir tavuk çiftliğinin enerji ihtiyacını karşılamak için hibrid bir sistemin tekno-ekonomik uygulanabilirliği ve çevresel performansını değerlendirmek için çalışma yapmışlardır.

Rüzgâr enerjisi kullanımı, yeni bir teknoloji olmayıp insanlık tarihinde önemli bir rol oynamıştır. İnsanoğlunun, rüzgârın gücünü keşfedip onun gücünden yararlanmaya başlaması çok eski dönemlere dayanır. İlk kez M.Ö. 2800 yıllarında Mısırlıların kürek mahkûmlarının gücüne ek olarak rüzgâr enerjisini kullandıkları bilinmektedir. Mısırlılar metrelerce uzunluktaki yelkenleri şişirip tonlarca ağırlıktaki gemileri yüzdürmek için rüzgârın gücünden yararlanmışlardır. Hollanda'dan Amerika'ya birçok farklı coğrafyada rüzgâr enerjisi yel değirmenleri vasıtasıyla üretilmekte ve su kuyularından su çekmekte kullanılmıştır. İran ve Afganistan'da ise insanlar tahıl öğütme amaçlı rüzgâr enerjisini kullanmışlar (İlkılıç, 2003).

Türkiye'de genel kullanıma yönelik ilk rüzgar enerjisi kaynaklı elektrik üretimi 1986 yılında Çeşme'de 55 kW nominal güçlü rüzgar türbini ile elde edilmiş ve 1998 yılında bu güç 8.7 MW'a çıkarılmıştır (Bergey, 1997). Rüzgâr enerjisi ile ilgili yapılan çalışmaların sonucundan, Çanakkale Boğazı civarı, Bozcaada, Gökçeada, Sinop, İnebolu, Bozkurt, Samsun, Bandırma, Balıkesir, Çorlu, Edremit, Ayvalık, Dikili, Çeşme, Bodrum, Bergama, Antakya, Anamur, Silifke, Mardin, Malatya,

Erzurum, Seydişehir, Karaman ve Afyon yörelerinin rüzgâr enerjisinden yararlanılabilir alanlar olduğu tespit edilmiştir.

Dünyada; rüzgâr enerjisinden elektrik üreten ilk türbin, Paul la Cour tarafından Danimarka'da tasarlanmıştır. Ancak elektrik birim fiyatı yüksek olduğundan 55 kW kapasiteli türbinler yapılmıştır. Daha sonraları elektrik birim fiyatlarında önemli ölçüde azalmalar olmuştur (Danish Wind History, 1999).

Rüzgar enerjisi sadece karada değil denizlerde de büyük zenginlik gösterir. Örneğin denizlerde deniz üstü (Offshore - Alarga) rüzgar santralleri kurulmasına başlanmıştır. Avrupa'da şu anda 12MW'lı offshore santrali çalışır durumdadır. Ve Avrupa bu kurulu gücünü 180MW'a çıkarmayı planlamaktadır. 2030 yılında ise Avrupa da rüzgar enerjisi kurulu gücünün %25'ini Offshore RT'lerinin oluşturacağı beklenmektedir (Tusiad, 1998).

Tüm bu çalışmaların dışında Vortex Bladeless İspanyol bir kuruluşu olup yeni bir rüzgar türbini kavramı geliştirmektedir. Vorteks ya da vortisite rüzgar türbini denilen bıçaklar kullanıp Vorteks dizaynı, konvansiyonel jeneratörlerdeki mevcut sorunların çoğunu ve rüzgar enerjisinin yeni bir paradigmasını temsil eder. Bu morfolojik olarak basittir ve tek bir yapısal bileşenden oluşmaktadır (Suriol ve Yanez, 2015).

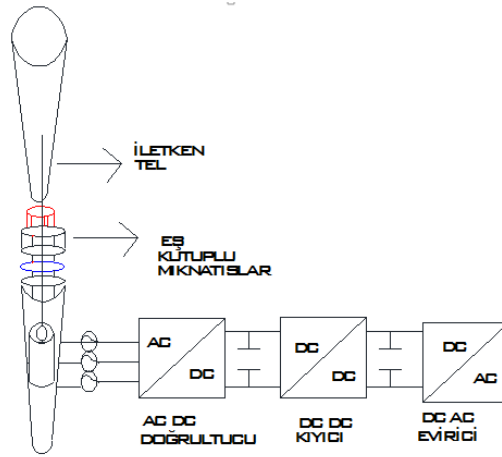
Vortex bladeless in geliştirilebilmesi için birçok çalışma yapılmıştır. Alya kodu simülasyonu geliştirilmiş ve elde edilen sonuçlar tatmin edici bir şekilde deneysel verilerle uyumaktadır (SHAPE Project Vortex Bladeless, 2016).

Küresel ısınma ve iklim değişikliği ile mücadele açısından yenilenebilir rüzgâr enerji sistemlerinin kullanımı büyük önem arz etmektedir. Özellikle şebeke bağlantısı olmayan kırsal bölgelerdeki küçük yerleşim alanları ve tarımsal üretim sistemleri için rüzgâr enerjisi dikkate alınması gereken önemli enerji kaynaklarından biridir.

Enerji gereksinimini karşılamak üzere çeşitli rüzgar türbinleri kullanılmıştır. İnsanların rüzgar enerjisinden faydalanma çalışmaları çok önceden başlamış ve günümüze kadar bir gelişme içerisinde olmuştur. Çok çeşitli şekillerde yararlandığımız rüzgar enerjisinden verimli bir enerji elde etmek için kurulacak Rüzgar Türbinleri'nin seçimi çok önemlidir. Her bir rüzgar türbini de farklı özelliklere ve kullanım alanlarına sahiptir.

Günümüzde farklı kanat yapısına sahip rüzgar türbinleri vardır. Bunlar tek kanatlı çift kanatlı üç kanatlı ve çok kanatlı rüzgar türbinleridir ve bunlarında kendi içlerinde avantaj ve dezavantajları vardır.

Bu çalışmada kanatsız rüzgar türbininden enerji elde edilmesinde kanat yapısının önemi ve kullanılan malzemeye göre nasıl değişiklik gösterdiği anlatılmıştır. Şekil 1'de üzerinde çalışılan sistemin yapısı görülmektedir. Burada direğin sallanmasıyla elde edilen frekans mıknatıslar tarafından güçlendirilip daha sonra şarj dinamosu vasıtasıyla elektrik enerjisine çevrilmiştir.



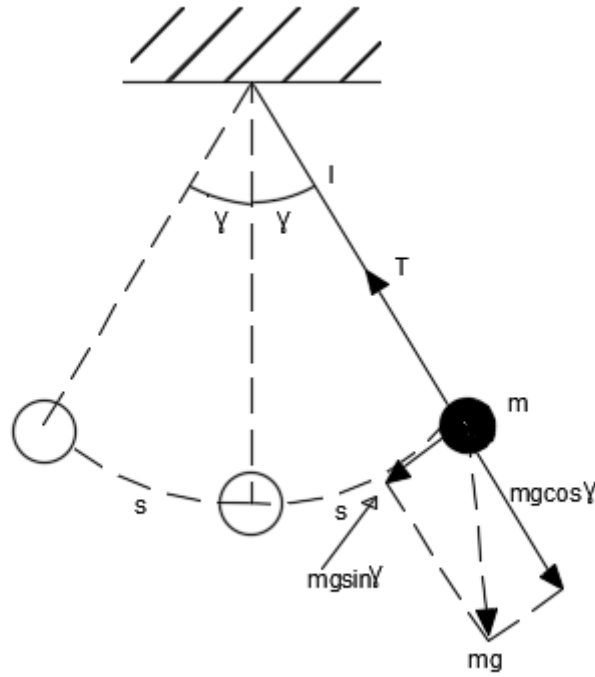
Şekil 1. Kanatsız rüzgar türbini dizaynı

2. Materyal ve Metot

Simulasyonu yapılan sistem şekil-1 de görüldüğü gibidir. Sistem üst kısmından aşağıya doğru daralan silindirik koni şeklinde dizayn edilmiştir. Bunun nedeni rüzgarın avantajlı bir şekilde aşağıya doğru yönlendirilmesini sağlayıp huni etkisi yaratmaktır. Aşağı doğru yönelen rüzgar iç yüzeylerde dönecek şekilde doğrusal bir bileşeni korur. İç yüzeyindeki sistem spiral olarak düzenlenmiştir. Böylelikle girdap oluşmasına yardımcı olmaktadır. Girdapın üst kısımdan aşağıya doğru sürekli olabilmesi için Arşimet vidası sistemin önemli bir kısmı boyunca kurulmuştur. Sistemin tüm katı eleman ve yapı olarak salınım çeşitli modu vardır

2.1. Kanatsız Rüzgar Türbini Eşdeğer Devre

Şekil 2 de gösterilen eşdeğer devre önerilen kanatsız rüzgar türbininde kullanılan kuleyi modellemek için kullanılır. Bu model aşağıdakilerden oluşur: F_g geri tepme kuvveti [N] m sarkacın kütlesi (m) s (rad/sn) yer değiştirmeyi göstermektedir



Şekil 2. Kanatsız rüzgar türbini eşdeğer devresi

Solidworks ortamında gerçekleştirilen kanatsız rüzgar türbini modeli şekil 2 ye dayanmaktadır ve burada kullanılan formüller (1) de ve (2) de gösterildiği gibidir

$$w_1 = \frac{F_g}{m \cdot s} \quad (1)$$

Burada; $w_1 = \text{doğal frekans (rad/sn)}$ $F_g = \text{Geri tepme kuvveti [N]}$ $m = \text{sarkaç kütlesi (kg)}$
 $s = \text{yer değiştirme (m)}$ $\alpha = \text{Açı (rad/sn)}$ 'dır.

1 nolu denklemde verilen rüzgar türbini salınım frekansı sisteme gelen rüzgarın hızına ve kulenin yapıldığı fiberglas malzemeye bağlıdır. Referans başlangıç taban modeli olarak şekil 2 ve denklem 1 kullanılarak değişen rüzgar hızı ve kuleye etkisi Solidworks de simülasyonu yapılarak gösterilmiştir. ($g=9,8, l=0,5$)

$$T_c = mgl \sin \alpha = I \alpha \quad (2)$$

$$I s^2 \theta(s) - s a(0) - a(0) + mgl \theta(s) = 0 \quad (3)$$

$$a(0) = 0 \quad (4)$$

$$\theta(s) = \frac{s a(0)}{I s^2 + mgl} \quad (5)$$

$$a(s) = a(0) \cos\left(\sqrt{\frac{g}{l}}t\right) = 0.5 \cos\left(\sqrt{\frac{g}{l}}t\right) = \quad (6)$$

(2)

m=sarkaç kütlesi (kg) g=yer çekimi l=kulenin boyu(m) a=açı (rad/sn) a(0) Başlangıç açısal hız (w=açı/sn)

2.2. Mıknatıs Eşdeğer Devre

Mıknatısların eş kutuplu olmasından dolayı sistemde birbirini iterler . Kullanılan mıknatıslar çok güçlü mıknatıslar olduğundan kulenin salınım frekansını artırırılar.Modelin matematiksel formülleri aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$\oint E \cdot d \cdot A = \frac{qiç}{\epsilon_0} \quad (7)$$

$$qiç = \lambda \cdot L \quad (8)$$

$$E = (2\pi r L) = \frac{\lambda \cdot L}{\epsilon_0} \quad (9)$$

$$E = \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\lambda}{r} \quad (10)$$

$$E = 2k \cdot \frac{\lambda}{r} \quad (11)$$

$$q dıış = 3\lambda \cdot L \quad (12)$$

$$w2 = \frac{q \cdot B}{m \cdot c} \quad (13)$$

w2=Mıknatısın doğal frekansı, q=manyetik alan yükü, B=mıknatısın manyetik akısı, m=mıknatısın kütlesi, c=ışık hızı

2.3. Kullanılan Malzemeler

Sistemde kullanılacak en uygun kanat yapısı için farklı malzemeler üzerinde çalışmalar yapılarak sisteme en uygun ,en hafif, daha fazla girdap akımı oluşturabilecek malzeme seçimi yapılabilmesi hedeflenmiştir. Bunun için kullanılan ilk malzeme doğal kauçuk ikinci malzeme ve alaşım çelik malzeme ve üçüncü kullanılan malzeme titanyum alaşım malzemedir.Kullanılan üç farklı malzeme ve sonuçları karşılaştırılmıştır.

3. Benzetim çalışmaları

Kanatsız rüzgar türbini sisteminin solidworks paket programında çizimi yapılmıştır ve sonlu elmanlar analizi ile doğal frekans hesabı yapılmıştır.

Tasarım süresince 3 farklı malzeme kullanılarak tasarlanmış kanat yapıları incelenmiştir. İlk kanat tasarımında doğal kauçuk malzeme kullanılmıştır ve frekans değerleri tablo 1 de gösterilmiştir. Sonuçlara bakıldığında 5 farklı modda belirlenen frekans değerlerinin şebeke frekansına daha yakın olduğu ve doğal kauçuk malzemenin hafif olmasından dolayı daha kolay salınım yaptığı görülmüştür

İkinci kanat tasarımında alaşım çelik malzeme kullanılmış ve frekans değerleri tablo 2 de gösterilmiştir. Sonuçlara bakıldığında 5 farklı modda belirlenen frekans değerlerinin istenen değerden daha uzak olduğu görülmüştür. Ayrıca malzemenin özelliğine baktığımızda elastiklik modülü doğal kauçuğa göre daha düşüktür esnek olmaması, frekans değerinin istenildiği gibi çıkmaması salınımdan istenilen değerin alınmasını engelleyecektir.

Üçüncü kanat tasarımında itanyum alaşım malzeme kullanılmış ve frekans değerleri tablo 3 de gösterilmiştir. Sonuçlara bakıldığında 5 farklı modda belirlenen frekans değerlerinin istenen değerden daha düşük olduğu görülmüştür. Malzemenin özelliklerine bakıldığında istenilen değerlerde olmadığı anlaşılmıştır

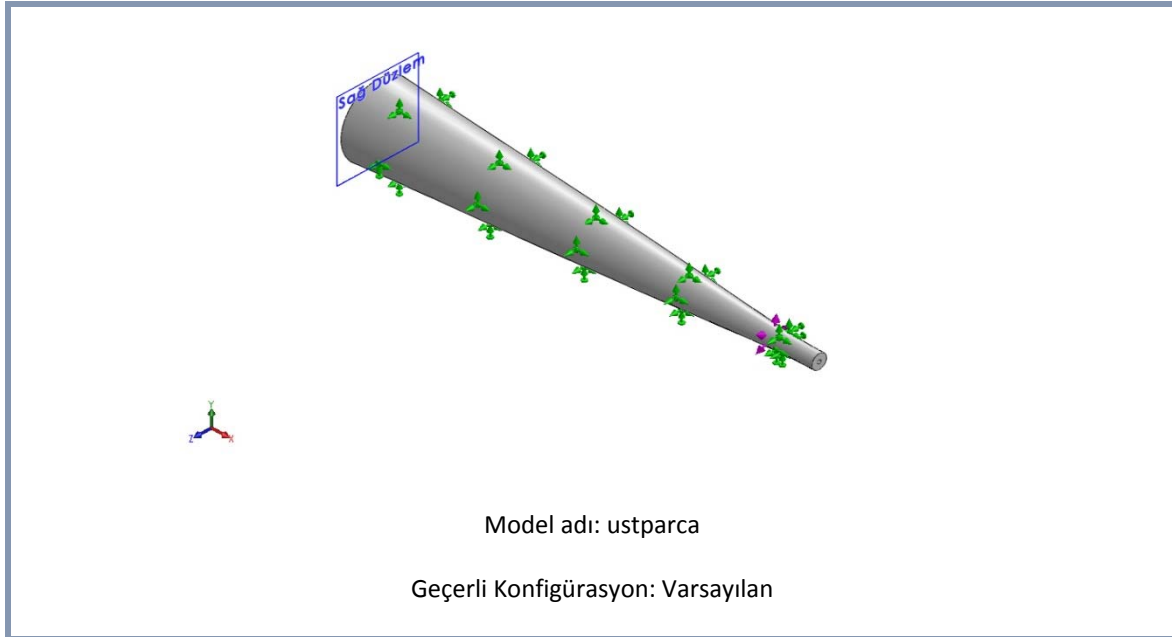
Sonuç olarak doğal kauçuk ile tasarlanan kanatsız rüzgar türbini diğerlerine oranla hem daha fazla salınım yapabilme hem de sisteme montajı açısından en uygun malzeme olarak karşımıza çıkmış

4. Sonuçlar ve Öneriler

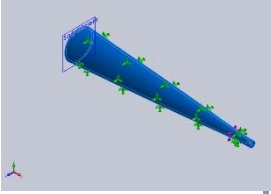
Doğal Kauçuk Malzeme Sonuçları

Deneyi ilk yapılan malzeme Doğal kauçuk fiberglas bir malzemedir. Oldukça dayanıklıdır, düşük deformasyona sahiptir, dinamik özellikleri iyidir, aşınmaya karşı dayanıklıdır, kolayca işlenebilir, çok yüksek elastikiyete sahiptir bu sebeplerden dolayı kullanılabilirliği yüksektir. Bu deneyde malzeme katı gövdeli olarak düşünülmüş belirli ağırlık ve kütle ve hacimde saniyedeki frekans değeri ölçülmüştür ve elastikiyet deneyi yapılmıştır.

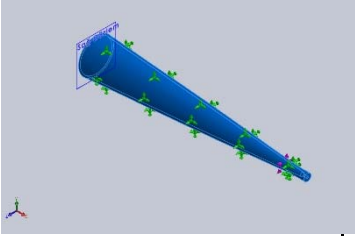
Model Bilgisi



Katı Gövdeler

Belge Adı ve Referansı	Parça Özelliği	Hacimsel Özellikler	
Kes-Ekstrüzyon1 	Katı Gövde	Kütle:0.455037 kg Hacim:0.000473996 m ³ Yoğunluk:960 kg/m ³ Ağırlık:4.45936 N	

Malzeme Özellikleri

Model Referansı	Özellikler	Bileşenler
	Ad: Doğal Kauçuk	SolidBody 1(Kes- Ekstrüzyon1)(ustparca)
	Model tipi: İzotropik Doğrusal Elastik Analizi	
	Varsayılan hata kriteri: Bilinmeyen	
	Gerilme mukavemeti: 2e+007 N/m²	
	Kütle yoğunluğu: 960 kg/m³	
	Elastik modül: 10000 N/m²	
	Poisson oranı: 0.45	
Eğri Verisi:N/A		

Mod Listesi

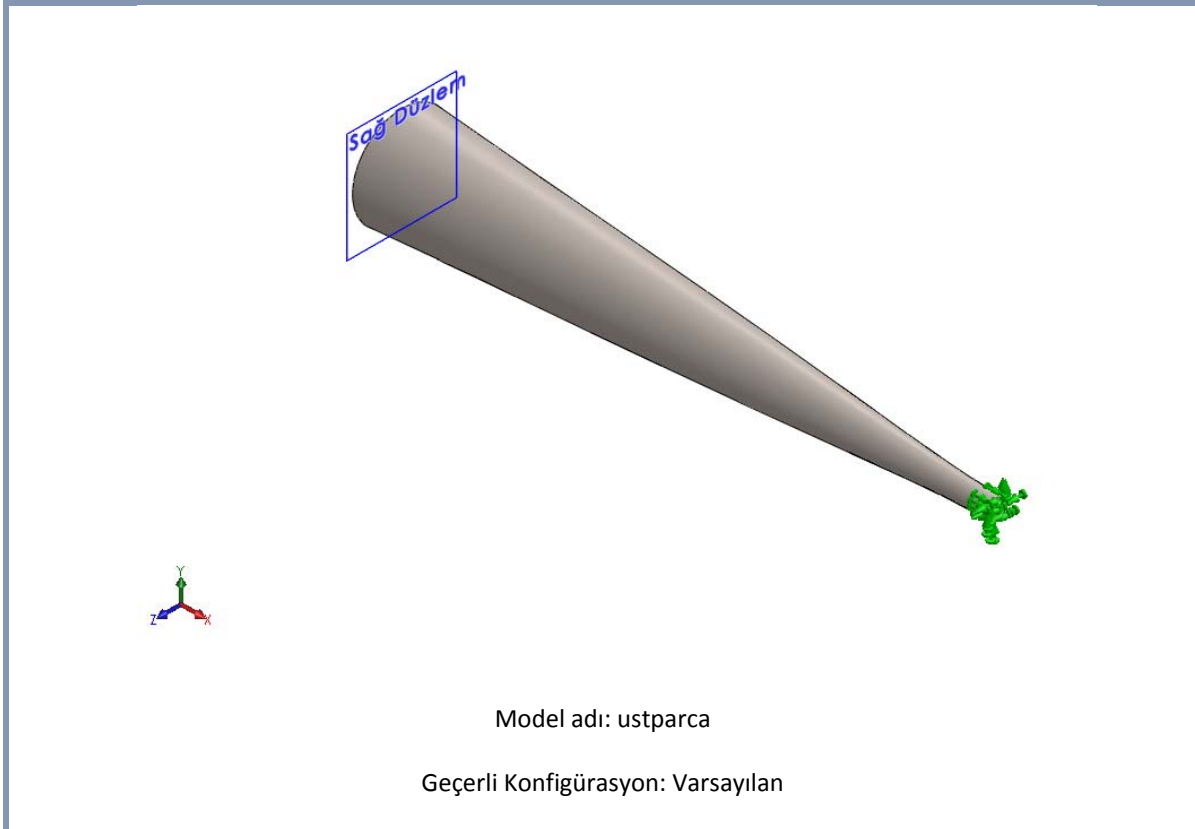
Tablo 1. Doğal Kauçuk Malzeme frekans değerleri

Frekans Numarası	Rad/sec	Hertz	Saniye
1	499.96	79.572	0.012567
2	602.72	95.926	0.010425
3	603.91	96.116	0.010404
4	604.43	96.198	0.010395
5	605.73	96.405	0.010373

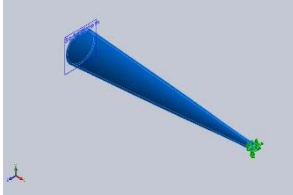
Alaşım Çelik Malzeme Sonuçları

Deneyde ikinci kullanılan malzeme Alaşım çelik malzemedir. Bu malzeme kimyasal bileşime uygundur kolaylıkla şekillendirilebilir. Hafiftirler ve ekonomik maliyetleri de düşüktür.

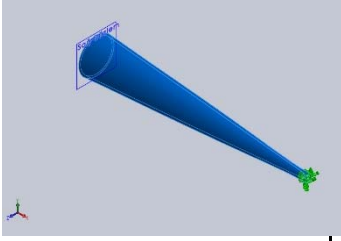
Model Bilgisi



Katı Gövdeler

Belge Adı ve Referansı	Şöyle Davran	Hacimsel Özellikler	
Kes-Ekstrüzyon1 	Katı Gövde	Kütle:3.64977 kg Hacim:0.000473996 m ³ Yoğunluk:7700 kg/m ³ Ağırlık:35.7678 N	

Malzeme Özellikleri

Model Referansı	Özellikler	Bileşenler
	Ad: Alaşım Çelik	SolidBody 1(Kes- Ekstrüzyon1)(ustparca)
	Model tipi: İzotropik Doğrusal Elastik Analizi	
	Varsayılan hata kriteri: Maks. von Mises Gerilimi	
	Akma mukavemeti: 6.20422e+008 N/m²	
	Gerilme mukavemeti: 7.23826e+008 N/m²	
	Kütle yoğunluğu: 7700 kg/m³	
	Elastik modül: 2.1e+011 N/m²	
	Poisson oranı: 0.28	
	Termal genleşme katsayısı: 1.3e-005 /Kelvin	
	Eğri Verisi:N/A	

Mod Listesi

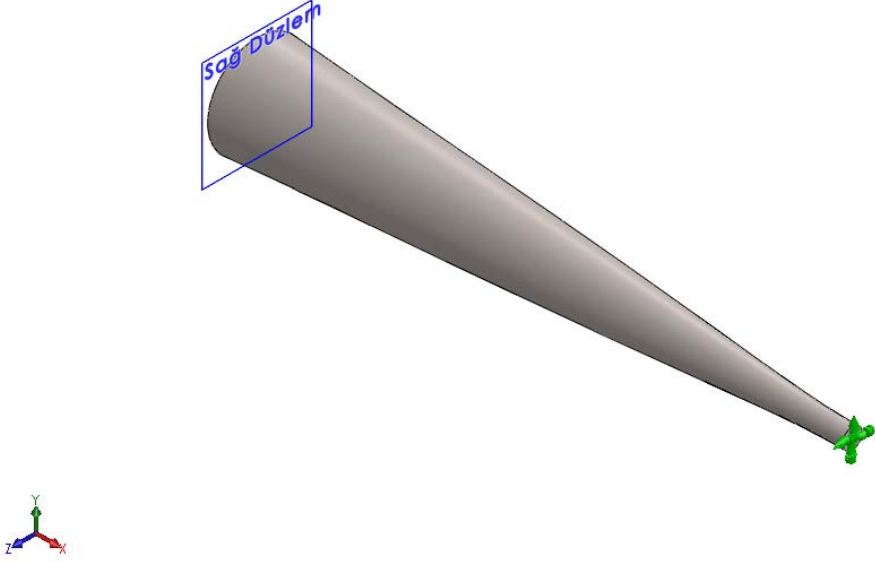
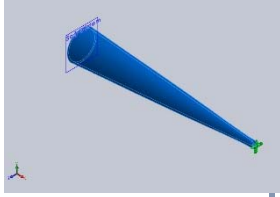
Tablo 2 Alaşım Çelik Malzeme frekans değerleri

Frekans Numarası	Rad/sec	Hertz	Saniye
1	189.01	30.082	0.033242
2	189.26	30.121	0.033199
3	1760.6	280.21	0.0035687
4	3330.4	530.05	0.0018866
5	3333.4	530.52	0.0018849

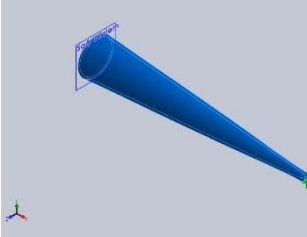
Titanyum Alaşım Malzeme Sonuçları

Deneyde üçüncü kullanılan malzeme Titanyum Alaşım malzemedir. Alaşımları ısı mukavemetleri ve hafifliklerinin yanı sıra korozyona karşı dayanıklılıklarıyla da bilinmektedirler

Model Bilgisi

 <p>Model adı: ustparca Geçerli Konfigürasyon: Varsayılan</p>			
Katı Gövdeler			
Belge Adı ve Referansı	Şöyle Davran	Hacimsel Özellikler	Belge Yolu/Değiştirilme Tarihi
Kes-Ekstrüzyon1 	Katı Gövde	Kütle:2.28466 kg Hacim:0.000473996 m ³ Yoğunluk:4820 kg/m ³ Ağırlık:22.3897 N	D:\13.12.2016-SW Geometry\ustparca.SL DPRT Mar 22 14:48:49 2017

Malzeme Özellikleri

Model Referansı	Özellikler	Bileşenler
	Ad: Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (SS)	SolidBody 1(Kes-Ekstrüzyon1)(ustparca)
	Model tipi: İzotropik Doğrusal Elastik Analizi	
	Varsayılan hata kriteri: Maks. von Mises Gerilimi	
	Akma mukavemeti: 1.03421e+009 N/m²	
	Gerilme mukavemeti: 1.22e+009 N/m²	
	Kütle yoğunluğu: 4820 kg/m³	
	Elastik modül: 1.04e+011 N/m²	
	Poisson oranı: 0.33	
Termal genleşme katsayısı: 8e-006 /Kelvin		
Eğri Verisi:N/A		

Mod Listesi**Tablo 3** Titanyum alaşım Malzeme frekans değerleri

Frekans Numarası	Rad/sec	Hertz	Saniye
1	66.827	10.636	0.094021
2	67.36	10.721	0.093278
3	990.99	157.72	0.0063403
4	2350.3	374.06	0.0026734
5	2351.8	374.3	0.0026716

Tablo 4. Kullanılan malzeme değerleri

MALZEME	FREKANS DEğERİ[HERTZ]	KÜTLE[KG]	AğIRLIK[N]
DOğAL KAUÇUK	499,96	0.455	4.45
ALAŞIM ÇELİK	189,01	2.,647	35.7678
TİTANYUM ALAŞIM	66.827	2.28	22.387

Sonuç olarak Tablo 4'ten de anlaşılıyor üzere diğer kullanılan malzemelerin saniyedeki frekans değerleri daha küçük iken doğal kauçuk malzeme nin frekans değeri 500 e yakın çıkmıştır. Bu da bize doğal kauçuk malzeme ile tasarlanan kanatın salınımın daha hızlı olacağı böylelikle daha çok girdap oluşturup türbinin daha hızlı hareket etmesini sağlayıp verimi yükseltecektir.

Teşekkür

“Titreşimle çalışan Rüzgar Türbini ve Enerji Elde Edilmesi” FEN-BAP-A-160317-144 isimli ve numaralı projeye desteklerinden dolayı Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Bilgili M., Şahin B., Şişek E. (2010). Türkiye'nin Güney, Güneybatı ve Batı Bölgelerindeki Rüzgâr Enerjisi Potansiyeli, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, 1300-3615.
- Akyüz E., Bayraktar M., Oktay Z. (2009). Hibrid Yenilenebilir Enerji Sistemlerinin Endüstriyel Tavukçuluk Sektörü İçin Ekonomik Açından Değerlendirilmesi: Bir uygulama, BAÜ FBE Dergisi,11(2): 44-54.
- İlkılıç C. (2003). Rüzgâr Enerjisi ve Kullanımı, Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları 4.
- Bergey. B., (1997). “Wind Energy History”. Windpower.com, USA
- Danish Wind History, (1999). *Danish Wind Turbine Manufacturers Association Wind Power*. Danimarka.
- TUSİAD, (1998), 21. yy. *Girerken Türkiye'nin Enerji Stratejisinin Değerlendirilmesi*. TUSİAD-T/98-12/239.
- Yanez David. Suriol David Vortex Bladeless,05/2015
- SHAPE Project Vortex Bladeless: Parallel multi-code coupling for Fluid-Structure Interaction in Wind Energy Generation (2016) Barcelona Supercomputing Center - Centro Nacional de Supercomputación, Spain b Vortex Bladeless S.L., Spain.

Hatay'da Kullanılan Kuyu Sularının İçme Suyu Kalite Parametreleri Bakımından İncelenmesi ve Kemometrik Yöntemlerle Karakterizasyonu

Tuba TEKELİ^{1*}, Yasin YÜCEL², Yener TEKELİ³

¹İskenderun Teknik Üniversitesi, İskenderun Meslek Yüksek Okulu, İskenderun Hatay

²Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Antakya Hatay

³Adıyaman Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Adıyaman

Geliş Tarihi: 17.06.2018

Kabul Tarihi: 31.12.2018

***Sorumlu Yazar:** tuba.unes@iste.edu.tr

Öz

Yeraltı suları genellikle kuyu sularıdır. Yer üstü suları ise nehir, dere, çay, göl ve baraj sularıdır. Dünya su kaynaklarının yaklaşık % 97,2 si tuzlu sudur. Türkiye su kaynakları bakımından önemli ülkelerden biridir. Ülkemizde 98 milyar m³'ü yerüstü ve 12 milyar m³'ü yeraltı suyu olmak üzere 110 milyar m³'lük toplam su kaynağı bulunmaktadır. Su ihtiyacının giderek arttığı ülkemizde yeraltı suyunun kirliliğinin kontrolü ve önlenmesi çalışmaları önem kazanmaktadır. Bu çalışmada, Antakya bölgesinde içme ve kullanma suyu olarak tüketilen kuyu sularından örnekler alınarak İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelikte belirtilen içme suyu kalite parametreleri bakımından analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçların Türk Standartlar Enstitüsü (TS 266) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen içme suyu kalite standartları kriterlerine uygunluğu araştırılmıştır. Bölgedeki çevresel kirliliğin Antakya bölgesinde kullanılan kuyu sularına etkileri belirlenmiştir. Bunun yanında toplanan kuyu suyu örneklerinin ağır metal içeriğine bağlı olarak temel bileşen analizi ve öbikleme analizi gibi kemometrik tekniklerle kimyasal karakterizasyonu yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yeraltı suları, ağır metal analizi, öbikleme analizi, kemometrik metot.

Investigation of Well Water Resources According To Their Quality Parameters Used in Hatay and Characterization by Chemometric Methods

Abstract

Underground waters are usually well water. Also over ground waters are river, stream, lake and dam water. Approximately 97,2 % of world water resources is saline water. Turkey is one of the important countries in terms of water resources. In our country, 98 billion m³ of over ground waters and 12 billion m³ of underground water surface, including water supply has a total of 110 billion m³. Increasing need for water pollution control and prevention of groundwater studies in our country is important. In this study, well waters which are consumed as drinking water in Antakya analyzed according to drinking water quality parameters specified in the Regulation on Water Intended for Human Consumption. Results investigated according to eligibility criteria for drinking water quality standards obtained by the Institute of Turkish Standards (TS 266) and the World Health Organization (WHO). The effect of environmental pollution in the region on the well waters used in the region of Antakya determined. Along with this, according to the heavy metal ingredience of the gathered well water samples, the chemical characterization was done by chemometric methods like principal component analysis and cluster analysis.

Keywords : Underground waters, heavy metal analysis, cluster analysis, chemometric method.

1. Giriş

Yaşadığımız dünyada su hem doğal hayatın hem de insan hayatının varlığını sürdürebilmesi için gerekli olan temel ihtiyaçlardan biridir. Sınırlı doğal kaynaklar içinde yer alan su, bir ülkenin zenginliği, medeniyetlerin gelişmesi ve gelecek kuşaklara aktarılacak en değerli hazine durumundadır. Bir insanın sadece biyolojik ihtiyaçları için günde 2 litre suya ihtiyacı vardır. Temizlik, yemek, ısınma gibi günlük ihtiyaçlar ve giyinme barınma gibi endüstriyel ihtiyaçlarda düşünülürse günlük ihtiyacımız olan su miktarı daha da artar. Yeryüzündeki su kaynaklarının yaklaşık olarak % 99,4 ($1,4 \cdot 10^9 \text{ km}^3$)'lük bölümü yerüstü, % 0,6'sı yeraltı suyudur. Dünya su kaynakları bakımından incelenirse, toplam su kaynaklarının yaklaşık % 97,2'si tuzlu su olarak okyanuslarda bulunur. Karalar toplam suyun % 2,8'ini, buzullar ise % 2,1 ini bulundurmaktadır. 4000 metre derinliğe kadarki yer altı suları % 0,61'i dir. Zemin nemi % 0,0005; göllerdeki tatlı su % 0,009; nehirler % 0,0001 ve tuzlu göller ise % 0,008'idir. Toprak alanların suyunun % 75'inden fazlası tuzlu sudur veya buzullarda saklıdır. Tatlı su olarak insanların kullanabileceği sular dünyanın su kapasitesinin sadece küçük bir yüzdesidir. Dünya da içme-kullanma, sulama ve endüstriyel amaçlarla gereksinim duyulan suyun, % 0,3'ü göller ve % 0,003'ü akarsularda olmak üzere, çok az bir bölümü yerüstü su kaynaklarında bulunmaktadır. Buna karşılık, % 22 ($9 \cdot 10^6 \text{ km}^3$) gibi çok önemli bir oranla yeraltı suyu olarak tüketilebilecek durumdadır (Fetter,1994; Bear ve Cheng, 1999). Yeraltı suyunun ülkemizde ve dünyada artan su ihtiyacının karşılanmasında, giderek daha fazla kullanılması nedeniyle potansiyel bir kirlenme durumu söz konusudur. Kirlenilen su kaynağının temizlenmesinin, korunmasından daha güç ve pahalı olduğu bilinen bir gerçektir. Bu nedenle, yeraltı suyunun kirliliğinin kontrolü ve önlenmesi çalışmalarının yapılması gerekmektedir (Tombul ve Bilgin, 1998). Günümüz teknolojik ve ekonomik koşulları çerçevesinde çeşitli amaçlara yönelik tüketilebilecek yüzey suyu potansiyeli, ülke içindeki akarsulardan 95 milyar m^3 su ve komşu ülkelerden ülkemize gelen 3 milyar m^3 suyla toplam 98 milyar m^3 'ü bulmaktadır. Yapılan teknik hesaplara göre, çeşitli şekillerde yerüstüne çıkarılabilen su miktarı 14 milyar m^3 civarındadır. Çalışmalar ve etütler, günümüz şartlarında yurdumuzun tüketilebilir yüzey ve yeraltı suyu potansiyelinin yılda ortalama 112 milyar m^3 olduğunu göstermektedir (Burak ve ark., 1997:6). Bugünkü koşullarda 95 milyar m^3 yüzey suyu potansiyelimizin ancak 27,5 milyar m^3 'ünden (%29) yararlanılabilmektedir. Yararlanılan su potansiyelinin 20,9 milyar m^3 'ü (%76) sulamada, 3,85 milyar m^3 'ü (%14) belediyeler tarafından içme suyu olarak, 2,75 milyar m^3 'ü (%10) de sanayide kullanılmaktadır (Burak ve ark., 1997:1).

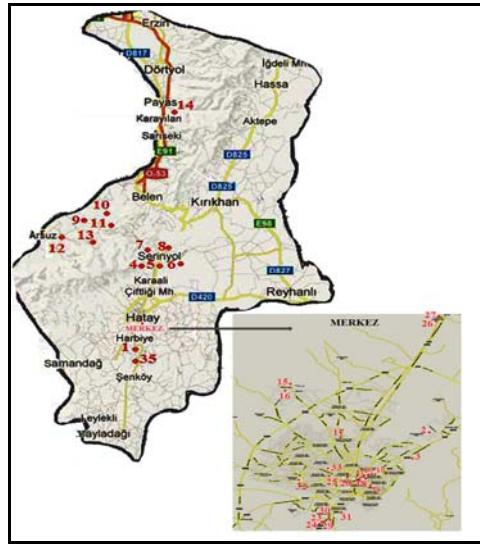
Bu çalışmada Antakya bölgesinde içme ve kullanma suyu olarak tüketilen kuyu sularından örnekler alınarak İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelikte belirtilen içme suyu kalite parametreleri bakımından analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçların Türk Standartlar Enstitüsü (TS

266), Dünya Sağlık Örgütü (WHO), ABD ve Hollanda İçme Suyu Standartları tarafından belirlenen içme suyu kalite standartları kriterlerine uygunluğu araştırılmış, bölgedeki çevresel kirliliğin Antakya bölgesinde kullanılan kuyu sularına etkileri belirlenmiştir. Daha sonra Hatay Antakya'da içme ve kullanma suyu olarak tüketilen kuyu sularının kemometrik teknikler kullanılarak karakterize edilmiş ve kaynak orijinlerinin belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Su Örneklerinin Toplanması

Su örnekleri 2012 yılının Mayıs ayından, 2012 yılının Haziran ayının sonuna kadar Antakya ve İskenderun ilçesindeki kuyu sularından temin edilmiştir. Toplanan su numunelerinin alındığı yerler Şekil 2.1 ve Tablo 2.1'de belirtilmiştir. Arazide analiz edilmesi gereken parametreler analiz edilerek kayıt altına alınmıştır. Polietilen olan numune kaplarının üzerine suyun alındığı yerleşim yerinin adresi kaydedilip numara verilerek analiz edilmek üzere laboratuvara getirilmiştir. Araştırmada toplanan su örnekleri +4°C'de muhafaza edilerek laboratuvara getirildikten hemen sonra analizlere başlanmıştır.



Şekil 2.1. Hatay merkez ve genelinde numune toplanan noktalar.

Tablo 2.1. Numunelerin alındığı bölgeler.

Numune no	Numunenin Alındığı Yer	Numunenin Alındığı Tarih	Numune no	Numunenin Alındığı Yer	Numunenin Alındığı Tarih
1	ANTAKYA-Harbiye	Mayıs 2012	18	ANTAKYA-Merkez	Mayıs 2012
2	ANTAKYA-Merkez	Mayıs 2012	19	ANTAKYA-Merkez	Mayıs 2012
3	ANTAKYA-Merkez	Mayıs 2012	20	ANTAKYA-Merkez	Mayıs 2012
4	ANTAKYA-Serinyol	Mayıs 2012	21	ANTAKYA-Merkez	Haziran 2012
5	ANTAKYA-Serinyol	Mayıs 2012	23	ANTAKYA-Merkez	Haziran 2012
6	ANTAKYA-Serinyol	Mayıs 2012	24	ANTAKYA-Merkez	Haziran 2012
7	ANTAKYA-Serinyol	Mayıs 2012	25	ANTAKYA-Merkez	Haziran 2012
8	ANTAKYA-Serinyol	Mayıs 2012	26	ANTAKYA-Karaali Beldesi	Haziran 2012
9	HATAY -İskenderun	Mayıs 2012	27	ANTAKYA-Karaali Beldesi	Haziran 2012
10	HATAY -İskenderun	Mayıs 2012	28	ANTAKYA-Merkez	Haziran 2012
11	HATAY -İskenderun	Mayıs 2012	29	ANTAKYA-Merkez	Haziran 2012
12	HATAY -İskenderun	Mayıs 2012	30	ANTAKYA-Merkez	Haziran 2012
13	HATAY -İskenderun	Mayıs 2012	31	ANTAKYA-Merkez	Haziran 2012
14	HATAY -İskenderun	Mayıs 2012	32	ANTAKYA-Merkez	Haziran 2012
15	HATAY -İskenderun Karayılan Beldesi	Mayıs 2012	33	ANTAKYA-Merkez	Haziran 2012
16	ANTAKYA-Ekinci Beldesi	Mayıs 2012	34	ANTAKYA-Merkez	Haziran 2012
17	ANTAKYA-Merkez	Mayıs 2012	35	ANTAKYA-Merkez	Haziran 2012

2.2. Su Örneklerinin Sertlik ve Ağır Metal Analizi

2.2.1. Sertlik analizi

Kalsiyum Sertliği: 100 mL su numunesi alınıp 2-4 ml 1 M NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Mg^{2+} iyonunu hidroksit halinde çöktürmek ve ortamın pH'sını 11 civarında tutmak için 0,1 g müreksid indikatörü (sadece Ca^{2+} iyonları ile renk verir) ilave edildikten sonra 0,01 M EDTA ile renk pembeden menekşeye dönene kadar titre edilmiştir.

Magnezyum Sertliği: Toplam sertlik için harcanan EDTA'nın hacminden Kalsiyum sertliği için harcanan EDTA'nın hacmi çıkartılıp EDTA'nın normalitesi ile çarpılmıştır.

2.2.2. Ağır Metal Tayini

Mn, Ni, Co, Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb ve Zn olmak üzere 10 element için yüksek saflıktaki standartlar ile farklı konsantrasyonlardaki stok çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon eğrileri ICP-OES'de okunmak suretiyle hazırlandı.

2.2.3. Su Örneklerinin Kemometrik Analizleri

Hatay merkezden toplanan 35 su örneği kemometrik metotlarla karakterize edilmiştir. Örneklerin eser element ve ağır metal içeriklerine göre karakterize edilmesinde temel bileşen analizi, öbekleme analizi ve korelasyon analizi kullanılmıştır. Temel bileşen analizi ve korelasyon analizi Excel programı ile yapılmıştır. Öbekleme analizinde ise Statistica 8.0 programı kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Antakya ve İskenderun bölgesinden toplam 35 su numunesi toplanarak, 3 tekrarlı olmak üzere, fiziksel, kimyasal ve eser element analizleri yapılmıştır. Ayrıca yapılan temel bileşen ve öbekleme analizleri ile eser element içeriklerine göre su örnekleri karakterize edilmiştir. Bunun yanında çalışma sonucunda tespit edilen değerler, Türk Standartlar Enstitüsü (TS 266) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen içme suyu kalite standartları ile karşılaştırılmıştır.

Su numunelerinde pH, toplam sertlik, kalsiyum sertliği ve magnezyum sertliği değerleri de Tablo 3.1.de verilmiştir.

Tablo 3.1. su numunelerinin pH ve sertlik analiz sonuçları.

Örnek No.	pH	Toplam sertlik (mg/L)	Kalsiyum sertliği (mg/L)	Magnezyum sertliği (mg/L)
1	7,40±0,61	184±2	20±0,0	164±0
2	7,33±0,26	248±2	11±0,0	237±1
3	7,30±0,30	224±2	21±0,0	203±1
4	7,98±0,26	200±2	4±0,0	196±1
5	7,90±0,36	232±2	15±1,0	217±1
6	7,90±0,26	160±2	6±1,0	144±2
7	7,82±0,26	212±3	8±0,8	204±2
8	7,70±0,62	280±3	8±1,0	252±2
9	6,43±0,26	316±2	14±1,7	302±2
10	6,43±0,30	232±2	13±1,0	219±2
11	6,41±0,30	312±2	16±1,7	296±2
12	6,39±0,26	280±2	7±1,0	252±2
13	6,41±0,36	212±2	13±0,9	199±0
14	6,65±0,30	156±2	21±0,9	135±2
15	8,61±0,30	204±2	11±1,0	193±2
16	7,09±0,30	260±2	12±1,7	248±2
17	7,84±0,26	256±2	12±1,0	244±3
18	7,53±0,30	260±3	37±1,0	223±2
19	7,96±0,27	256±2	59±1,7	197±2
20	7,44±0,30	308±2	97±1,0	211±2
21	7,52±0,30	300±2	105±1,0	195±2
22	7,42±0,30	296±2	95±1,0	201±2
23	7,05±0,30	392±2	110±2,6	282±2
24	7,23±0,70	428±2	313±1,0	115±2
25	7,24±0,60	245±2	26±1,0	219±2
26	6,85±0,30	298±2	31±1,0	267±2
27	7,23±0,30	280±4	19±1,0	261±2
28	6,96±0,52	245±2	24±1,0	221±3
29	7,25±0,30	316±4	36±1,0	280±2
30	7,16±0,30	380±2	59±1,0	321±2
31	7,33±0,30	240±3	28±1,0	212±2
32	7,41±0,27	280±2	29±1,0	251±2
33	7,18±0,30	320±2	45±1,0	275±2
34	7,26±0,36	216±2	37±1,0	179±2
35	7,72±0,30	272±3	23±1,0	249±2
Ortalama	7,30	266	39,6	224
Ortanca	7,30	260	21,0	219
Std sapma	0,52	60,3	55,7	46,8
Minimum	6,39	156	4,0	115
Maksimum	8,61	428	313,0	321

Ağır metal analizi için metodun geçerliliği; sertifikalı referans malzeme (CRM) kullanılarak yapılan geri kazanım çalışması ile sağlanmıştır. Standart madde ile beraber su numuneleri aynı ölçüm dizini içinde ICP OES ile analiz edilmiştir. Kuyu suyu numunelerinin Mn, Ni, Co, Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb ve Zn elementlerinden oluşan ağır metal analiz sonuçları ise Tablo 3.2.. de tüm numunelerin ağır metal analiz sonuçlarının istatistiksel değerleri ise Tablo 3.3. de verilmiştir.

Tablo 3. 2. Kuyu suyu numunelerinin ağır metal analiz sonuçları, (mg/L), (n=3)

Örn. No.	Mn	Ni	Co	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn
1	0,0007±0,0001	0,0050±0,0006	0,0047±0,0006	0,0066±0,0014	0,0011±0,0002	0,0068±0,0005	0,0058±0,0007	0,0016±0,0002	0,0152±0,0024	0,0017±0,0004
2	0,0005±0,0001	0,0058±0,0009	0,0040±0,0007	0,0080±0,0002	0,0009±0,0002	0,0183±0,000	0,0058±0,0004	0,0016±0,0001	0,0185±0,0013	0,0015±0,0001
3	0,0009±0,0002	0,0113±0,0018	0,0046±0,0005	0,0060±0,0003	0,0011±0,0003	0,0048±0,000	0,0071±0,0014	0,0016±0,0003	0,0162±0,0018	0,0176±0,0036
4	0,0007±0,0001	0,0067±0,0003	0,0046±0,0009	0,0071±0,0002	0,0013±0,0003	0,0215±0,000	0,0053±0,0013	0,0013±0,0005	0,0133±0,0067	0,0049±0,0015
5	0,0006±0,0001	0,0054±0,0003	0,0055±0,0002	0,0054±0,0005	0,0009±0,0002	0,0312±0,000	0,0050±0,0008	0,0012±0,0002	0,0129±0,0010	0,0033±0,0003
6	0,0005±0,0001	0,0045±0,0010	0,0039±0,0004	0,0057±0,0014	0,0009±0,0001	0,0187±0,000	0,0072±0,0010	0,0015±0,0003	0,0166±0,0027	0,0017±0,0003
7	0,0007±0,0001	0,0064±0,0002	0,0051±0,0004	0,0068±0,0004	0,0006±0,0001	0,0396±0,000	0,0067±0,0006	0,0069±0,0007	0,0088±0,0008	0,0022±0,0005
8	0,0006±0,0001	0,0054±0,0008	0,0056±0,0013	0,0055±0,0011	0,0014±0,0002	0,0286±0,000	0,0048±0,0005	0,0016±0,0004	0,0146±0,0009	0,0016±0,0004
9	0,0007±0,0001	0,0068±0,0006	0,0045±0,0004	0,0059±0,0011	0,0010±0,0003	0,0165±0,000	0,0065±0,0009	0,0020±0,0003	0,0147±0,0011	0,0092±0,0002
10	0,0007±0,0001	0,0089±0,0015	0,0062±0,0002	0,0054±0,0003	0,0009±0,0001	0,0100±0,000	0,0098±0,0002	0,0013±0,0003	0,0169±0,0046	0,0300±0,0034
11	0,0007±0,0001	0,0063±0,0007	0,0054±0,0005	0,0063±0,0011	0,0008±0,0002	0,0099±0,000	0,0095±0,0006	0,0015±0,0005	0,0125±0,0011	0,0182±0,0038
12	0,0006±0,0001	0,0069±0,0013	0,0049±0,0006	0,0069±0,0010	0,0012±0,0002	0,0099±0,000	0,0074±0,0016	0,0011±0,0001	0,0192±0,0039	0,0037±0,0004
13	0,0007±0,0002	0,0062±0,0004	0,0047±0,0015	0,0062±0,0010	0,0009±0,0001	0,0101±0,000	0,0073±0,0008	0,0010±0,0003	0,0143±0,0052	0,0053±0,0012
14	0,0008±0,0001	0,0051±0,0010	0,0052±0,0005	0,0064±0,0006	0,0006±0,0002	0,0038±0,000	0,0069±0,0007	0,0016±0,0001	0,0169±0,0040	0,0341±0,0041
15	0,0007±0,0001	0,0068±0,0020	0,0046±0,0011	0,0072±0,0004	0,0008±0,0001	0,0178±0,000	0,0076±0,0004	0,0020±0,0001	0,0146±0,0052	0,0119±0,0040
16	0,0007±0,0002	0,0063±0,0005	0,0056±0,0003	0,0047±0,0007	0,0012±0,0004	0,0094±0,000	0,0077±0,0010	0,0013±0,0004	0,0113±0,0025	0,0004±0,0001
17	0,0008±0,0001	0,0059±0,0011	0,0060±0,0005	0,0052±0,0014	0,0013±0,0003	0,0161±0,000	0,0063±0,0014	0,0022±0,0004	0,0155±0,0049	0,0073±0,0006
18	0,0584±0,0042	0,0071±0,0004	0,0053±0,0005	0,0066±0,0007	0,0010±0,0002	0,0004±0,000	0,0055±0,0004	0,0015±0,0004	0,0069±0,0019	0,0024±0,0003
19	0,0037±0,0032	0,0097±0,0007	0,0050±0,0007	0,0071±0,0001	0,0010±0,0002	0,0189±0,000	0,0071±0,0010	0,0015±0,0002	0,0125±0,0019	0,0117±0,0019
20	0,0012±0,0002	0,0083±0,0001	0,0059±0,0004	0,0069±0,0008	0,0011±0,0000	0,0145±0,000	0,0088±0,0012	0,0016±0,0004	0,0173±0,0056	0,0044±0,0018
21	0,0010±0,0001	0,0086±0,0010	0,0060±0,0009	0,0108±0,0010	0,0011±0,0003	0,0143±0,000	0,0073±0,0010	0,0012±0,0002	0,0187±0,0069	0,0035±0,0003
22	0,0008±0,0002	0,0059±0,0034	0,0047±0,0003	0,0041±0,0005	0,0008±0,0004	0,0018±0,000	0,0072±0,0007	0,0016±0,0005	0,0159±0,0021	0,0098±0,0085
23	0,0011±0,0002	0,0106±0,0023	0,0043±0,0005	0,0088±0,0016	0,0012±0,0002	0,0009±0,000	0,0092±0,0005	0,0014±0,0004	0,0122±0,0020	0,0051±0,0008
24	0,0018±0	0,0145±0	0,0078±0	0,0179±0	0,0015±0	0,0031±0	0,0109±0	0,0023±0	0,0258±0	0,0037±0

	,0003	,0055	,0018	,0070	,0003	,000	,0037	,0003	,0030	,0029
25	0,0014±0	0,0088±0	0,0109±0	0,0115±0	0,0013±0	0,0034±0	0,0117±0	0,0020±0	0,0191±0	0,0018±0
	,0003	,0007	,0024	,0020	,0002	,000	,0017	,0007	,0036	,0003
26	0,0011±0	0,0058±0	0,0067±0	0,0065±0	0,0013±0	0,0401±0	0,0087±0	0,0016±0	0,0160±0	0,0550±0
	,0001	,0007	,0008	,0020	,0005	,000	,0004	,0003	,0025	,0122
27	0,0010±0	0,0065±0	0,0057±0	0,0073±0	0,0013±0	0,0035±0	0,0104±0	0,0019±0	0,0156±0	0,0174±0
	,0002	,0001	,0006	,0008	,0003	,000	,0012	,0004	,0028	,0129
28	0,0010±0	0,0065±0	0,0062±0	0,0071±0	0,0016±0	0,0378±0	0,0079±0	0,0013±0	0,0219±0	0,0744±0
	,0002	,0013	,0004	,0007	,0004	,000	,0003	,0001	,0035	,0130
29	0,0010±0	0,0125±0	0,0083±0	0,0069±0	0,0011±0	0,0046±0	0,0106±0	0,0016±0	0,0251±0	0,0184±0
	,0001	,0003	,0006	,0004	,0002	,000	,0017	,0006	,0045	,0084
30	0,0021±0	0,0226±0	0,0077±0	0,0092±0	0,0008±0	0,0177±0	0,0094±0	0,0063±0	0,0144±0	0,0517±0
	,0001	,0006	,0010	,0012	,0003	,000	,0004	,0008	,0017	,0013
31	0,0008±0	0,0105±0	0,0072±0	0,0080±0	0,0013±0	0,0047±0	0,0087±0	0,0020±0	0,0162±0	0,0046±0
	,0002	,0013	,0005	,0006	,0005	,000	,0017	,0005	,0070	,0009
32	0,0009±0	0,0100±0	0,0057±0	0,0066±0	0,0006±0	0,0139±0	0,0094±0	0,0018±0	0,0188±0	0,0011±0
	,0000	,0040	,0008	,0010	,0001	,000	,0012	,0001	,0036	,0002
33	0,0011±0	0,0165±0	0,0083±0	0,0074±0	0,0012±0	0,0041±0	0,0108±0	0,0017±0	0,0246±0	0,0076±0
	,0001	,0006	,0005	,0013	,0001	,000	,0013	,0001	,0038	,0004
34	0,0012±0	0,0101±0	0,0078±0	0,0076±0	0,0013±0	0,0082±0	0,0089±0	0,0019±0	0,0168±0	0,0029±0
	,0001	,0006	,0012	,0006	,0001	,000	,0028	,0002	,0028	,0002
35	0,0075±0	0,0080±0	0,0056±0	0,0081±0	0,0011±0	0,0035±0	0,0078±0	0,0010±0	0,0128±0	0,0005±0
	,0005	,0009	,0020	,0003	,0002	,000	,0001	,0002	,0006	,0001

Tablo 3.3. Kuyu suyu numunelerinde ağır metal analiz sonuçlarının istatistiksel değerleri

Örnekler	Mn	Ni	Co	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn
Ortalama	0,0028	0,0084	0,0058	0,0073	0,0011	0,0134	0,0079	0,0019	0,0161	0,0123
Ortanca	0,0008	0,0068	0,0056	0,0069	0,0011	0,0100	0,0076	0,0016	0,0159	0,0049
Std. sapma	0,0098	0,0037	0,0015	0,0024	0,0002	0,0110	0,0018	0,0012	0,0041	0,0172
Minimum	0,0005	0,0045	0,0039	0,0041	0,0006	0,0004	0,0048	0,0010	0,0069	0,0004
Maksimum	0,0584	0,0226	0,0109	0,0179	0,0016	0,0401	0,0117	0,0069	0,0258	0,0744
LOD	0,000000 4	0,0000050	0,0000008	0,0000006	0,0000001	0,0000029	0,0000006	0,0000003	0,0000178	0,0000068
LOQ	0,0000014	0,0000165	0,0000027	0,0000021	0,0000003	0,0000096	0,0000020	0,0000010	0,0000594	0,0000228

3.1. Kuyu Suyu Örneklerinin Kemometrik Analiz Sonuçları

Kemometrik analizlerde ham veri büyük öneme sahiptir. Yapılan bir deneysel çalışma sonrasında elde edilen verilerin kemometrik hesaplamalarına geçmeden önce verilerin özellikleri dikkatle incelenmelidir. Elde edilen veriler arasında birbirinden çok farklı değerler bulunuyorsa ya da değerler arası büyük dengesizlik varsa, verilerin benzer birimlere çevrilmeleri veya ortalama

değer etrafında toplanması gerekebilir. Bunun gibi durumlarda verilere merkezileştirme, standartlaştırma ve normalizasyon gibi verilerin analize hazırlanmasına yönelik işlemler uygulanır (Brereton, 2007).

3.1.1. Temel Bileşen Analizi (PCA)

Hatay'ın farklı bölgelerinden toplanan 35 kuyu suyu numunesinin Mn, Ni, Co, Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb ve Zn verilerine Excel programı kullanılarak temel bileşen analizi uygulanmıştır. Böylece su örneklerini karakterize eden scores ve su örneklerindeki ağır metalleri karakterize eden loadings değerleri elde edilmiştir. Ayrıca su örnekleri arasındaki grupları karakterize eden eigen değerler hesaplanarak grafiğe geçirilmiştir. Eigen değerler ve her bir temel bileşenin yüzde varyans değerleri Tablo 3.4. de verilmiştir.

Tablo 3.4. Su örneklerinin eigen değerleri ve her bir temel bileşenin yüzde varyans değerleri

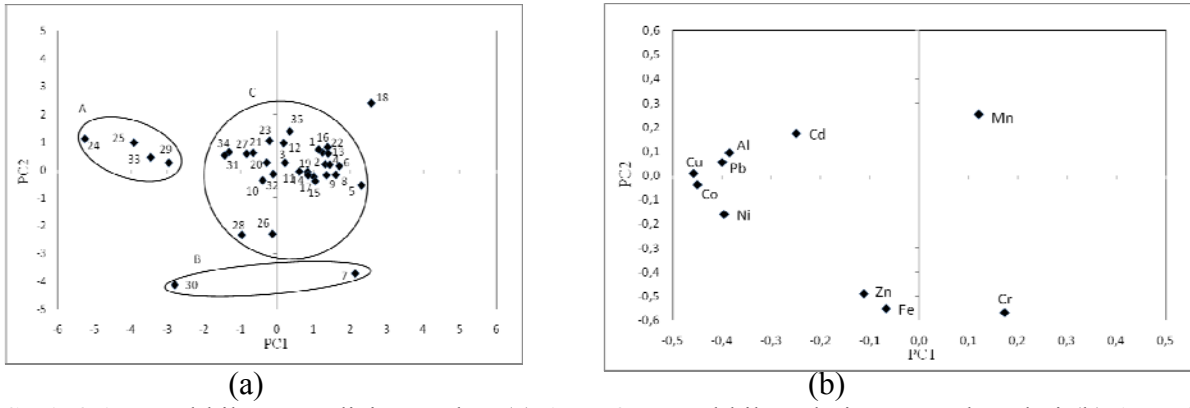
Temel bileşen Sayısı	Eigen değer	Varyans (%)	Toplam varyans (%)
1	116,250	34,191	34,191
2	57,990	17,056	51,247
3	50,013	14,710	65,957
4	34,087	10,026	75,983
5	28,383	8,348	84,330
6	16,947	4,984	89,315
7	13,794	4,057	93,372
8	11,580	3,406	96,778
9	6,032	1,774	98,552
10	4,924	1,448	100,000

Tablo 3.4. incelendiğinde ilk dört temel bileşenin toplam varyansın % 75.983' ünü açıkladığı görülmektedir. İlk temel bileşenin değeri % 34.191 ve diğer temel bileşenler sırasıyla % 17.056, % 14.710 ve % 10.026 şeklindedir. Tablo 3.5. de toplam verinin % 75.983 'ünü açıklayan ilk dört temel bileşenin loading değerleri görülmektedir.

Tablo 3.5. Altı temel bileşen için değişkenlerin loading değerleri

Değişken	PC1	PC2	PC3	PC4
Mn	0,1205	0,2529	0,4372	0,6712
Ni	-0,3958	-0,1612	0,3558	-0,0217
Co	-0,4498	-0,0383	0,0533	0,1796
Al	-0,3853	0,0944	0,1300	0,1267
Cd	-0,2492	0,1739	-0,4127	0,5216
Cr	0,1729	-0,5681	-0,2929	0,2140
Cu	-0,4575	0,0093	0,0658	-0,1833
Fe	-0,0674	-0,5515	0,4632	-0,0429
Pb	-0,3996	0,0541	-0,3619	-0,2069
Zn	-0,1124	-0,4894	-0,2377	0,3233

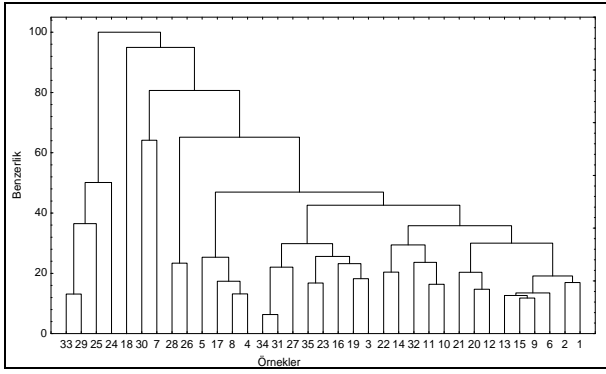
PC1 ile PC2 verileri arasında çizilen scores ve loading noktaları Şekil 3.1.de verilmiştir. Şekil 3.1. (a) incelendiğinde kuyu suyu örneklerinin A, B ve C olarak adlandırılan üç farklı grup oluşturduğu görülmektedir. Genel olarak bir değerlendirme yapıldığında A grubu örneklerinin Antakya-Merkez bölgesinden toplanan numuneleri içerdiği görülmektedir. Antakya-Serinyol ve Antakya-Merkez bölgelerinden alınan 7 ve 30 numaralı kuyu suyu numuneleri içerdikleri Mn, Ni, Co, Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb ve Zn içeriklerindeki benzerlik nedeniyle B grubunu oluşturmaktadır. C grubu içerdiği kuyu suyu numunesi sayısından en kalabalık grup olmuştur. Bu grubun içerisinde Antakya-Merkez, Antakya-Serinyol, Antakya-Karaali Beldesi ve Hatay-İskenderun bölgelerinden alınan kuyu suyu numuneleri bulunmaktadır. Şekil 4.1.'den görüldüğü gibi A grubunun tamamı PC1 ve PC2' nin pozitif değerleri tarafından karakterize edilmektedir. B grubunda ise grubu oluşturan iki numunede negatif bölgede bulunmaktadır. C grubu incelendiğinde ise grubun bir yarısının PC1 ve PC2' nin negatif değerleri diğer yarısının ise PC1 ve PC2' nin pozitif değerleri tarafından karakterize edildiği görülmektedir. Şekil 3.1. (b) A,B ve C gruplarını hangi elementlerin karakterize ettiğini göstermektedir. Buna göre A grubu kuyu sularını Cu, Pb, Al ve Cd elementleri; B grubu kuyu sularını Zn, Fe ve Cr elementleri; C grubu kuyu sularını ise Mn, Cd, Pb, Al, Ni ve Zn elementleri karakterize etmektedir.



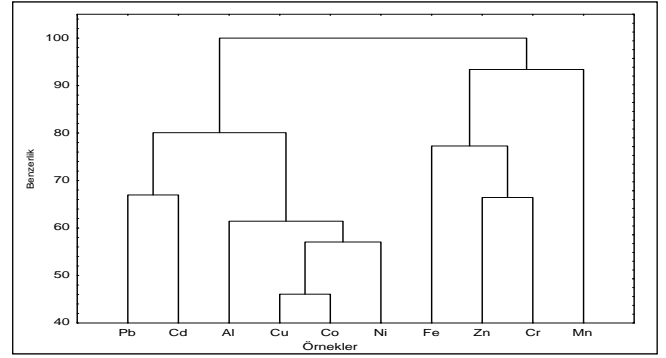
Şekil 3.1 Temel bileşen analizi sonuçları (a) 1. ve 2. Temel bileşenlerin scores değerleri (b) 1. ve 2. Temel bileşenlerin loadings değerleri

3.1.2. Öbekleme Analizi (CA)

Kuyu suyu örneklerinin ICP-OES metodu kullanılarak analiz edilmesiyle elde edilen ağır metal düzeylerine ait verilere hiyerarşik toplam ilişkilendirme öbekleme analiz yöntemi uygulanmıştır (Brereton, 2003). Öbekleme analizi farklı bölgelerden alınarak analiz edilen su örneklerinin kimyasal bileşimine göre benzerliklerini ortaya koymakta kullanılmıştır. Elde edilen öbekleme analiz sonuçlarının temel bileşen analiz sonuçları ile tamamen örtüştüğü belirlenmiştir. Şekil 3.2. (a) incelendiğinde % 80 benzerlik seviyesinde kuyu suyu örneklerinin üç ana gruba ayrıldığı görülebilir. Soldan sağa doğru sırasıyla ilk grup Antakya-Merkez numunelerinden, ikinci grup Antakya-Serinyol ve Antakya-Merkez numunelerinden, üçüncü grup ise Antakya-Merkez, Antakya-Serinyol, Antakya-Karaali Beldesi ve Hatay-İskenderun bölgelerinden alınan kuyu suyu numunelerinden oluşmuştur. Bu gruplar kuyu suyu örneklerinin ağır metal içeriğine bağlı olarak incelendiğinde Şekil 3.2. (b)' de görüldüğü gibi ilk grup Pb, Cd, Al, Cu, Co ve Ni; ikinci grup Fe, Zn ve Cr; üçüncü grup ise Mn, Cr, Zn, Fe, Ni, Co, Cu ve Al elementlerinden meydana gelmiştir. Sonuçlardan değişkenler (element içerikleri) ile öbelenmiş kuyu suyu örnekleri arasında korelasyon olduğu görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 3.1. Kuyu suyu örneklerinde öbikleme analizi sonucunda oluşan dendogramlar (a) Kuyu suyu numuneleri (b) Elementler

3.1.3. Korelasyon Analizi

Kuyu suyu örneklerinin ICP-OES metodu kullanılarak analiz edilmesiyle elde edilen ağır metal düzeylerine ait verilere korelasyon analizi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.6. da verilmiştir. Bu sonuçlara göre korelasyon katsayısı 0,5' ten büyük elementler arasında korelasyon bulunmaktadır. Çizelge 3.6. incelendiğinde Ni, Co ve Cu; Co, Cu ve Pb; Cu ve Pb elementleri arasında iyi korelasyon olduğu görülmektedir. 1. ve 2. temel bileşenlerin loadings değerlerini içeren Şekil 3.1. (b) incelendiğinde şekildeki elementlerin konumları ile aralarında korelasyon gözlenen elementlerin örtüştüğü görülmektedir.

Tablo 3.6. Su örneklerinin ağır metal içeriklerine ait korelasyon katsayıları

	Mn	Ni	Co	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Zn
Mn	1									
Ni	-0,029	1								
Co	-0,049	0,543	1							
Al	-0,015	0,479	0,484	1						
Cd	-0,063	0,101	0,400	0,360	1					
Cr	-0,223	-0,268	-0,169	-0,219	-0,019	1				
Cu	-0,217	0,561	0,702	0,471	0,201	-0,383	1			
Fe	-0,057	0,419	0,171	0,150	-0,281	0,311	0,090	1		
Pb	-0,402	0,367	0,503	0,444	0,371	-0,157	0,542	-0,201	1	
Zn	-0,102	0,193	0,158	-0,069	0,105	0,381	0,200	0,162	0,190	1

Analiz yapılan tüm kuyu sularında pH değerleri 6,40-8,61 arasındır. Buna göre içme sularında tespit ettiğimiz pH değerlerinin TS 266 ve WHO'ya uygun olduğu görülmüştür. Sert sular köpük

oluşturmak için çok sabun kullanımını gerektiren sular olarak tanımlanırlar (Samsunlu, 2008). Yumuşak suların tadının ve içiminin iyi olmasına karşın, sert suların tadı iyi değildir. Ancak sert suların sindirimi yumuşak sulara kıyasla daha güçtür (Yumuturuğ ve ark. 1980). TS 266 sertlik limitlerini CaCO_3 cinsinden 50 mg/L olarak vermiştir. WHO içme suyu standartları da aynıdır. Analiz yapılan tüm kuyu sularındaki değerler 156,0-428,0 mg CaCO_3 /L aralığında değişmektedir. Buradan yola çıkılarak Hatay merkezdeki kuyu sularının sert ve kireçli olduğunu söylemek mümkündür. Kalsiyum ve magnezyum sertliğine bakıldığında; kalsiyum için TS 266 da tavsiye edilen değer 75 mg/L iken izin verilen maksimum değer 200 mg/L'dir. Magnezyum için bu değerler 50-150 mg/L'dir. Analiz yapılan Hatay merkezdeki kuyu sularının kalsiyum değerleri 4,00-313,00 mg/L aralığında değişmekte olup birçok numune için TS 266 içme suyu standartlarında tavsiye edilen değerlerin altında olduğu gözlemlenmiştir. Analiz yapılan Hatay merkezdeki kuyu sularının magnezyum değerleri 115,00-321,00 mg/L aralığında değişmekte olduğu gözlemlenmiştir. Buna dayanarak Hatay merkezdeki yeraltı sularının sert olmasında magnezyum tuzlarının etkisinin büyük olduğunu söylemek mümkündür.

Hatay'ın farklı bölgelerinden toplanan kuyu suyu numunelerinin temel bileşen analizleri sonucunda su örneklerini karakterize eden scores ve su örneklerindeki ağır metalleri karakterize eden loadings değerleri elde edilmiştir. Ayrıca su örnekleri arasındaki grupları karakterize eden eigen değerler hesaplanarak grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda ilk dört temel bileşenin toplam varyansın % 75.983' ünü açıkladığı görülmüştür. PC1 ile PC2 verileri arasında çizilen scores ve loading grafiklerine göre kuyu suyu örneklerinin A, B ve C olarak adlandırılan üç farklı grup oluşturduğu görülmüştür. Genel olarak bir değerlendirme yapıldığında A grubu örneklerinin Antakya-Merkez bölgesinden toplanan numuneleri içerdiği belirlenmiştir. Antakya-Serinyol ve Antakya Merkez bölgelerinden alınan 7 ve 30 numaralı kuyu suyu numuneleri içerdikleri Mn, Ni, Co, Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb ve Zn içeriklerindeki benzerlik nedeniyle B grubunu oluşturmuştur. C grubu içerdiği kuyu suyu numunesi sayısı bakımından en kalabalık grup olmuştur. Bu grubun içerisinde Antakya-Merkez, Antakya-Serinyol, Antakya-Karaali Beldesi ve Hatay-İskenderun bölgelerinden alınan kuyu suyu numuneleri yer almıştır. A, B ve C gruplarını hangi elementlerin karakterize ettiğinin belirlenmesine yönelik yapılan çalışmada A grubu kuyu sularını Cu, Pb, Al ve Cd elementleri; B grubu kuyu sularını Zn, Fe ve Cr elementleri; C grubu kuyu sularını ise Mn, Cd, Pb, Al, Ni ve Zn elementlerinin karakterize ettiği görülmüştür.

Öbekleme analiz sonuçları incelendiğinde verilerin temel bileşen analiz sonuçları ile tamamen örtüştüğü belirlenmiştir. % 80 benzerlik seviyesinde kuyu suyu örneklerinin üç ana gruba ayrıldığı görülmüştür. Soldan sağa doğru sırasıyla ilk grup Antakya-Merkez numunelerinden, ikinci grup Antakya-Serinyol ve Antakya-Merkez numunelerinden, üçüncü grup ise Antakya-Merkez, Antakya-Serinyol, Antakya-Karaali Beldesi ve Hatay-İskenderun bölgelerinden alınan kuyu suyu

numunelerinden oluşmuştur. Bu gruplar kuyu suyu örneklerinin ağır metal içeriğine bağlı olarak incelendiğinde ilk grup Pb, Cd, Al, Cu, Co ve Ni; ikinci grup Fe, Zn ve Cr; üçüncü grup ise Mn, Cr, Zn, Fe, Ni, Co, Cu ve Al elementlerinden meydana gelmiştir. Sonuçlardan değişkenler (element içerikleri) ile öbeklenmiş kuyu suyu örnekleri arasında korelasyon olduğu görülmüştür.

Hatay'ın farklı bölgelerinden toplanan kuyu suyu numunelerinin korelasyon analizi sonucunda Ni, Co ve Cu; Co, Cu ve Pb; Cu ve Pb elementleri arasında iyi korelasyon olduğu görülmüştür. 1. ve 2. temel bileşenlerin loadings değerlerini içeren grafik incelendiğinde şekildeki elementlerin konumları ile aralarında korelasyon gözlenen elementlerin örtüştüğü görülmüştür. Sonuç olarak Hatay'ın farklı bölgelerinden toplanan 35 farklı kuyu suyu örneği kalite parametrelerine göre kemometrik teknikler kullanılarak karakterize edilmiş ve temel bileşen analizi, öbikleme analizi ve korelasyon analizinin farklı orijinlere sahip kuyu sularının içerdiği ağır metal içeriklerine göre ayrılmasında yararlı metotlar olduğu saptanmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma, Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Fetter, G. W. (1994). Applied Hydrogeology. New Jersey: Prentice Hall
- Bear, J., Cheng, A.H.D., (1999). Chap. 1, In Seawater Intrusion in Coastal Aquifers-Concepts , Methods, and Practices.
- Tombul, M. ve Bilgin, M., (1998). Eskişehir Yeraltı Sularının Kirlenme Sebepleri ve Kirlenme Düzeyi. In: Kayseri 1. Atıksu Sempozyumu, 22-24 Haziran, Kayseri, Turkey,.
- Burak, S., Duranyıldız, İ. ve Yetiş, Ü. (1997). Ulusal Çevre Eylem Planı: Su Kaynaklarının Yönetimi. Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Brereton, R.G., (2003). Chemometrics Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant, John Wiley & Sons, Ltd.
- Brereton, R. G., (2007). Applied Chemometrics for Scientists, Wiley (45) 331-336.
- Samsunlu, A., (2008). Çevre Mühendisliği Kimyası, Birsen Yayınevi, 214-215.
- Yumurutuş S, Sungur T., (1980). Hijyen, Koruyucu Hekimlik. Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Yayını No:393

Mersin Körfezi Trol Gemilerinin Yakıt Tüketimi ve Av Performansı İncelemeleri

Aytekin SARICA^{1*}

¹Mersin Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, Mersin, Türkiye

Geliş Tarihi: 21.06.2018

Kabul Tarihi: 26.09.2018

***Sorumlu Yazar:** saricaaytekin@hotmail.com

Öz

Trol gemilerinde yakıt tüketiminin etkileri ve balıkçılar tarafından yapılan uygulamaların belirlenmesi için Mersin Körfezi'nde 28 adet trol gemisi sahibi ve/veya kaptanlarıyla yüz-yüze anket çalışması yapılmıştır. Trol av araçları arasında en yüksek yakıt tüketim değerlerine sahip olması nedeniyle tercih edilmiş ve balıkçının %84'ünün yakıt tüketiminden şikayetçi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Tüketimi azaltmak için yapılan teknik modifikasyonlar içinde pervane ve/veya şanzıman değişimi, makine bakım ve/veya değişimi balıkçılar tarafından uygulanan işlemler olarak ön plana çıkmış ve sırasıyla %39 ve %25 olarak tespit edilmiştir. Balığın kaçması veya zaman kısıtlaması sebebiyle balıkçılar tarafından gereğinden yüksek devirlerde ana makinenin çalıştırılması yakıtın verimsiz kullanımına neden olmuştur. 1 kg balık yakalamak için yaklaşık 3 litre dizel yakıt tüketimlerinin olduğu anket verilerince hesaplanmış olup elde edilen türün ekonomik değeriyle alakalı bu tüketimin bazen maliyeti karşılayamadığı belirtilmiştir. Sonuç olarak yapılan tüm modifikasyon veya değişimlere rağmen yakıt tüketiminin azaltılamadığı ve sorunla alakalı çözüm aradıkları ortaya koyulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Balıkçılık, yakıt tüketimi, trol gemileri.

Fuel Consumption and Fishing Performance Analysis of Mersin Trawl Fisheries

Abstract

A survey has been conducted face to face with 28 people who are owner and/or captain of the trawl vessel for determination the effects of fuel consumption and applications made by fishermen in Mersin Bay. Trawlers have been preferred due to highest fuel consumption values between fishing gears and as a result %84 of fishermen have been found complaint about fuel consumption. Change of the propeller and/or reduction gear, change and/or maintenance of the engine have been determined as the foreground technical modifications applied by fisherman for reducing consumption and found %39 and %25 respectively. Operation of the main engine by fishermen at unnecessarily high speeds due to the escape of the fish or time constraint has led to inefficient use of the fuel. Approximately 3 liters of diesel oil consumption for 1 kg fish catch have been extracted throughout the survey and declared that consumption sometimes fails to meet the cost related to the value of the product obtained. In conclusion, despite all the modifications or changes made, it has been determined that fuel consumption has not been reduced and solutions have been searching about the problem.

Keywords: Fisheries, fuel consumption, trawl vessels.

1. Giriş

Balıkçı gemilerinin en büyük gider kalemlerinden birisini yakıt tüketiminden kaynaklanan giderler oluşturmaktadır. Balık stoklarının kontrolsüz ve aşırı tüketiminin yanında küresel yakıt krizlerinin meydana geldiği yıllarda balıkçı gemileri operasyonlarının sürdürülemez hale geldiği durumların oluştuğu tespit edilmiştir. Ticari balıkçılıkta yakıt giderlerinin toplam giderlerin %50'sine ulaştığı görülmektedir (Tyedmers, 2001; Lam ve ark., 2011; Gaston ve ark., 2012; Cheilari ve ark., 2013). Balıkçı gemilerinin makine donanımı olarak nispeten eski veya deniz koşullarına uygun olmayan kara makinelerinden modifiye edilmesi, gemi kaptanının makineyi kullanım alışkanlıkları, bakımsızlık, yanlış makine, şaft ve pervane seçimleri de bu oranı yükseltmektedir. Özellikle 2006-2008 yılları arasında meydana gelen fiyat artışları, balıkçılıkta yakıt bağımlılığının yeniden gündeme gelmesine ve enerji tasarrufunun önemine dikkatleri çekmiştir (Salz, 2006; Parente ve ark., 2008; Priour, 2009; Driscoll ve Tyedmers, 2010; Suuronen ve ark., 2012). Bu durumla alakalı uluslararası pek çok araştırma olmasına rağmen ulusal bazlı çalışmalar fazlasıyla sınırlıdır (Kaykaç vd., 2017; Demirci ve Karagüzel, 2018). Karadeniz'de deniz salyangozu avcılığında kullanılan üç farklı kızak denenmiş kırıli trol için yakıt tüketim ve direnç değerleri karşılaştırılmıştır (Kaykaç vd., 2017). Ayrıca İskenderun körfezinde yapılan bölgesel bir yakıt analizi çalışmasında ise gırgır ve trol balıkçılığı için Ulaştırma Denizcilik ve Haberleşme (UDH) Bakanlığında alınan veriler üzerinden yakıt tüketim değerleri kıyaslanmış ve aralarında yüksek farklılıklar olduğu belirtilmiştir (Demirci ve Karagüzel, 2018). Bu çalışmaların içeriğinin genişletilerek balıkçılığın LIFE (Çevreye olumsuz etkisi azaltılmış ve yakıt verimi yüksek; Low-impact and fuel-efficient) duruma getirilmesi gerektiği vurgulanmaktadır (Suuronen ve ark., 2012). Uluslararası Denizcilik Örgütü (IMO) tarafından belirlenen kurallar neticesinde sülfür, azot oksitleri emülsiyonları ve bölgeleri sınırlandırılacaktır. Bu sebeple ticari birçok balıkçı gemisi yakıt tasarrufuna gidecek veya çevreye olumsuz etkisi az olan yakıtlar kullanmak zorunda kalacaklardır (Hansen ve ark., 2013).

Balıkçılığa ve üretime destek amacıyla Türkiye'de devlet tarafından ÖTV'siz (Özel Tüketim Vergisi) yakıt yardımı 1 Ocak 2004 itibariyle balıkçı gemilerine tanınmıştır. Bu tarz desteklere rağmen balıkçının halen yakıt tüketimini azaltmak için farklı av araçları ve makine modifikasyonları yaptıkları fakat istedikleri yakıt tüketim değerlerini elde edemedikleri görülmektedir. Gemi ana makinesi, sevk ve şaft sisteminde yapılan sık değişiklikler ve yüksek maliyetli harcamalara rağmen balıkçının istediği verimde gemisini kullanamaması sürdürülebilir işletme açısından da problemler oluşturmaktadır. Balıkçı tarafından yüksek miktarda harcamalar sadece yakıt tüketimi için değil ayrıca bu tüketimden sorumlu olarak gördükleri geminin ana makinesine, şaft ve pervane sistemine de yapılmaktadır. Dolayısıyla yakıtle ilgili tüm etkenlerin yani enerji tüketiminin düzgün bir şekilde etüdü yapılarak sorunun kaynağından çözümü gereklidir. Enerji tasarrufunun büyük önem kazandığı

21. Yüzyılda stok miktarı azalmış ve tüketimi yüksek bir balıkçılık sürdürülemez olup, kendine özgü yönetim ve tasarruf planlarını oluşturmak mecburiyetindedir.

Bu çalışmada ulusal alanda durumun daha net anlaşılabilmesi için Mersin Körfezi'nde dip trolü balıkçılarıyla yüz yüze anket yapılmıştır. Troller, Türkiye balıkçılığında kullanılan en önemli aktif av araçlarındandır. 2015 yılı verilerine göre Türkiye'de 652 adet ruhsata sahip trol gemisi bulunurken bunların 221'i Batı Karadeniz'de, 124'ü Doğu Karadeniz'de, 110'u Marmara'da, 48'i Ege'de, 149'u Akdeniz'de bulunmaktadır (Sağlam ve Soyer, 2017). Balıkçı gemileri arasında en yüksek yakıt tüketim değerlerine sahip olan trol gemileri (Driscoll ve Tyedmers, 2010; Grekov ve Pavlenko, 2011) anket çalışması için özellikle seçilmiş olup, sorunun çözümü için hangi işlemlerin yapıldığı ve hangi uygulamaların eksik veya yetersiz olduğu araştırılmıştır. Ayrıca elde edilen 1 kg balık için harcanan yakıt miktarı da tespit edilerek, birim ürün için harcanan enerji miktarı da yaklaşık olarak ortaya koyulmuştur.

2. Materyal ve Metot

Su Ürünleri Bilgi İşlem Sistemi (SUBİS) kayıtlarına göre 2016 yılında Mersin Körfezi'nde kayıtlı 50 adet yalnızca dip trolü avcılığı yaptığı belirtilen gemi bulunmaktadır (Sağlam ve Soyer, 2017). Ocak- Haziran 2018 tarihleri arasında kooperatif yetkilileriyle yüz yüze görüşmeler sonucunda Erdemli 'de 7, Karaduvar'da 9, Çamlıbel'de 26 olmak üzere toplam 38 aktif olarak balıkçılık yapan gemi tespit edilmiştir. Aynı dönem aralığında bu gemilerden sahibi ve/veya kaptanına ulaşılabilen, Erdemli 'de 5, Çamlıbel'de 20, Karaduvar'da ise 3 adet olmak üzere toplam 28 adet gemi sahibi ve/veya kaptanıyla yüz yüze anket çalışması yapılmıştır.

Mersin Körfezi'ndeki trol balıkçılığında kullanılan gemilerin ve makinelerin özelliklerini, ortalama yakıt tüketimini, yapılan modifikasyonları, farklı av araçlarını ve av miktarlarını tespit etmek ve sarfiyatın birim yakalanan türe etkisini anlamak amacıyla anket uygulanmıştır. Balıkçılardan elde edilen bilgilerin ortalaması alınarak standart sapmaları ile beraber verilmiştir. Yapılan istatistiksel işlemlerin tamamı "Excel" (Microsoft Corporation, Redmond, WA) kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca 1 kg balık yakalamak için tüketilen yakıt miktarının hesaplanmasında, yıllık olarak "Yakalanan balık miktarı" ortalaması "Mazot tüketimi" ortalamasına bölünmüştür.

3. Bulgular ve Tartışma

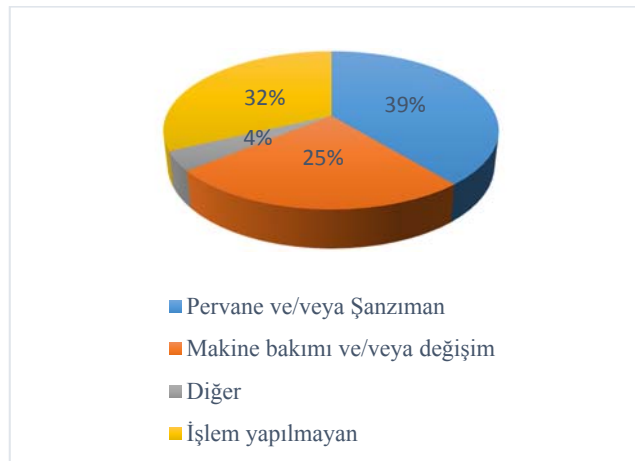
Mersin Körfezi'nde aktif olarak çalışan 28 trol gemisi sahibi ve/veya kaptanıyla yüz yüze yapılan anket sonucuna göre teknelerin yaş, boy, toplam piyasa değeri, makine değeri makine gücü, yaşı, en yüksek devri, çalıştırılan ideal devir, indirimli mazot hakkı ve tüketimi, makine bakım

giderleri, ideal trol çekim hızı, en yüksek ve ideal seyir hızları ve yakalanan balık miktarlarının ortalama değerleri ve standart sapmaları bulunmuştur (Tablo 1).

Tablo 1. Gemilere ait bulguların ve yakalanan toplam balık miktarlarının ortalamaları ve standart sapma değerleri

Yaş	22,59 ± 8,62
Boy (m)	17,33 ± 4,01
Toplam piyasa değeri (Bin TL)	874,07 ± 579,35
Makine değeri (Bin TL)	142,60 ± 173,36
Makine gücü (Beygir gücü)	373,87 ± 145,97
Makine yaşı	17,03 ± 7,85
Makine en yüksek devir (rpm)	2114,81 ± 197,49
İdeal devir (rpm)	1529,62 ± 175,00
İndirimli mazot hakkı (m ³)	71,00 ± 26,00
Mazot tüketimi (m ³)	67,66 ± 21,07
Makine bakım gideri (Bin)	10,35 ± 8,59
Trol çekim hızı (Knot)	2,71 ± 0,07
En yüksek seyir hızı (Knot)	9,64 ± 1,21
İdeal seyir hızı (Knot)	7,57 ± 0,86
Yakalanan balık miktarı (Ton)	21,85 ± 8,80

Boy ortalaması 12 m'nin üzerinde ($17,33 \pm 4,01$ m) olan bu gemilerde makine güçleri ise büyük farklılıklar göstermekte olup $373,87 \pm 145,97$ BG gibi yüksek bir standart sapma değeri tespit edilmiştir. Bu değer en yüksek hız olarak $9,61 \pm 1,21$ knot ideal hız için $7,57 \pm 0,86$ knot ve trol çekimi için $2,71 \pm 0,07$ knot gibi birbirine çok yakın ve standart sapması düşük hız değerlerine sahip olan filonun makine gücünün gemiye uyumu ile ilgili doğru karar vermekte zorlandığını ve yakıt tüketimini azaltmak için çeşitli teknik değişimler yaptığını göstermiştir. Yaş ortalaması $22,59 \pm 8,62$ gibi yüksek bir değere sahip olan gemilerde yapılan değişikliklerin %39'unun pervane ve/veya şanzıman değişimi, %25'inin yıllık makine bakımlarının ötesinde makine değişimi ve/veya bakımı olduğu belirtilmiş ve konuya çözüm aradıkları tespit edilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Yakıt tüketimini azaltmak için yapılan teknik uygulamalar

Filo ortalaması $71,00 \pm 26,00$ m³ indirimli mazot hakkına sahip bulunmuş olup bu haklarının $67,66 \pm 21,07$ m³ kadarını kullandıkları tespit edilmiştir. Bu tüketim değerlerine rağmen yakalanan toplam pazarlanabilir balık miktarı $21,85 \pm 8,80$ ton olarak belirtilmiştir. Yakalanan toplam pazarlanabilir balık miktarının balıkçıdan anket yoluyla istenmesi balıkçı açısından çekincelere sebep olmakla birlikte değerler bazen paylaşılmak istenmemiştir. Bu nedenle SUBİS üzerinden üçüncü şahıslarla da paylaşılmayan bu verilerin tam olarak doğru miktarı yansıtmayabileceği de düşünülmektedir. Elde edilen verilerce bir kg balık yakalamak için bölge balıkçısının yaklaşık 3 litre yakıt tükettiği tespit edilmiş olup bu değer dünyada yaklaşık 0,6 litre olduğu belirtilmektedir (Tyedmers ve ark., 2005). Ancak özellikle çalışmanın gerçekleştirildiği Mersin Körfezi'nde anket sonuçlarına göre en fazla avcılığı yapılan türlerden olan karides (*Penaeus semisulcatus*), dil (*Solea solea*) ve barbun (*Mullus barbatus*) gibi bazı türler için bu değer 6-7 litreye kadar da çıkabileceği belirtilmektedir (Kınacıgil ve Ünal, 2014)

Makine bakımlarının tüm gemiler tarafından düzenli olarak yapıldığı sonucuna ulaşılırken, bu bakımların değeri $142,60 \pm 173,36$ bin TL olan makinelerde yıllık $10,35 \pm 8,59$ bin TL miktarına ulaştığı görülmüştür. Bu makinelerin en yüksek devirleri $2114,81 \pm 197,49$ rpm olarak bulunmuş olup ideal kullanım devirlerini ise $1529,62 \pm 175,00$ rpm olarak belirtmişlerdir. Bu devirlerde en yüksek seyir hızı $9,64 \pm 1,21$ knot olarak elde edilirken bu en yüksek devirin seyirde yakıt tüketiminden dolayı tercih edilmediği, $7,57 \pm 0,86$ knot aralığında bir hızla seyir yapıldığı tespit edilmiştir. İdeal devir ve seyir değeri olarak en yüksek makine değerlerinin yaklaşık %80'inin kullanıldığı tespit edilmiştir. Ayrıca anket sonuçlarıncı, filonun tamamının anlık ve toplam tüketimini görebildiği bir yakıt tüketim sisteminin (Flowmetre) bulunmaması ve ölçümü seyir başlangıcı ve bitiminde sadece tank üzerinden yapabildikleri bu şartlarda tüketimi azaltmalarının tamamen deneme yanılma yollarıyla olduğu görülmüştür. Ankete katılanların yaklaşık %86'sı yakıt tüketiminin fazla olduğunu ve %70'i ise tüketim maliyetlerini çalışmalarına engel bir faktör olarak belirtmiştir. Tüketimi azaltmak için denedikleri farklı av araçları olduğunu, özellikle karides için "Filipin" olarak adlandırılan trol ağının yakıt tüketimini azalttığını belirtmişlerdir. Av araçları ve makine bakım ve/veya değişimi dışında yapılan diğer bir yöntemin ise yakın av sahalarında avlanmak olduğu belirtilmiş olup %46'sının bu işlemi yaptığı ancak %10'unun istediği av miktarlarına ulaşabildiği ortaya koyulmuştur.

Operasyonel olarak ise seyirde yapılan hızın azaltılarak tüketimin düşürülmesinin ancak filonun %39'u trol çekiminde ise %32'si tarafından uygulandığı görülmüştür. Yapılan bu hız düşümünün %5'i geçmediği tespit edilmiş olup istenilen etkiyi yaratmadığı tespit edilmiştir. Trol çekim işlemi boyunca yakıt tüketim değerleri düşük devirlerde bile yüksek değerlere ulaşmaktadır. Bu değerleri

azaltmak için trol çekiminde hız azaltma işlemi sorulduğunda filonun ortalama $2,72 \pm 0,07$ knot hızla operasyonu gerçekleştirdiği belirlenmiştir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Mersin Körfezi sınırlarında yapılan bu çalışmada trol balıkçılarının yakıt tüketimiyle alakalı problemlerinin artarak devam ettiği ve yapılan birçok işleme rağmen tam olarak bir verim elde edemedikleri tespit edilmiştir. Ankete katılanların yaklaşık %84'ünün yakıt tüketiminin fazla olduğunu belirttiği sonuçlar bu yaklaşımın doğruluğunu kanıtlamaktadır. Gemilerin seyir ve trol çekim hızı, pervane, şanzıman, makine ve av aracı seçimleri yönünden yakıt tüketimini azaltmak adına çözüm aradıkları görülmüş olup deneme yanılma yoluyla uygulamalar yaptıkları ancak istenilen sonuçlara ulaşamadıkları tespit edilmiştir. Yakıt tüketimini azaltmak için trol çekimi ve seyir hızındaki düşümünün etkisini bildiklerini belirtmelerine rağmen ortalama $7,67 \pm 0,85$ knot aralığında bir hızla seyir; $2,72 \pm 0,07$ knot hızla da trol çekimi yapmalarının yeterli verimde olmadığı görülmektedir. Hız düşümlerinin daha da arttırılarak ortalama 2,4-2,5 knot aralığında trol çekimi ve mümkün olan en düşük seyir hızının av sahasında gidiş ve dönüşte kullanılmasının yakıt tüketiminde belirgin değişikliği sağlayacağı düşünülmektedir. Ancak özellikle trol çekiminde hız düşümü uygulamasının yapılmak istenmediği, bunun en büyük nedeninin ise balığın düşük çekim hızında torbadan kaçacağı düşüncesi olduğu görülmüştür.

Yakıt tüketimini anlık ve toplamda görebilecekleri yakıt izleme sistemlerinin gemilere eklenmesiyle tank üzerinden tahmini yapılan ve asla tam sonuç vermeyen ölçüm yöntemlerinin modernize edilmesi gerekliliği düşünülmektedir. Trol gemileri için yapılan bu anket çalışmasının genişletilerek tüm balıkçı gemilerinde de yapılması gerektiği ve diğer gemilerde de benzer sorunların olduğu belirlenerek çözüm önerilerinin sunulması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

Teşekkür

Anket çalışmalarında desteklerini gördüğüm Erdemli, Çamlıbel, Karaduvar kooperatif başkanlarına ve balıkçılarına teşekkür ederim.

Kaynaklar

- Tyedmers P.H. (2001). Energy consumed by North Atlantic Fisheries. Zeller D, Watson R, Pauly D, editors. Fisheries impacts on North Atlantic Ecosystems: catch, effort and national/regional datasets. *Fisheries Centre Research Reports*, 9(3): 12–34.
- Lam, V.W.Y., Sumaila, U.R., Dyck, A., Pauly, D. and Watson, R. (2011). Construction and first applications of a global cost of fishing database. *Ices Journal of Marine Science*, 68. doi:10.1093/icesjms/fsr121
- Gaston, T., Thomas, G., Maynard, D. and Frost, R. (2012). Energy efficiency through bycatch reduction – a radical approach. *Proceedings of the Second International Symposium on Fishing Vessel Energy Efficiency E-Fishing*, Vigo, Spain.
- Cheilari, A., Guillen, J., Damalas, D. and Barbas, T. (2013). Effects of the fuel price crisis on the energy efficiency and the economic performance of the European Union fishing fleets. *Marine Policy*, 40: 18–24. doi: 10.1016/j.marpol.2012.12.006.
- Salz, P. (2006). Economic performance of EU fishing fleets and consequences of fuel price increase. *Contribution to the Conference on Energy Efficiency in Fisheries*, Brussels.
- Parente, J., Fonseca, P., Henriques, V. and Campos A. (2008). Strategies for improving fuel efficiency in the Portuguese trawl fishery. *Fisheries Research*, 93: 117–124. doi:10.1016/j.fishres.2008.03.001
- Priour, D. (2009). Numerical optimisation of trawls design to improve their energy efficiency. *Fisheries Research*, 98: 40–50. doi:10.1016/j.fishres.2009.03.015
- Driscoll, J. and Tyedmers, P. (2010). Fuel use and greenhouse gas emission implications of fisheries management: the case of the New England atlantic herring fishery. *Marine Policy*, 34: 353–359. doi:10.1016/j.marpol.2009.08.005
- Suuronen, P., Chopina, F., Glassb, C., Løkkeborgc, S., Matsushitad, Y., Queiroloee, D. and Rihanf, D. (2012). Low impact and fuel efficient fishing—Looking beyond the horizon. *Fisheries Research*: 119– 120, 135– 146. doi: 10.1016/j.fishres.2011.12.009
- Kaykaç, M.H., Düzbastılar, F.O., Zengin, M., Suer, S. and Rüzgar, M. (2017). Measurements of fuel consumption and towing resistance in Sea Snail beam trawl fisheries: Preliminary results. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. doi: 10.4194/1303-2712-v17_5_06
- Demirci, A. ve Karagüzel M. (2018). The evaluation of fishing vessels fuel consumption and pollutions emissions in the İskenderun Bay. *Fresenius Environmental Bulletin*, Volume 27-No. 1/2018 pages 508-514.
- Hansen, U.J., Tørring, P., Nielsen, J.W. and Rønfeldt, J.L. (2013). Using Best Available Technology drastically improve Fuel Efficiency in Trawl Fisheries. *Annual Meeting of the ICES-FAO Working Group on Fishing Technology and Fish Behaviour LIFE minisymposium*, Bangkok.
- Sağlam, N. E. and Soyer, S. (2017). *Türkiye’de su ürünleri bilgi sistemi (sübis) ’ne genel bir bakış*. Ordu Üniv. Bil. Tek. Derg., Cilt:7, Sayı:1, 57-82.
- A.A. Grekov, A.A. Pavlenko (2011). A comparison of longline and trawl fishing practices and suggestions for encouraging the sustainable management of fisheries in the Barents Sea, — Moscow-Murmansk, *World Wide Fund For Nature (WWF)*, 50p.
- Tyedmers, P.H., Watson, R. and Pauly D. (2005). Fueling Global Fishing Fleets. *Springer on behalf of Royal Swedish Academy of Sciences, Ambio*, Vol. 34, No. 8: 635-638. doi:10.1579/0044-7447-34.8.635
- Kınacıgil, H.T. ve Ünal, V. (2014). *Ege Denizi Balıkçılığı ve Balıkçılarımız Çalıştayı Kitabı*, 13-14 Mayıs 2013, Foça, İzmir. Su Ürünleri Kooperatifleri Merkez Birliği Yayınları, Ankara, Yayın No:2, sayfa 140.

The First Record for *Peribatodes rhomboidaria* (Lepidoptera, Geometridae, Ennominae) in Adana Province of Turkey and External and Genital Morphology of the Species

Erol ATAY^{1*}, Frantisek SLAMKA²

^{1*}Department of Biology, Faculty of Arts and Sciences, Mustafa Kemal University, Hatay, TURKEY

²Racianska 61 SK-83102, Bratislava, SLOVAKIA f.slamka@nextra.sk

Received: 03.07.2018

Accepted: 28.09.2018

*Corresponding Author: eatay@mku.edu.tr

Abstract

This study was conducted in field and laboratory. *Peribatodes rhomboidaria* was caught in forested areas in Adana (Kozan) with light trap. In the field studies, totally 2 male and 4 female specimens were collected. Specimens were dissected in the laboratory and prepared male and female genitalia and wings slides. We described the external and male and female genital morphology of *Peribatodes rhomboidaria* in detail and also diagnostical morphological features. As a result of the study, *Peribatodes rhomboidaria* is a new record for Adana province.

Keywords: Adana, Lepidoptera, *Peribatodes rhomboidaria*, Geometridae.

Türkiye Adana İlinde *Peribatodes rhomboidaria* (Lepidoptera, Geometridae, Ennominae)'nın İlk Kaydı ve Türün Dış ve Genital Morfolojisi

Öz

Bu çalışma saha ve laboratuvar çalışmaları şeklinde gerçekleştirilmiştir. *Peribatodes rhomboidaria*, Adana Kozan ilçesinde ormanlık sahalarda ışık tuzağı kullanılarak yakalandı. Saha çalışmalarında toplam 2 erkek ve 4 dişi toplanmıştır. Örnekler laboratuvarında preparat yapımı için hazırlandı, erkek ve dişi bireylerin genital organları ile kanat preparatları yapıldı. *Peribatodes rhomboidaria* 'nın dış morfolojisi ve genital organları ayrıntılı olarak tanımlandı. Çalışma sonucu olarak *Peribatodes rhomboidaria* Adana ili için ilk kayıttır.

Anahtar Kelimeler: Adana, Lepidoptera, *Peribatodes rhomboidaria*, Geometridae.

1. Introduction

Geometridae is a very large family with nine subfamilies, it has around 23 000 species. The largest subfamilies of Geometridae, the Ennominae, with over 9700 described species (about 45% of all Geometridae), is well defined by a morphological character, the weakening or absence of the M2 in the hindwings (Viidalepp et al., 2007).

Peribatodes was established by Wehrli in 1943 with *Peribatodes rhomboidaria* Denis & Schiffermüller, 1775 as the type species. It contains twelve described species worldwide (Karsholt and Razowski, 1996).

There are five species belonging to the genus *Peribatodes* in Turkey (Koçak and Kemal, 2009). The first attempt on the checklist of the Turkish moths were listed by Koçak and Kemal (2006, 2007). Totally 4604 moth species were listed together with their synonymous named and updated provincial distributions. Later, the authors (Koçak and Kemal, 2009) reported that the Turkey Lepidoptera fauna was 5128 species belonging to 76 families. In addition, a total of 692 lepidoptera species, 506 Heterocera and 186 Rhopalocera, belonging to the province of Adana were listed by the same authors. The species belonging to the genus *Peribatodes* is not found in Adana. *Peribatodes rhomboidaria* is new record for the the lepidoptera fauna of Adana.

2. Materials and Methods

2.1. Field Studies

Field studies were carried out in forested areas in Adana (Kozan) province in 2017. All the field works were done under suitable weather conditions (without precipitation and strong winds), and works started early in the morning and continued until sunset. *Peribatodes rhomboidaria* was caught in forested areas in Adana (Kozan) with light trap. In the field studies, totally 2 male and 4 female specimens were collected.

2.2. Laboratory Studies

Before they were losing body water, the collected specimens were sorted according to body sizes, and were needed with a number 0 insect needles that matched the size of the custom sized boards, strain and inhibition couples were strained in laboratory work. For the drying of the stretched specimens, they kept at room temperature for two weeks in a dark and dry place. Male and female genital organs were prepared for the identification of the species following morphological

examinations and measurements on the male specimens. The needling of the butterflies, stretching of the wings and genital organ preparations were done accordingly the methods which defined in Atay's work (2006). The major taxonomic characters described. Important morphological organs of *Peribatodes rhomboidaria* were photographed and drawn. The specimens stored at the Biology Department of Mustafa Kemal University in Hatay.

3. Results and Discussion

Genus *Peribatodes* Wehrli, 1943

Syn: *Peribatodes* Wehrli, 1943 (Koçak and Kemal, 2009).

Peribatodes rhomboidaria ([Denis & Schiffermüller], 1775 (Geometridae, Ennominae)

Syn: *rhomboidaria* [Denis & Schiffermüller], 1775; *inaequalis* Goeze, 1781; *gemmaria* Brahm, 1791; *ichnusaria* Ghiliani, 1852; *corsicaria* Schawerda, 1931; *seardabensis* Wehrli, 1943 (Koçak and Kemal, 2009).

The distribution of *Peribatodes rhomboidaria* in Turkey: Amasya, Bolu, Bursa, Çanakkale, Edirne, Hatay, Mersin, İstanbul, Kars, Konya, Manisa, Kahramanmaraş, Muğla, Ordu, Sinop, Tekirdağ, Tokat, Trabzon, Van, Düzce (Koçak ve Kemal, 2009).

The distribution of *Peribatodes rhomboidaria* in the World: Denmark, Sweden, Finland, East Europe, Poland, Czech Republic, Slovakia, Germany, Netherlands, England, Ireland, Belgium, Luxemburg, France, Spain, Portugal, Corsica, Sardinia, Sicily, Italy, Switzerland, Austria, Hungary, Romania, Bulgaria, Albania, Greece, Crete, Turkey (Karsholt and Razowski, 1996); Middle Europe, Spain, Dalmatia, Greece (Hannemann, 1964).

Material Examined

Adana (Kozan) (37°37'25" N; 35°51'14" E, 780 m.); 10.VI.2017 1♂, 1♀; 17.VI.2017 1♀; 24.VI.2017 1♀; 08.VII.2017 1♂, 1♀.

Measurements of the Adults

Body Length ♂: 16-18 mm.; ♀: 15-16 mm.

Wingspan ♂: 36-38 mm.; ♀: 40-42 mm.

Male (Figure 1): On the head vertex and frons head whitish grey and also with small dark dots. Labial palps well developed, first and second segments long and slightly curved upwards and third segments very small and oblique; densely scaled, grayish brown, dorsally mixed with white; ventral completely dirty white. Antenna feathered, grayish brown on dorsal surface, beige and brown on ventral surface (in male plumose; in female filiform). Haustellum is well developed, quite long and

reddish brown. Compound eyes are well developed, round, large and dark brown. On the head ocelli and chaetosemata absent.

Head is 1,53 times wider than it's length. In male antennae plumose (bipectinate) and medium length, densely covered with long cilia, it's length 0,5 times longer than forewing length; end of antenna (2 mm) without feathered. (Figures 2, 3).

On the thorax is whitish grey mixed yellowish brown scales; the ventral of thorax is dirty white. All of the legs are dirty white and also with small dark dots.

Forewings are long, wide and triangular, it's length 2 times longer than it's width. The ground color of the forewings is whitish grey and yellowish grey with brown dots. There are three blackish brown cross bands on the forewing. These bands in the postbasal, discal and postdiscal regions are thin and zigzag-shaped. The bands (second and third bands) in the discal and postdiscal regions come from separate points on the costa, but these bands unite at inner margin at one point. In addition, there are a few dark patterns in the apex and the outer margin. The ventral surface of the forewing is similar to the upper face, but it is more dull. Hindwings are quite broad and it's length 1,20 times longer than it's width. Veins of forewing and hindwing of *Peribatodes rhomboidaria* are as in Figure 4.

The male genital organ is as in Figures 5.

Uncus much short, distally pointed. Valvae long and large, it's length 4,25 times longer than it's width; its both sides covered long and thick spines. Valva with produced costal extension covered in spines. This costal extension of valva narrow, apex roughly level with that of valva. Medial protuberance rather pointed. The saccus is small. Aedeagus long, robust and rod shaped, it's length 8,2 times longer than it's width; vesica tubular with linear patch of corniti.

The female genital organ is as in Figures 6 and 7.

Ovipositor short. Papilla anales is sclerotized; with weak and sparse hairy. Apophyses posterior is longer than apophyses anteriores. Ostium sclerotized, small, narrow and cone-shaped. Ductus bursae sclerotized, very long and narrow; its length much greater than distance between ostium and apex of papillia anales. Corpus bursae broad and oval shaped, sclerotized. Signum thin and narrow, line-shaped.

In this study, we described the external and genital morphology of the male *Peribatodes rhomboidaria*. The important taxonomic characters belong to *Peribatodes rhomboidaria* were described in detail by comparasion of different parameters with each other. Each one of the external and genital taxonomic characters were measured with digital caliper and stereo microscope. This species is new record for the the lepidoptera fauna of Adana.



Figure 1. Adults of *Peribatodes rhomboidaria* (A Male, B Female).

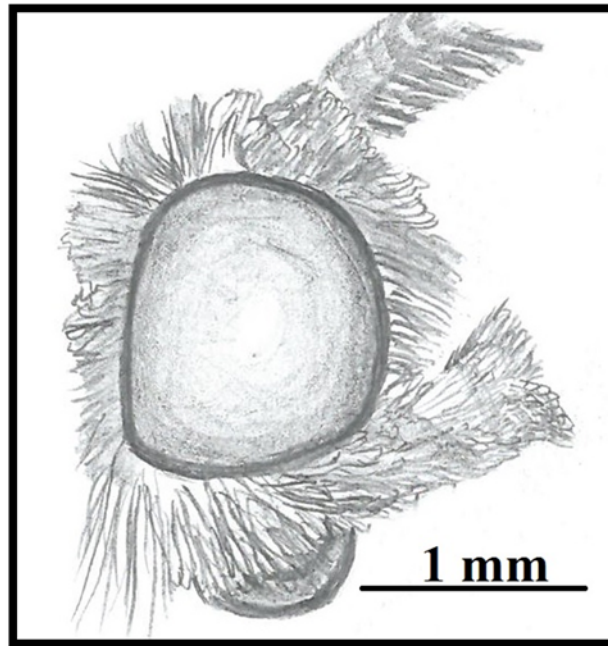


Figure 2. The head structure of *Peribatodes rhomboidaria*.

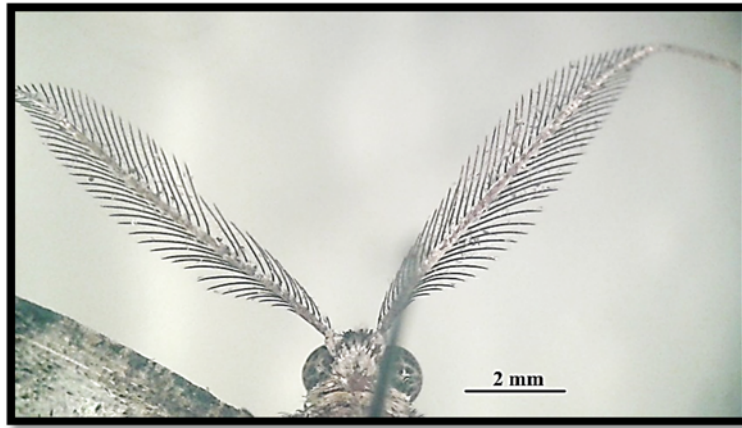


Figure 3. The Antenna of *Peribatodes rhomboidaria*.

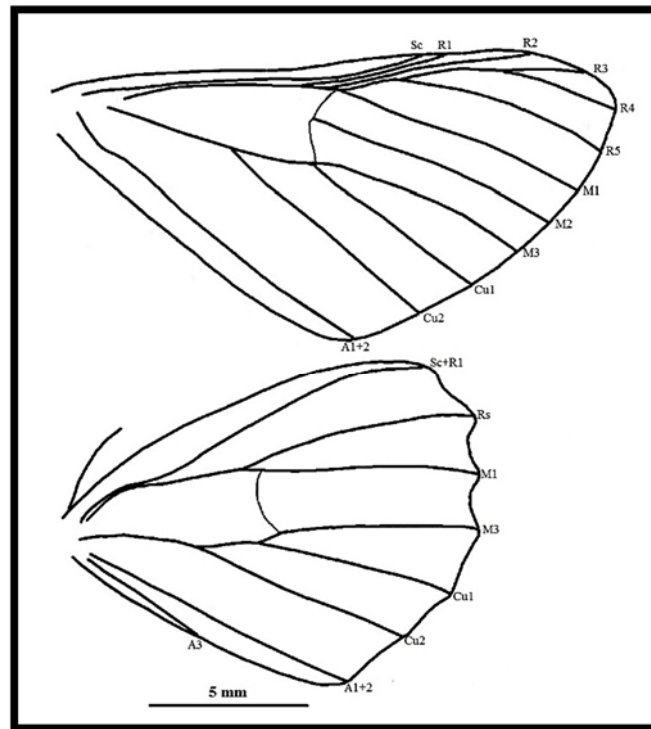


Figure 4. Veins of forewing and hindwing of *Peribatodes rhomboidaria*.



Figure 5. The Male Genitalia of *Peribatodes rhomboidaria* (Genitalia and Aedeagus).



Figure 6. The Female Genitalia of *Peribatodes rhomboidaria* (General image).



Figure 7. The Female Genitalia of *Peribatodes rhomboidaria* (Bursa Copulatrix and Signum).

References

- Atay, E. (2006). The Identity of *Parapoynx affinalis* (Guenee, 1854) (Lepidoptera, Crambidae, Nymphulinae) in Turkey. *Journal of Entomology*, 3(1), 76-81.
- Hannemann H.J. (1964). Kleinschmetterlinge Oder Microlepidoptera. In Die Tierwelt Deutschlands und Der Angrenzenden Meeresteile. Veb Gustav Fischer Verlag, Germany, pp.403.
- Koçak, A.Ö. and Kemal, M. (2006). Checklist of the Lepidoptera of Turkey. *Centre for Entomological Studies Ankara*, 1, 1-196.
- Koçak A.Ö. and Kemal, M. (2007). Revised and annotated checklist of the Lepidoptera of Turkey. *Centre for Entomological Studies Ankara*, 8, 1-150.
- Koçak A.Ö. and Kemal, M. (2009). Revised checklist of the Lepidoptera of Turkey. *Centre for Entomological Studies Ankara*, 17 1-150.
- Karsholt, O. and Razowski J. (1996). The Lepidoptera of Europe A Distributional Checklist. Apollo Books. Denmark, pp. 380.
- Viidalepp, J., Tammaru T., Snall N., Ruohomaki K. and Wahlberg N. (2007). *Cleorodes* Warrn, 1894 does not belonging in the Tribe Boarmiini (Lepidoptera: Geometridae). *European Journal of Entomology*, 104, 303-309.

Liman Operasyonlarının Çevresel Etkileri

Muhammet BORAN^{1*}, Nigar ALKAN²

¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Sürmene Deniz Bilimleri Fakültesi, Deniz Ulaştırma İşletme Mühendisliğe Bölümü, Trabzon, Türkiye

²Karadeniz Teknik Üniversitesi, Sürmene Deniz Bilimleri Fakültesi, Balıkçılık Teknolojisi Mühendisliği Bölümü, Trabzon, Türkiye

Geliş Tarihi: 09.07.2018

Kabul Tarihi: 05.09.2018

*Sorumlu Yazar: mboran@ktu.edu.tr

Öz

Bu çalışmada, liman faaliyetlerinden kaynaklanan çevresel problemler ortaya konulmuştur. Limanlar buldukları bölgelerde hava, su ve toprak kirliliğine neden olmaktadır. Limanların konumları, sınıfı, operasyon yoğunluğu, elleçlenen yük çeşitleri ve yüklerin özellikleri, bunların çevresel etkileri üzerinde önemli role sahiptir. Limanlarda hava kirliliği; gemiler, tren, diğer yük taşıma araçları, kargo elleçleme ekipmanları, petrol ve gaz depolama tesisleri, açık kömür yığınları gibi ulaşım ve sabit kaynaklardan ileri gelmektedir. Diğer taraftan liman operasyonlarının deniz ortamında su kalitesi üzerinde önemli olumsuz etkileri vardır. Gemi kaynaklı evsel nitelikli atık sular, sintine suları, limanda yüzey akışına geçen yağmur suları, gemi boyası ve petrol sızıntısı ile diğer liman faaliyetlerinden kaynaklanan kirleticiler su kirliliğine neden olurlar. Limanlarda yapılan dip taramaları, habitatın hasar görmesine, siltasyon hızının değişimine ve liman içi suların oksijensiz hale gelmesine neden olur. Ayrıca gemi motorları, fanlar, vinçler, traktörler ve kamyonlar gibi birçok kaynak liman bölgelerinde gürültü kirliliğine neden olmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Liman operasyonları, su kirliliği, deniz kirliliği, hava kirliliği.

Environmental Impacts of Port Operations

Abstract

This study discusses a number of different environmental problems related to port activities. The ports cause air, water and soil pollution in the surrounding area. Important factors such as port location, contraction and operations play an important role on the environmental impacts of ports. Some of the environmental problems caused by port activities are related to specific types of ships or cargo. Impact from loading and unloading and moving goods in the port area differs somewhat between the various types of cargo. Air pollution in ports is occurred by transportation and stationary sources such as tracks, vessels, train, cargo handling equipment, oil and gas storage facilities, power generation and storage of open piles of coal. In the other hand port operations can have a significant impact on water quality in the marine environment. Sewage and bilge water from ships, storm water runoff, ship paint, oil spill and other port activities can result water pollution and also harm marine life. Dredging for removing sediment from harbor bottom causes habitat damage, siltation rate change and deoxygenating. One of the other problems caused by port operations is noise pollution. Noise in port areas is caused by many sources, for example by ship engines, fans, cranes, tractors and trucks.

Key words: Port operations, water pollution, marine pollution, air pollution.

1. Giriş

Deniz taşımacılık sisteminin en önemli unsurlarından biri olan limanlar, gemilerin yükleme boşaltma yaptıkları, barındıkları, yakıt kumanya ve diğer ihtiyaçlarını karşıladıkları yerlerdir. Limanlar buldukları bölgelerin ekonomisine önemli katkılar yapmaktadırlar. Ancak ulusal ve uluslararası yük taşımacılığının önemli bir unsuru olan limanalar, özellikle çevre kirliliğini önlemeye yönelik altyapılarını iyi oluşturmadıkları ve bu konuyla ilgili iyi yönetilmedikleri takdirde buldukları bölgede önemli çevre sorunlarının oluşmasına neden olurlar.

Limanların projelendirilmelerinde yer seçimi yapılırken; dalga iklimi ve akıntı yönleri, sediment hareketi, taşınım doğrultusu, akarsular, hidrografik ve topoğrafik koşullar, yeterli kara ve deniz alanının varlığı, jeolojik durum, kara ulaşım ağı yanında korunan tür ve alanlar da göz önünde bulundurulmaktadır. Kıyı alanlarına yapılan limanlar bu alanların plaj vb. gibi kullanımlarını engelleyeceğinden, insanların kıyı bölgeleri ile iletişiminin kesilmesine neden olurlar. Ayrıca limanlar haliç, bataklık, kum tepeleri vb. gibi kıyı alanlarında yer alan ekoton bölgelerin ortadan kalkmasına neden olurlar. Arazi değişikliklerinden dolayı ekonomik kayıpların oluşması, kıyı coğrafyasındaki değişikliklere bağlı olarak kıyısal ekosistemin bozulması özellikle emisyon sonucu çevreye yayılan gaz ve tozun limanların buldukları bölgede yaşayan insanları etkilemesi, liman sahasında gece yapılan çalışmalarda gürültünün ortaya çıkması limanların canlı ve cansız çevre üzerine yaptığı olumsuz etkilerdendir (ÇŞB, 2017).

Limanlar büyüklük ve trafik türüne göre değişiklik gösterirler. Bazıları endüstri limanları olup sadece birkaç petrol endüstrisi ve rafineri gibi özellikli alanlarda hizmet verirler. Limanların önemli bir kısmı ise buldukları ülkelerde kamuya ait olup birçok gemi türünü kabul ederler. Bazı limanlar ise konteyner, ro-ro ve dökme yükler gibi belirli yük türleri için uzmanlaşmıştır (OECD, 2011).

Limanlar gelişim süreçlerinde, su kalitesini, kıyı hidrolojisini, deniz dibi tabanını, deniz ve kıyı ekolojisini, hava kalitesini bozarak buldukları bölgede çevresel problemlere neden olurlar. Ayrıca gürültü kirliliğine neden olarak tüm canlıların yaşamını olumsuz olarak etkilerler. Limanların çevresel etkileri bu nedenle üç alt kategoriye ayrılabilir: Bunlardan birincisi liman faaliyetinin kendisinden kaynaklanan problemler; ikincisi denizde gemilerden kaynaklanan problemler ve üçüncüsü limana hizmet eden intermodal taşımacılık ağlarından kaynaklanan problemlerdir (Carlton ve College, 2010; OECD, 2011).

Bu çalışmanın amacı liman faaliyetlerinden kaynaklanan çevre kirliliğini ortaya koymaktır.

2. Materyal ve Metot

Bu makale derleme çalışması olup çeşitli kaynaklardan alıntılar yapılarak yazılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Egzoz Emisyonu

Liman operasyonlarının çevresel etkilerinden en önemlisi gemi ve limanda yer alan diğer araç ve ekipmanlar ile limana giriş çıkış yapan araçlardan kaynaklanan egzoz emisyonunun oluşturduğu hava kirliliğidir. Özellikle ağır yakıtlar kullanmaları nedeniyle gemiler önemli derecede hava kirliliğine neden olmaktadır. Gemi kaynaklı hava kirliliğinde en büyük hava kirletici kaynaklar gemilerin ana makineleri ve jeneratörleridir. Gemilerden yakıt kullanımı sonucu atmosfere bulaşan başlıca hava kirleticiler, azot oksitler (NO_x), kükürt oksitler (SO₂), karbondioksit (CO₂), hidrokarbonlar (HC) ve partikül maddelerdir (PM) (Deniz ve ark., 2010). Uçar (2014) tarafından Samsun ilinde gemi kaynaklı egzoz gazı emisyon yüklerine yönelik yapılan bir çalışmada, NO_x 429.54 ton, karbondioksit 20246.3 ton, kükürtdioksit 338.31 ton, hidrokarbon 19.34 ton ve partikül madde miktarı ise 38.77 ton olarak belirlenmiştir. Çalışma sonunda Samsun ili hava kirliliğine gemi kaynaklı egzoz emisyonunun önemli düzeyde katkı yaptığı belirlenmiştir. Çandarlı körfezinde yapılan bir çalışmada, yıllık gemi kaynaklı emisyon yükünün 631.2 ton NO_x, 573.6 ton SO₂, 33 848.9 ton CO₂, 32.3 ton HC ve 57.4 PM olduğu saptanmıştır. Aynı araştırmada Aliğa ve Nemrut körfezlerinde belirlenen emisyon düzeylerinin dünyadaki diğer benzer limanlardakinden daha yüksek olduğu vurgulanmıştır (Deniz ve ark., 2010).

3.2. Gürültü Kirliliği

Yük elleçleme ekipmanları ve araç trafiği limanlardaki önemli gürültü ve titreşim kaynağıdır. Ayrıca gemiler yanaşma ve kalkma manevraları esnasında önemli düzeyde gürültüye neden olurlar. Yine limana yanaşmış gemilerde çalışan gemi yardımcı makineleri ile havalandırma sistemleri gürültü kaynağı olarak değerlendirilirler. Gemiler limanda manevra yaparken ana makinalarından yayılan gürültü oldukça yüksektir. Manevraya yardımcı olan diğer ekipmanların oluşturduğu gürültü de buna eklenince gürültü düzeyi daha da artmaktadır (Badino, 2012). Gürültü kirliliği hem doğal ekosistemi ve hem de liman çevresinde yaşayan insanları olumsuz etkilemektedir. Gürültü kirliliğinin insanlarda işitme, kardiyovasküler rahatsızlıklar, yüksek tansiyon, uyku bozuklukları, verimlilikte azalma ve zihinsel stres gibi hastalıklara neden olduğu Schenone ve ark., (2014) tarafından bildirilmiştir.

3.3. Gemi Kaynaklı Kirleticiler

Limanlarda su kirliliğine neden olabilecek muhtemel deşarjlar sintine ve balast suları ve evsel nitelikli atık sulardan oluşmaktadır. Ayrıca ambar yıkama suları ile güvertenin yıkanması sonucu oluşan yağlı ve deterjanlı suların denize verilmesi, gemi bordasında raspa ve boya işlemlerinin yapılması, yağmur sularının güvertedeki kirletici atıkları denize taşınması yakıt alımı esnasında yakıtın kaza sonucu denize sızması, gemi makinası soğutma suyuna yağ karışması ve bunun soğutma suyu ile denize boşalması, şaft sızdırmazlık yağı ile güverte donanımlarında bulunan hidrolik sistemlerden sızan yağın denize bulaşması, liman ve çevresindeki suların kirlenmesine neden olmaktadır (OECD, 2011; Andersson ve ark., 2016).

Gemilerin ürettiği çeşitli atıklar, denize boşaltımının engellenmesi ve buna bağlı olarak deniz çevresinin korunması amacıyla liman atık alım tesislerinde depolanmak ve işleme tabi tutulmak üzere limanlar tarafından alınırlar. Bu atıklar; sintine, slaç, atık yağ, kirli balast, slop, zehirli sıvı maddeler, pissu atıkları, katı atıklar, yük istif ve bağlama malzemeleri ile gemilerin taşıdıkları katı yük atıklarından oluşur (Köseoğlu ve ark., 2016). Ancak ülkemizde birçok liman atık tesisi istenilen düzeyde işlevsel değildir. Özellikle petrol ve petrol türevi içeren kirli suların yeterince arıtılmadan deniz ortamına deşarj edilmesi veya şehir kanalizasyon şebekesine bırakılması liman ve çevresindeki denizel ortamın kirlenmesine neden olmaktadır. Ülkemizde limanların birçoğu atık kabul tesisi için lisans almış olmalarına rağmen, zaman içerisinde bu tesisler gemilerden alınan atıkların, geçici depolanması veya alıcı ortamlara verilecek düzeyde arıtılması için yetersiz kalmaktadırlar. Doğu Karadeniz limanlarındaki liman atık alım tesislerinin incelendiği bir çalışmada, bazı limanlarda sintine sularının dinlendirme yöntemiyle ayrıştırıldığı, bazı limanların sıvı atık depolama tank kapasitelerinin yetersiz olduğu belirlenmiştir (Gençtürk, 2012). Gemilerde personel ve yolcuların rutin operasyonları sonucu ile diğer işlemlerden kaynaklanan katı atıkların limanlarda uluslararası kurallara uymaksızın gelişi güzel denize atılması deniz suyunda fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirliliğe neden olmaktadır (OECD, 2011).

3.4. Tehlikeli Yükler

Gemiler ile taşınan tehlikeli yükler buldukları çevre için önemli sorunlar oluşturmaktadır. Bu yüklerin birçok türü limanlarda elleçlenmekte gemiler tarafından taşınmaktadır. Kostik soda, sülfürik asit, nitrik asit, fosforik asit, amonyak, kömür ve katran ürünleri bu grup ürünlere örnek olarak verilebilirler. Bu maddelerin limanlar veya terminallerde elleçlenmesi esnasında kaza sonucu çevreye bulaşması limanların çevresinde önemli çevresel problemlerin oluşmasına neden olurlar (OECD,

2011). Denize bulaşan bu maddeler deniz ekosistemini olumsuz etkileyebilecekleri gibi insan sağlığına da önemli oranda zarar verirler.

3.5. Zehirli Boyalar

Deniz araçlarının su içinde kalan yüzeylerine kabuklu, alg ve mikroorganizma gibi canlıların yapışmasıyla oluşan tabakaya fouling denir. Foulingin pek çok olumsuz etkisi nedeniyle deniz araçlarının karine kısmı anti-fouling boya ile boyanırlar. Geçmişte kullanılan ancak günümüzde yasaklanan tribütikalay (TBT) ihtiva eden boyaların deniz çevresine önemli zararlar verdiği belirlenmiştir. TBT'nin toksik etkileri deniz ekolojisi bakımından son derece önemlidir. Deniz suyunda TBT düşük konsantrasyonda bulunsa dahi alglerin, omurgasızların, kabukluların ve balıkların üreme ve gelişimini olumsuz olarak etkilemektedir. TBT yasaklandıktan sonra kullanılmaya başlanan bakır ihtiva eden boyalar da deniz canlılarına toksik etki etmektedir (Okay, 2014; Amara ve ark., 2018). Türkiye'de yapılan bir çalışmada, tribütikalay miktarlarının İskenderun, Mersin, Marmaris ve Antalya limanlarında sırasıyla 83, 936, 353 ve 184 ng/L olduğu belirlenmiştir. Yine aynı limanlarda ölçülen dibütıl kalay değerlerinin ise sırasıyla 486, 366, 742 ve 677 ng/L olduğu saptanmıştır (Duydu, 1993). İngiltere'nin güney batı sahillerinde 1984 yılında yapılan bir çalışmada liman dışı deniz sularında tribütikalay düzeyi $<0.10 \mu\text{g/L}$ olarak belirlenirken, bu değer liman içi sularda çok daha yüksek olduğu ve Plymouth Sutton limanında $0.88 \mu\text{g/L}$ düzeyine ulaştığı bildirilmiştir. Aynı çalışmada deniz sularında tribütıl kalay düzeyinin zaman zaman toksikolojik eşik düzeyini aştığı vurgulanmıştır (Cleary ve Stebbing, 1985).

3.6. Liman Dip Taraması

Deniz ve kıyı sularında yapılan dip taraması faaliyetleri deniz ekolojisini olumsuz etkilemektedir. Ayrıca dip taraması sonucu ortaya çıkan malzemenin çevre ve insan sağlığına zarar vermeden deniz ortamına boşaltılması veya bertaraf edilmesi oldukça önemlidir. Türkiye'de yılda yaklaşık 3 milyon m^3 deniz dip tarama malzemesi çıkarılmakta olup bunun önemli bir kısmı gemilerle açık denize boşaltılmakta, çok az bir kısmı ise bertaraf edilmektedir. Liman ve çevresinde bulunan deniz alanlarındaki dip sedimentleri limanlardaki faaliyetler sonucu kirlenmektedir. Kontaminasyon daha çok organik ve inorganik kirleticilerden kaynaklanmaktadır. Deniz dibi tarama materyalinde poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) poliklorobifeniller (PCB), pestisitler ve tribütikalay gibi yüksek toksisiteli organik bileşikler, ağır metaller, nitrat ve fosfat gibi maddeler bulunmaktadır (Başar ve ark., 2017). Liman taramalarında deniz suyunda bulanıklık oluşması, tarama sahasındaki yaşam alanlarının tahribi ve bentik canlıların telef olması, siltasyon hızının değişimi, liman içi sularda

oksijen azalması, tarama sonucu dipten alınan malzemenin denizin başka alanlarına dökülerek kontamine olmuş materyalin kirliliğe neden olması, karşılaşılan ekolojik problemlerdendir (OECD, 2011).

3.7. Liman Ardbölge Trafığı

Limanların ardbölgelerinden malların limana taşınması ve limana gelen malların ardbölgelere ulaştırılmasında ulaşım zincirinin verimliliği, mod seçimi ve yakıtların standardı ile kullanılan araçlar çevre kirliliği bakımından son derece önemlidir. Genel olarak demir yolu ile ulaşım, karadaki su yollarının kullanılması ve kısa deniz taşımacılığı gibi ton başına daha az enerji gerektiren sistemler daha az çevre kirliliğine neden olur (OECD, 2011). Dolayısıyla liman ardbölgelerine ulaşımın sağlanmasında taşınan bir ton yük başına daha fazla enerji harcanan karayolu taşımacılığı, alternatiflerin olması durumunda pek tercih edilmemektedir. Ardbölge ile liman arasında yapılan taşımacılıkta ton başına en az emisyonu neden olan taşımacılık modunun seçilmesi çevre problemlerinin en aza indirilmesi bakımından son derece önemlidir. Ayrıca toprak kirliliği, su kaynaklarının kirlenmesi, tehlikeli atıkların oluşması gibi diğer çevresel etkiler de ulaşım yatırımlarının inşaat dönemlerindeki önemli çevresel unsurlar olarak ortaya çıkmaktadır.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Liman aktivitelerinin çevresel etkileri hem limanın inşaatı aşamasında ve hem de liman operasyonları sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu etkiler daha çok liman ve çevresinde oluşmakta ve su, hava ve gürültü kirliliğine neden olarak, gerek deniz canlılarını ve gerekse de liman ve çevresinde yaşayan insanları olumsuz olarak etkilemektedir. Deniz ve kıyı ekosistemleri birçok bitkisel ve hayvansal canlı için yaşam alanı oluşturmaktadır. Liman inşaatları için yapılan deniz dolguları ve sonraki aşamalarda uygulanan dip taramaları deniz dibinde habitat kayıplarına neden olmaktadır. Özellikle petrol ve petrol türevi maddelerin sulara bulaşması liman içi ve çevresindeki alanlarda başta balıklar olmak üzere birçok deniz canlısını olumsuz olarak etkilemektedir. Bu maddelerin biyo parçalanması sonucu oluşan toksik aromatik ürünler ve parçalanma esnasında oksijen sarfiyatının meydana gelmesi deniz ve kıyı ekosistemlerini etkilemektedir.

Liman operasyonlarının çevresel etkilerini azaltmak amacıyla çevre yönetim sistemlerini daha sistematik hale getirmek, liman atık alım tesislerinin yeterli kapasitede ve işlevsel olmasını sağlamak, limanlara gelen gemilerin, Uluslararası Denizcilik Örgütü'nün (IMO) deniz çevresini korumak amacıyla ortaya koyduğu kurallar çerçevesinde denetimlerinin liman otoriteleri tarafından yapılmasını sağlamak gerekmektedir. Gemi ve liman içerisinde kullanılan araçlardan kaynaklanan

gürültü ve hava kirliliğinin azaltılması için gerekli tedbirlerin alınmasını sağlamak ve bunları denetlemek, katı atıkların gemilerden usulüne uygun ayrıştırılmış olarak alınmasını sağlamak liman ve çevresinde kirliliğin azaltılması için yapılması gerekenlerdendir. Yine limanlarda gemilerden kaynaklanan emisyonu azaltmak için makine dairesi ve köprüüstü simülatörleri kullanarak limanlar için uygun gemi manevra sistemlerinin belirlenmesi sağlanmalıdır.

Kaynaklar

- Amara, I., Miled, W., Slama, R.B. ve Ladhari, N., (2018). Antifouling processes and toxicity effects of antifouling paints on marine environment. A review. *Environmental Toxicology and Farmacology*. 57, 115-130.
- Andersson, K., Baldi, F., Brynolf, S., Lindgren, J.F. ve Granhag, L., (2016). Berlin, Springer-Verlag.
- Badino A, Borelli D, Gaggero T, Rizzuto E, Schenone C., (2012). Noise emitted from ships: impact inside and outside the vessels. *Procedia – Soc. Behav. Sci.*, 48, 868–879.
- Başar, H.M., Güzel, B., Özer Erdoğan, P. ve Tolun, L., (2107). Türkiye'deki deniz dibi tarama malzemelerinin faydalı kullanım öncesi çevresel etkilerinin belirlenmesi: Ticari limanlar & balıkçı barınakları. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 32(4), 1063-1076.
- Carlton, J.T. ve College, W., (2010). The impact of maritime commerce on marine biodiversity. *Brown Journal of World Affairs*, 16(2), 131-142.
- Cleary, J.J. ve Stebbing, A.R.D., (1985). Organotin and total tin in coastal waters of Southwest England. *Marine Pollution Bulletin*, 16 (9), 350-355.
- ÇŞB, (2017). Çevre ve Şehircilik Bakanlığının ÇED alanında kapasitenin güçlendirilmesi için teknik yardım projesi, Su yolları-limanlar-tersaneler, Sözleşme No 2007TR16IPO001.3.06/SER/42.
- Deniz, C., Kılıç, A. ve Cıvkaroğlu, G., (2010). Estimation of shipping emissions in Candarlı Gulf, Turkey. *Environ. Monit. Assess.* 171, 219–228.
- Duydu, Y., (1993). Organokalay bileşiklerinin yarattıkları önemli çevre sorunları, *Ankara Ecz. Fak. Der.*, 22(1-2), 52-63.
- Gençtürk, P., (2012). Doğu Karadeniz'deki bazı limanlarda (Trabzon, Rize, Hopa, Giresun, Ordu, Ünye) atık alım tesislerinin incelenmesi ve verimliliğinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Köseoğlu, B., Töz, A.C. ve Şakar, C., (2016). Deniz atıklarının değerlendirilmesi ve geri dönüşümü: İSTAÇ örneği. *Dokuz Eylül Üniversitesi Denizcilik Fakültesi Dergisi*, ULK 2015 özel sayı, 153-177.
- OECD (2011), Environmental impacts of international shipping: The role of ports, *OECD Publishing*. Retrieved from: <http://dx.doi.org/10.1787/9789264097339-en>.
- Okay, O.S., (2014). Antifouling içeren gemi boyaalarının uluslararası kurallar çerçevesinde kirletici etkilerinin incelenmesi, *Gemi Mühendisliği ve Sanayimiz Sempozyumu*, 24-25 Aralık 2004.
- Schenone, C., Pittaluga, I., Repetto, S. ve Borelli, D., Noise pollution management in ports: a brief review and the EU MESP Project experience, *Proceedings of the 21st International Congress on Sound and Vibration*, Beijing, China, 2014.
- Uçar, (2014), Samsun ili limanlarına gelen gemilerin oluşturduğu egzoz gazı emisyonlarının incelenmesi ve çevresel etkileri, *Denizcilik Uzmanlık Tezi*, Samsun.

En Küçük Kareler Kollokasyon ve Kriging Yöntemleri ile Lokal Jeoid Belirleme

Yasemin ŞİŞMAN^{1*}, Birol ELEVİLİ²

¹Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye

²Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye

Geliş Tarihi: 25.07.2018

Kabul Tarihi: 29.10.2018

*Sorumlu Yazar: ysisman@omu.edu.tr

Öz

Uydu jeodezisi teknikleri ile lokal jeoid belirleme çalışmaları ile son yıllarda artmıştır. Birçok arazi çalışmasında gerekli olan jeoid ondülasyonu (N) ortometrik yükseklik (H) ile ellipsoidal yükseklik (h) arasındaki fark ile hesaplanır. Jeoid belirlemek için Stokes formülü, Molodensky formülü, Hızlı furrier dönüşümü, Kaldır-hesapla-geriyükle, En küçük kareler Kollokasyon, ters mesafe, en yakın nokta, kriging enterpolasyon, polinomsal enterpolasyon, radyal temel fonksiyon, vb. Birçok yöntem vardır. En küçük kareler Kollokasyon yönteminde fonksiyonel model sinyal olarak adlandırılan hatayı içermektedir ve model ölçü hatalarının yanında sinyal hatasını da belirler. Kriging enterpolasyon yöntemi ise en yakın verileri kullanarak optimum değerleri hesaplama esasına göre çözüm yapar. Bu yaklaşımlar lokal jeoid belirleme çalışmalarında kullanılabilir. Bu uygulamada ilk olarak jeoid ondülasyonu değerleri hesaplanmıştır. Sonra, bu değerler kullanılarak En küçük kareler Kollokasyon ve Kriging enterpolasyon yöntemlerine göre lokal jeoid yüzeyi belirlenmiştir. Uygulamanın sonunda, her iki yöntemden elde edilen karesel ortalama hatalar karşılaştırılmış ve yöntemlerin avantajları belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Lokal jeoid belirleme, ortometrik ve ellipsoidal yükseklik, en küçük kareler kollokasyon yöntemi, Kriging yöntemi.

The Local Geoid Determination Using Least Square Collocation and Kriging Interpolation Methods

Abstract

The local geoid determination applications increased last year depending on satellite technologies in geodesy. Geoid undulation (N), obtained from ellipsoidal height (h) to orthometric height (H) is required for many geodetic and surveying applications. There are some methods for geoid determination like Stokes formulation, Molodensky formulae, Fast fourier transform (FFT) technique, Remove-compute-restore, Least squares collocation approach, Inverse distance, kriging, nearest neighbour, polynomial regression, radial basis function, etc. In least square collocation model, the errors of functional models known as signal can be easily determined. The Kriging interpolation predict the optimum value using the closest data. These approaches can be applied in local geoid determination. In the application firstly, the geoid undulation is calculated from ellipsoidal and orthometric heights. Then, the least square collocation and kriging interpolation methods are used to develop the local geoid surface. At the end of application the standard deviation of the methods were obtained and compared for determined advantages of methods.

Keywords: Local Geoid Determination, ellipsoidal and orthometric height, least square collocation methods, Kriging methods.

1. Giriş

Yeryüzünün matematiksel şekli olarak 1872 yılında Listing tarafından tanımlan jeoid karmaşık bir yüzeydir ve matematiksel olarak kolayca tanımlanamaz. Bu tanımlamadan sonra bölgesel jeoid belirlenmesi jeodezinin önde gelen çalışma alanlarından birisi olmuştur (Aksoy ve Güneş, 1990). Jeoid belirleme, yatay konumu bilinen bir noktada jeoid yüksekliğinin sayısal veya analog olarak elde edilmesini sağlayacak biçimde verilerin modellenmesidir (Ayan ve Deniz, 2000). Konum belirleme yöntemlerinde uydu jeodezisinin kullanımı ile jeoid belirlemenin önemini daha da artırmıştır. Uydu jeodezisi yöntemleri ile belirlenen elipsoidal yükseklik (h) ve jeoidden itibaren çekül doğrultusu boyunca ölçülen ortometrik yükseklik (H) arasındaki bağı jeoid ondülasyonu (N) ile kurulmasıyla bölgesel jeoid belirleme çalışmaları hız kazanmıştır. (Aksoy ve ark., 1999). Jeoid belirlenmesi için kaynak olarak kullanılacak veri grubuna göre birçok farklı yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemlerin bir kısmı noktaların gravite değerleri ile çözüm yaparken büyük bir kısmı da noktaların elipsoidal ve ortometrik yükseklik değerlerini kullanarak jeoid ondülasyonunu modellemektedir. Geoistatistiksel enterpolasyon yöntemlerinden biri olan Kriging yöntemi ve Kollokasyon yöntemi de bu yöntemlerden ikisidir. Kriging yöntemi, Güney Afrikalı D.G.Krige'nin adına atfen uyarlanmış tarafsız hataların karesini en küçükmeye yönelik bir tahmin yöntemi olup geostatistiksel modellemenin son aşamasıdır. Kriging teorisi rastgele alan teorisi ile ilişkili olup, rastgele alanların optimum tahmini olarak da tanımlanmaktadır. En Küçük Kareler Kollokasyon (EKKK) yöntemi; matematiksel modeli bir kısmı olan fonksiyonel modelin sinyali adı verilen sapmaları içermesi durumunda, en uygun kestirim değerlerinin en küçük kareler yöntemine göre belirlendiği bir enterpolasyon yöntemidir (Demirel, 1977). Bu yöntemin birçok kullanım alanı olduğu gibi jeodezik çalışmalarda da sıklıkla kullanılmıştır (Doğanalp, 2016; Doğanalp ve Selvi, 2015; Jarmolovski, 2013).

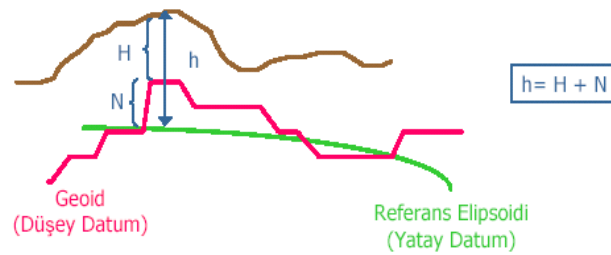
Bu çalışmanın amacı, ortometrik yükseklik ile elipsoidal yükseklik arasındaki ilişkiyi iki farklı yaklaşım modeli kullanarak belirlemektir. Bu amaç için Samsun bölgesinde bir uygulama yapılmıştır. Uygulama sonuçları karşılaştırılarak yöntemlerin uygunluğu irdelenmiştir.

2. Jeoid Belirleme Yöntemleri

Pratikte kullanılan nokta yükseklikleri, başlangıç yüzeyi olarak kabul edilen jeoid yüzeyinden olan çekül (düşey) doğrultusu boyunca uzaklıktır. Bu tanımlamaya göre, yeryüzündeki herhangi bir noktadan başlangıç olarak kabul edilen sıfır yükselteli jeoid çekül doğrultusunda inilen dikin boyu o noktanın ortometrik yüksekliği olarak anlaşılmaktadır (Bolat, 2013). Pratikte kullanılan ortometrik yüksekliklerin başlangıç yüzeyi olan jeoidi ise matematiksel olarak ifade etmek oldukça güçtür. Bu durumda pratikte kullanılmayan geometrik yüksekliklerden fiziksel yüksekliklere geçişin

sağlanabilmesi gerekmektedir. Bu da ancak ortometrik yüksekliklerin başlangıç yüzeyi olan jeoid yüzeyinin üç boyutlu kartezyen sistemlerle ilişkilendirilebilen ve parametreleri belli olan bir referans elipsoidinden olan elipsoidal yüksekliklerinin bilinmesiyle mümkündür (Soycan, 2002). Elipsoidal yükseklikler geometrik yükseklikler olup, pratik ölçme, mühendislik ve jeofizik uygulamalarında fiziksel bir anlamı yoktur (Featherstone, 1998).

Geometrik yüksekliklerden fiziksel yükseklere geçişte işlem adımlarının kısalması ve pratikte uygulamaların hız kazanması jeoid yüzeyinin modellenmesi ile mümkün olabilir. Bölgelerde jeoid ondülasyonları bilinen noktalardan hareketle oluşturulacak bir jeoid yüzey modelinin matematiksel ifadesi, ara noktaların jeoid ondülasyonlarının elde edilmesinde oldukça kolaylık sağlayacaktır. Nokta yüksekliklerinin ölçülmesi iki farklı yüzeye göre yapılır. Yapılan jeodezik ölçmelerde, noktanın jeodezik koordinatlarının hesabı, ölçme bölgesindeki yeryuvarının şekline ve büyüklüğüne büyük ölçüde yakınsayan bir elipsoit üzerinde yapılır. Ölçme aletleri ile fiziksel yeryüzü üzerinde yapılan ölçmeler ise jeoid ile ilgilidir. Bu iki yüzey çakışmaz ve iki yüzey arasındaki farka jeoid ondülasyonu veya jeoid yüksekliği denir ve N ile gösterilir (Şekil 1) (Grafarend, 1994).



Şekil 1. Jeoid ondülasyonu (URL1)

Jeoid belirleme yatay konumu bilinen bir noktada, jeoid yüksekliğinin sayısal veya analog olarak elde edilmesini sağlayacak biçimde verilerin modellenmesidir (Yılmaz, 2005). GPS tekniğinin jeodezik amaçlar için kullanılmasında elipsoidal yükseklikler (h) sistemin referans elipsoidine dayalı olarak elde edilirler. Ancak çoğu mühendislik çalışmalarında elipsoidal yükseklikler yerine, jeoide göre tanımlanan ortometrik yüksekliklere (H) gereksinim duyulur. Bu nedenle, GPS tekniği ile elde edilen elipsoidal yüksekliklerin ortometrik yüksekliklere en uygun biçimde dönüştürülmesi, uygulamalarda üstesinden gelinmesi gereken bir problemdir (Erol ve Çelik, 2005).

Jeoid belirleme yöntemleri, eldeki mevcut verilere ve kullanılan modellere göre sınıflandırılabilir (Sjöberg, 1994; Bolat 2013).

- Astrojeodezik yöntemle jeoid belirleme
- Gravite değerlerine göre jeoid belirleme
- Sayısal yoğunluk modeline göre jeoid belirleme
- Jeopotansiyel model yaklaşımı ile jeoid belirleme

- Kombine yöntemle jeoid belirleme (remove-restore)
- GPS/Nivelman Yöntemine göre jeoid belirleme (Jeoid Yüzey Modelleri)
- Geoistatistiksel enterpolasyon yöntem
- Kollokasyonla modelleme ile jeoid belirleme
- Sonlu elemanlar yardımı ile jeoid belirleme
- Yapay Sinir Ağı tekniği ile jeoid belirleme
- Bulanık mantık ile jeoid belirleme

2.1. En Küçük Kareler Kollokasyonu İle Jeoid Belirleme

Jeodezik amaçlı fonksiyonel modellerin çözümüne ilişkin olarak; En Küçük Kareler yöntemine göre dengeleme, filtreleme (süzgeçleme) ve prediksyon (enterpolasyon ya da ekstrapolasyon) aşamalarının birlikte uygulanarak yapıldığı işleme kollokasyon adı verilir (Öztürk 1992). Kollokasyonda uygulanan dengeleme modelinin, genel dengeleme modellerinden farkı ölçme ve hatasının yanı sıra fonksiyonel modelin sinyal adı verilen bir hata içermesidir. Jeoid yüksekliklerinin elde edilmesine ilişkin genel fonksiyonel eşitlik,

$$\ell + V = Ax + s \quad (1)$$

şekindedir. Burada, ℓ ölçüleri, V rasgele ölçü hatasını, Ax trend yada deterministik kısım, s ise sinyali (fonksiyonel modelin hatası) göstermektedir. s 'nin istatistiksel durumu korelasyon fonksiyonlarından elde edilen kofaktör matrisi ile belirlenir (Kutoglu et al. 2006). EKKK yöntemi filtreleme (trend belirleme), deneysel kovaryansın hesabı ve tahmin noktalarında sinyalin kestirimi gibi üç aşama ile uygulanır.

Filtreleme (Trend Belirleme): EKKK yönteminde verilere uygun modelin belirlenmesi gerekmektedir. Bu ise fonksiyonda trend geçirme işlemi olarak adlandırılır. Trend, ele alınan fonksiyonel modele uygun yüzey olarak adlandırılır. Dengeleme modeli, ele alınan bu trend yüzeyinden olan sapmalar ile birlikte uygulanır. Jeoid belirlemede jeoid ondülasyonuna uygun olan fonksiyonun belirlenmesi gerekmektedir. Bu fonksiyon lineer, polinomal, spline, trigonometrik olabilir. (Demirel, 1977; Doğanalp ve Selvi, 2015; Doğanalp, 2016). Bu çalışmada polinomsal enterpolasyon trend olarak seçilmiştir. Kollokasyonda; eğer bir trend yüzeyi ilişkisi söz konusu olmaz ise, bu durumda fonksiyon yerine sabit bir terim ya da sayı gelir.

Deneysel Kovaryansın Hesabı: EKKK yönteminin en büyük farklılığı sinyal değerleri için oluşturulan deneysel kovaryanslardır. Sinyallerin istatistiksel davranışları uygun bir kovaryans fonksiyonu ile elde edilen kofaktör matrisi (C_q) ile belirlenir. Kovaryans matrisi elemanları tahmin

edilen ve ölçülen noktalar arasındaki uzaklık (q) kullanılarak elde edilir. Verilerin durumuna göre birçok kovaryans fonksiyonu (Gauss, Hirvonen, Lauer, Markov's, üstel v.b.) tanımlanmıştır (Tscherning ve Rapp, 1974; Moritz, 1976; Musyoka, 1999; Krynski ve Lyszkowicz, 2006). Bu çalışmada Hirvonen fonksiyonu kullanılmıştır.

Tahmin Noktalarında Sinyalin Kestirimi: EKKK'unda tahmin değeri sinyallerdir. Bu değerlerin tahmininde bilinen nokta sinyalleri ve aralarındaki korelasyon kullanılır. Ölçüler, referans (s) ve tahmin ölçüleri (s_p) olarak ikiye ayrılır. Referans noktaları ve tahmin noktaları için ve iki nokta grubu arasındaki kovaryans matrisleri elde edilir.

$$C_{ss} = \begin{bmatrix} C_s(0) & C_{s1s2} & C_{s1s3} & \dots & C_{s1sn} \\ C_{s2s1} & C_s(0) & C_{s2s3} & \dots & C_{s2sn} \\ C_{s3s1} & C_{s3s2} & C_s(0) & \dots & C_{s3sn} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{sns1} & C_{sns2} & C_{sns3} & \dots & C_s(0) \end{bmatrix}, C_{spsp} = \begin{bmatrix} C_s(0) & C_{s1s2} & C_{s1s3} & \dots & C_{s1sm} \\ C_{s2s1} & C_s(0) & C_{s2s3} & \dots & C_{s2sm} \\ C_{s3s1} & C_{s3s2} & C_s(0) & \dots & C_{s3sm} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{sms1} & C_{sms2} & C_{sms3} & \dots & C_s(0) \end{bmatrix},$$

$$C_{sps} = \begin{bmatrix} C_s(0) & C_{s1s2} & C_{s1s3} & \dots & C_{s1sn} \\ C_{s2s1} & C_s(0) & C_{s2s3} & \dots & C_{s2sn} \\ C_{s3s1} & C_{s3s2} & C_s(0) & \dots & C_{s3sn} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{sms1} & C_{sms2} & C_{sms3} & \dots & C_s(0) \end{bmatrix}$$

Buradan, $Q = \frac{C}{m_0^2}$ eşitliği ile kovaryans matrisleri elde edilir. Ölçülerin kovaryans matrisi $Q_{\ell\ell}$ ve sinyallerin kovaryans matrisi Q_{ss} kullanılarak toplam kovaryans matrisi \bar{Q} elde edilir. Elde edilen bu modelden s sinyallerinin ve V düzeltmeleri için çözüm

$$x = (A^T Q^{-1} A)^{-1} A^T Q^{-1} \ell ; s = Q_{ss} Q^{-1} (\ell - Ax); V = Q_{\ell\ell} \bar{Q}^{-1} (\ell - Ax) \quad (2)$$

eşitliklerle yapılır (Doğanalp, 2016)..Tahmin noktalarındaki sinyal (s_p) ve jeoid ondülasyonu değerleri (N_p) ise;

$$s_p = Q_{sps} Q^{-1} (\ell - Ax) ; N_p = A_p x + s_p \quad (3)$$

eşitlikleri ile bulunur. Uygulanan modelin doğruluk kriteri olarak karesel ortalama hata m_0 hesaplanır.

$$m_0 = \pm \sqrt{\frac{(N_p - \ell)^2}{m}} \quad (4)$$

Burada, m , tahmin noktalarının sayısını göstermektedir (Doğanalp, 2016).

2.2. Kriging Yöntemi ile Enterpolasyon

Kriging yöntemi, jeostatistiksel modelleme yönteminin son aşamasıdır. Jeostatistiksel yöntemle modellemede, verilerin istatistiksel analizi yapıldıktan sonra, yapısal analiz için yarı-variogram modellemesi yapılır. Yarıvariogram, örnek çiftleri arasındaki h uzaklığının bir fonksiyonu olarak incelenen değişkenin uzaysal bağımlılık derecesini ifade eder. Eldeki veriler kullanılarak deneysel yarı-variogram elde edilir. Daha sonra bu deneysel yarı-variogram matematiksel modele uydurulur. Bu matematiksel yarı-variogram ise Kriging hesaplama işleminin girdisini oluşturur. Yarı-variogram aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır.

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i) - Z(x_i - h)]^2 \quad (5)$$

Burada, $\gamma(x)$ yarı-variogram değeri, h , i ve diğer noktalar arasındaki mesafe, $N(h)$: h uzunluğundaki nokta çiftleri sayısı (ya da bölge içindeki h vektörü sayısı), $Z(x_i)$: değişkenin i noktasındaki ölçülen değeri, $Z(x_i-h)$: değişkenin (x_i-h) noktasında ölçülen değeridir. Bu deneysel yarı-variogram fonksiyonu her doğrultuda ve her ölçüm çifti için hesaplanır daha sonra uygun bir parametrik fonksiyon uydurulur. Literatürde en çok kullanılan modeller, küresel, üstel (exponential), gauss, ve doğrusal modellerdir. Bu modellerde a etki mesafesi (range), yani konumsal bağımlılığın mesafesidir. c eşik değer (sill), yani maksimum varyansdır, c_0 kontrolsüz etki varyansı (nugget effect), yani çalışma alanının homojenliğini ifade eden kısım ve h uygulama mesafesidir. Deneysel yarı-variograma uydurulan matematiksel model Kriging interpolasyonu için gerekli olan giriş parametrelerini (ağırlık katsayılarını) sağlar. Kriging yönteminin temel bağıntısı aşağıda verildiği gibidir.

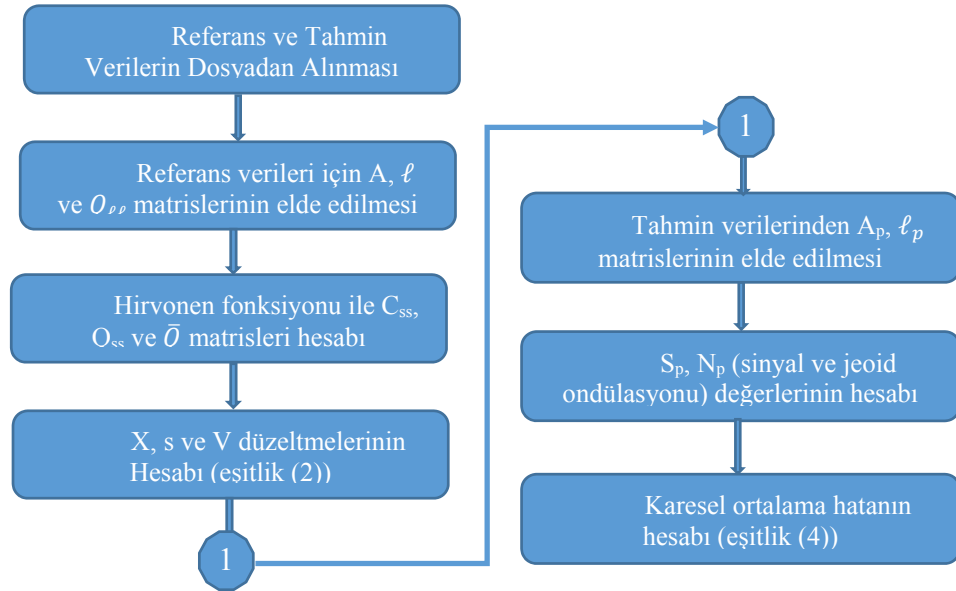
$$Z(x_0) = \sum_{i=1}^N W_i Z(x_i) \quad (6)$$

Burada; $Z(x_0)$, x_0 noktasında bilinmeyen ancak tahmin edilen Z değeri, W_i , $Z(x_0)$ 'nin hesabında kullanılan her bir $Z(x_i)$ ye karşılık gelen ağırlık değerleri, $Z(x_i)Z(x_0)$ 'nin tahmin edilmesinde kullanılan bilinen verileri, N ise $Z(x_0)$ 'in hesabında kullanılan nokta sayısıdır. Simple kKriging, Ordinary Kriging, Universal Kriging, Cokriging, Indicator Kriging gibi birçok Kriging yöntemi vardır. Bu çalışmada en yaygın iki yöntem olan Simple Kriging ve Ordinary Kriging kullanılmıştır. Simple Kriging verilerin normal dağılıma uymasını gerektirir. Verilerin durumuna bağlı olarak farklı Kriging yöntemleri kullanılmaktadır.

3. Sayısal Uygulama

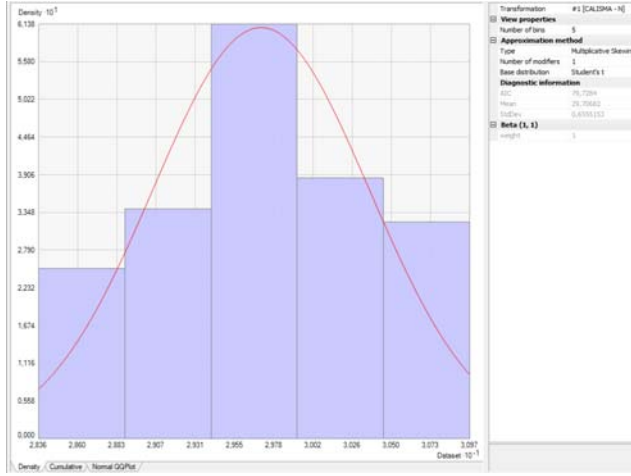
Çalışma alanı olarak, Samsun ili kent bilgi sistemi oluşturma çalışmalarını projesinin verileri kullanılmıştır. Yapılan çalışmada yaklaşık 421 noktanın yatay koordinatları, elipsoidal ve ortometrik yükseklik değerleri (X, Y, h, H) elde edilmiştir. Bu noktalardan nokta yoğunluğu ve uzaklık değerlerine göre seçilen 40 tanesi uygulama verisi olarak alınmıştır.

EKKK Yöntemi Uygulaması: EKKK yöntemi uygulamasında uygulama verilerinden 20 nokta referans noktası, diğer noktalar tahmin noktası olarak alınmıştır. Verilerden elde edilecek fonksiyon olarak polinomsal fonksiyon seçilmiştir. MatLab uygulama dilinde yazılmış olan programla veriler 1., 2. ve 3. derece polinomsal yöntemle göre kollokasyon yöntemi ile çözülmüş ve (4) eşitliğiyle karesel ortalama hatalar elde edilmiştir. Veri grubu elde edilirken deneysel varyans Hirvonen fonksiyonu kullanılarak elde edilmiştir. Yapılan çalışmanın İş akışı Şekil 2’de verilmiştir.

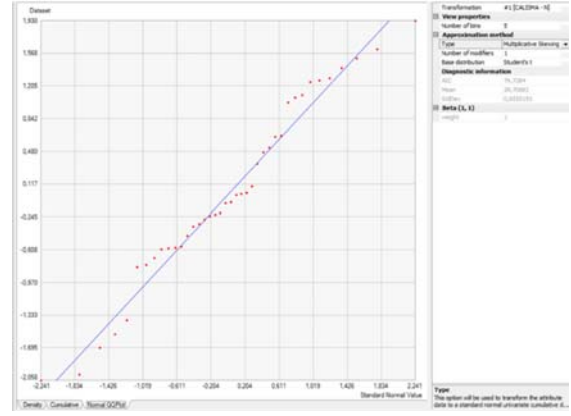


Şekil 2. EKKK Yöntemi İş Akışı

Kriging Yöntemi Uygulaması: Kriging yöntemi için ArcMap 10.3 programı kullanılmıştır. Öncelikle verilerin istatistiksel analizi yapılmış olup, elde edilen sonuçlar Şekil 3’de, verilerin QQ-Plot grafiği Şekil 4’de verilmiştir. QQ (Quantile-Quantile) plot, eğer veriler 45°’lik doğru üzerinde yoğunlaşmışsa, bu verilerin normal dağılıma uyduğunu göstermektedir. Şekil 3 ve 4 incelendiğinde verilerin normal dağılım olduğu görsel olarak dahi görülmektedir. Bu durum Simple Kriging uygulamasının yeterli olacağını göstermektedir.



Şekil 3. Verilerin İstatistiksel analizi ve histogramı



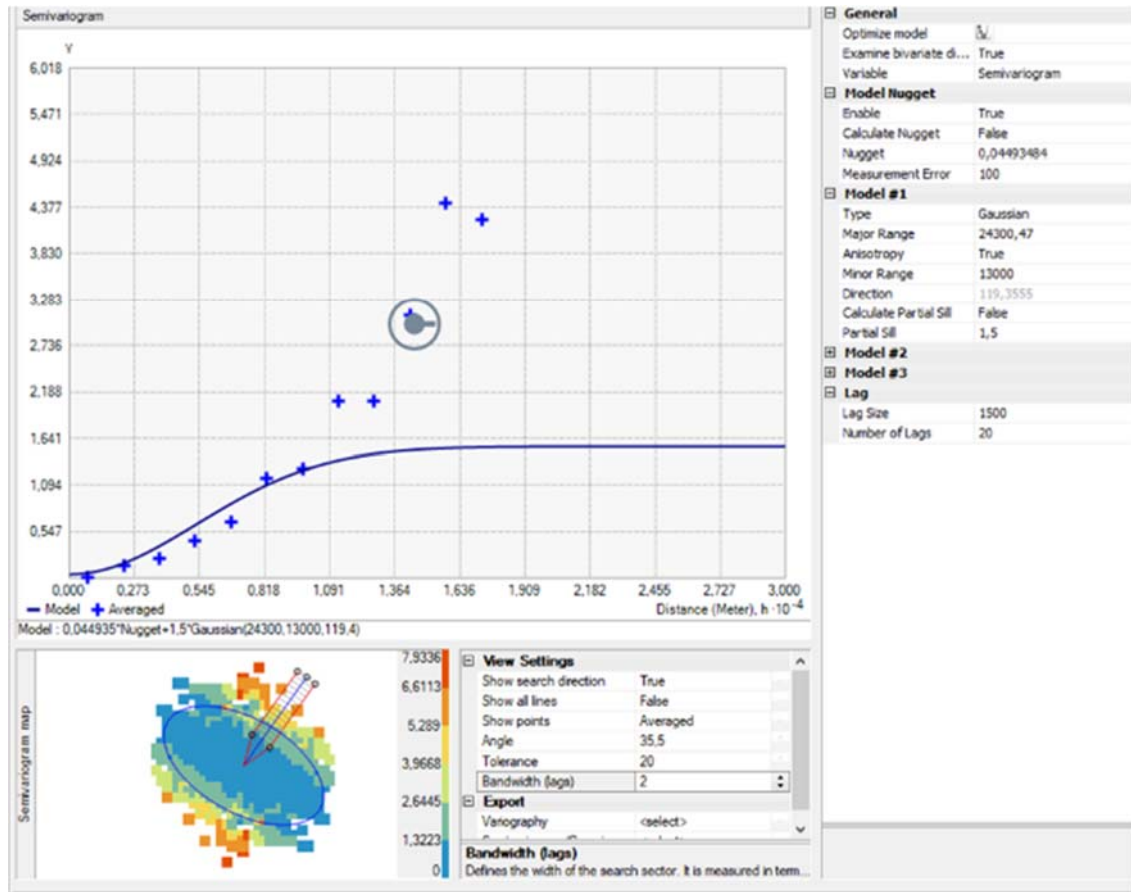
Şekil 4. Verilerin Normal QQ-Plot Gösterimi

Verilerin normal dağılıma uyduğu teyit edildikten sonra, verilerin yarı-variogram analizi yapılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda aşağıdaki parametreler kullanılarak uygun yarı-variogramlar elde edilmiştir (Tablo 1).

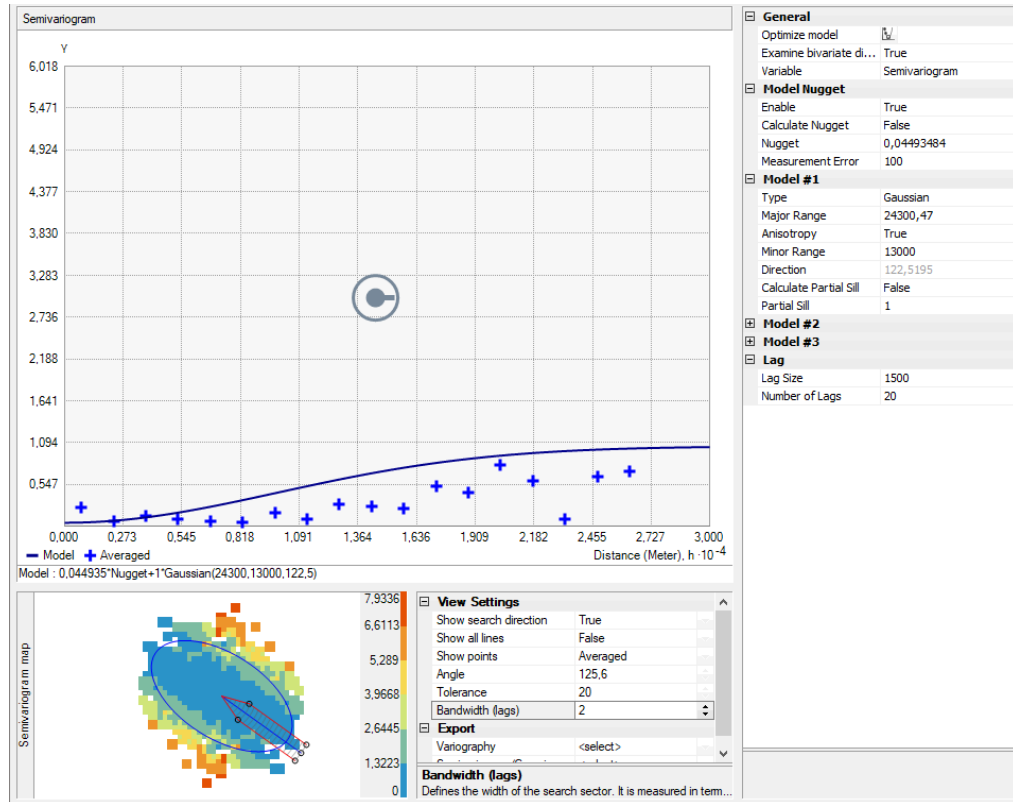
Tablo 1. Simple Kriging Yöntemi İçin Kullanılan Parametreler

Aralık (Lag)	1500 m
Maksimum Mesafe	30000 m
Tolerans Açısı	20°
Tolerans Açısı Mesafesi	2 x lag

Elde edilen yarı-variogram grafikleri Şekil 5 ve 6'de, yarı-variogram parametreleri ise Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 5. Yarı-Variogram 35,5° Yönünde

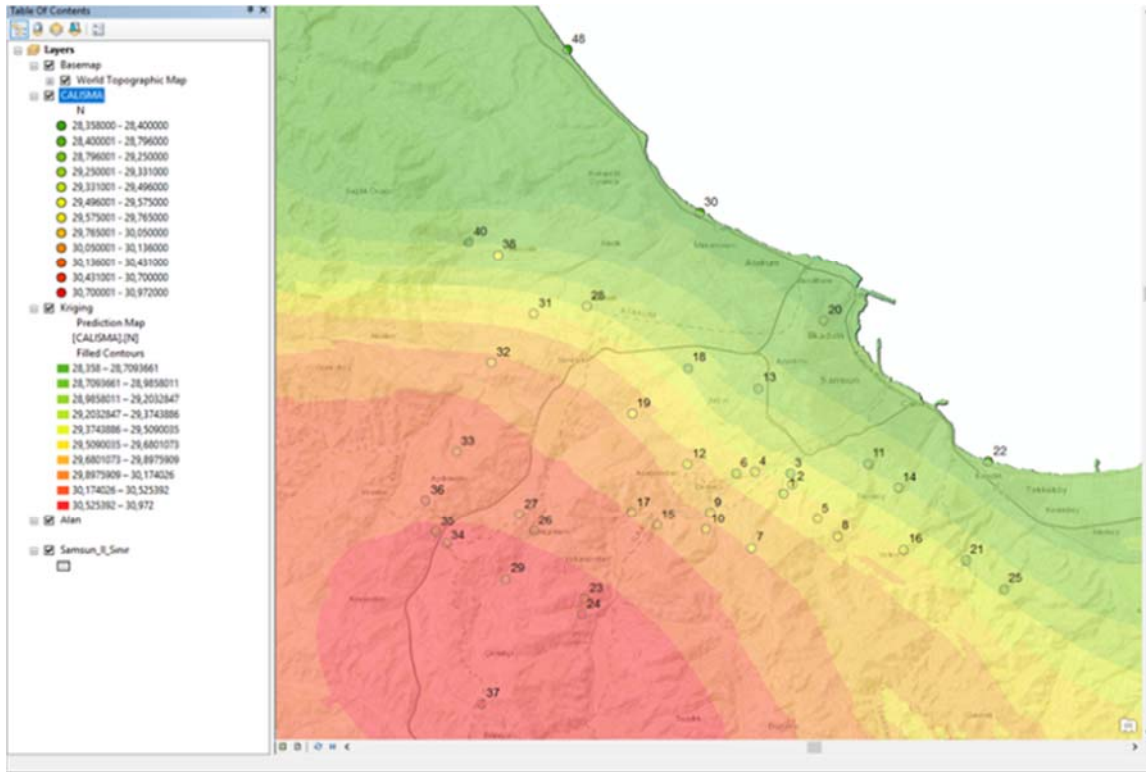


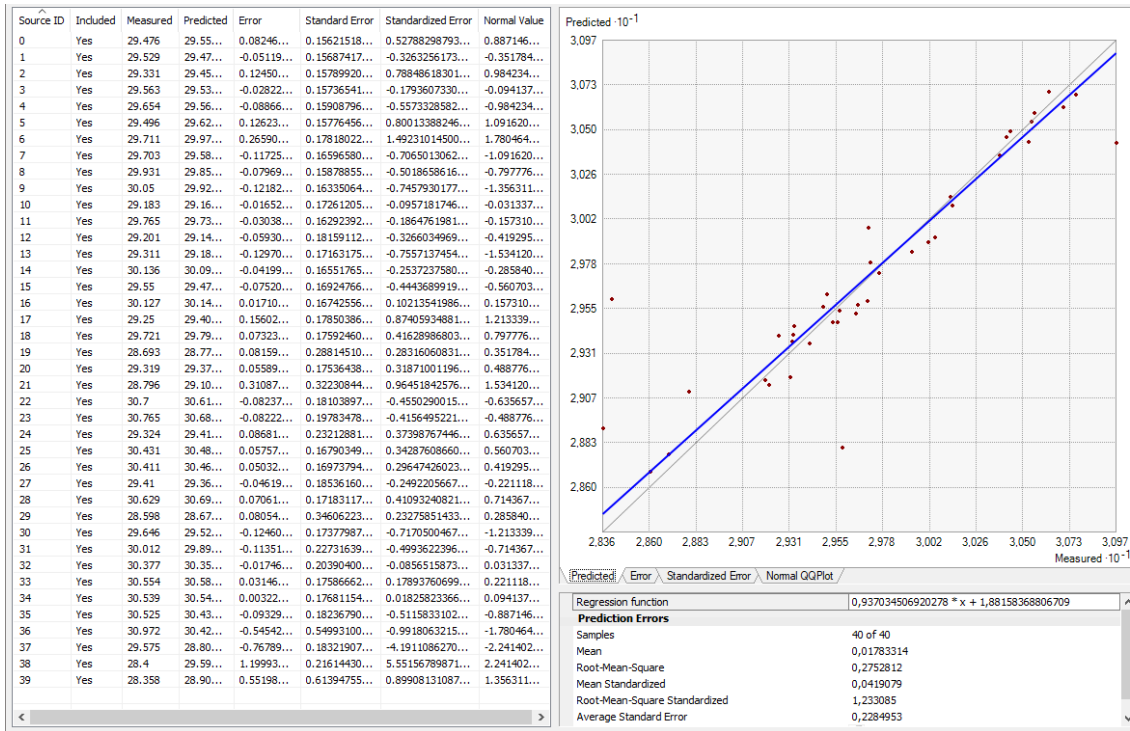
Şekil 6. Yarı-Variogram 125° Yönünde

Tablo 2: Yarı-Variogram Parametreleri

Model	Gaussian
Ana Etki Mesafesi	24000
İkincil Etki Mesafesi	13000
Yön	120 ⁰
Külçe Etkisi	0,05
Kısmi Sill	1,5

Matematiksel yarı-variogram modeli elde edildikten sonra Simple Kriging modülü ile N değerleri tahmin edilmiştir. Şekil 7 ve 8'de verilen çapraz doğrulama sonuçları, elde edilen tahminlerin kabul edilebilirliğini göstermektedir.

**Şekil 7.** Çalışma sahasının simple kriging ile modellenmesi



Şekil 8. Hesaplama Hataları ve Hataların grafiksel gösterimi

Şekil 7'de çalışma sahasının modellenmiş hali ve modellemede kullanılan veriler renk kodu ile gösterilmiştir. Burada sadece 40 nolu veri ile 38 nolu verinin olduğu bölgede uyumsuzluk vardır. Diğer bölgeler oldukça uyumludur. Şekil 8'de ise verilerin hesaplanmasındaki hata payları ve hataların grafiksel gösterimi verilmiştir. Şekil incelendiğinde en büyük tahmin hatasının 38 nolu noktada olduğu görülmektedir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Yapılan uygulama sonucunda EKKK yöntemi ile ilgili 1., 2., ve 3. derece polinomlarla yapılan çözümlerden aşağıdaki karesel ortalama hata değerleri elde edilmiştir.

Tablo 3. EKKK Yöntemi Sonuçları

Polinomun Derecesi	Karesel Ortalama Hata (cm)	Polinom Eşitliği
1	24,30	$N=29,597+ -1,095*10^{-4} *X+ -6,724*10^{-5}*Y$
2	24,43	$N=29,531+ -1,070*10^{-4} *X+ -6,805*10^{-5}*Y$ $+1,052*10^{-10}*X^2+3,390*10^{-9}*Y^2+2,282*10^{-10}*X*Y$
3	36,21	$N=29,545+ -1,172*10^{-4} *X+ -7,427*10^{-5}*Y$ $+5,155*10^{-9}*X^2+2,959*10^{-9}*Y^2-2,414*10^{-9}*X*Y$ $+1,245*10^{-12}*X^3+0,081*10^{-12}*Y^3+0,179*10^{-12}*$ $X^2*Y+0,304*10^{-12}*X*Y^2$

Elde edilen karesel ortalama hata değerleri irdelendiğinde 1. ve 2. derece polinomlardan elde edilen değerlerin oldukça birbirine yakın olduğu ve kabul edilebilir olduğu görülmüstür. 3. derece polinomdan elde edilen karesel ortalama hata değeri büyüme eğilimi göstermiştir. Ayrıca 4. derece polinom çözümü de denenmiş fakat karesel ortalama hatanın büyümesi nedeniyle sonuçlardan çıkarılmıştır. Bu durumda EKKK yöntemi ile jeoid belirlemede bu uygulama bölgesi için 1. derece polinomun yeterli olduğu söylenebilir.

Kriging yöntemi ile elde edilen verilerden aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 4. Simple Kriging Yöntemi ile elde edilen sonuçlar

Karesel ortalama hata	27,5 cm
Ortalama standart hata	22,8 cm
Polinom Eşitliği	$N= 0,937 * X+ 1,88$

EKKK ve Kriging yöntemlerinin sonuçları değerlendirildiğinde her iki yöntemin de yaklaşık aynı karesel ortalama hatayı verdiği (24,30 cm. ve 27,5 cm.) ve bu değerlerin jeoid belirleme işlemi için kabul edilebilir olduğu görülmüstür.

Kaynaklar

- Aksoy, A. ve Güneş İ.H.(1990). *Jeodezi I Ders Notları*. İTÜ. Matbaası, Gümüşsuyu, İstanbul.
- Aksoy, A., Ayhan T., elik R.N., Demirel H., Deniz R. ve Gürkan O. (1999). *Güncel gelişmeler işığında mekansal bilgi sistemleri için jeodezik altyapı ve problemleri*. TMMOB Harita ve Kadastro Mühendisleri Odası İstanbul Őubesi Eğitim dizisi, 28 Mayıs, İstanbul.
- Jarmolovski, W. (2013), A priori noise and regularization in least squares collocation of gravity anomalies. *Geodesy and cartography*. Vol. 62, No 2, pp. 199-216
- Featherstone, W.E., Dentith,M.C., Kirbiy,J.F., (1998). Strategies for accurate determination of orthometric heights from GPS. *Survey Review*. 34(267), pp. 278-296
- Soycan, M. (2002). *Jeoid yüksekliklerinin GPS ve hassas trigonometrik nivelman olleri ile belirlenmesi*. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul.
- Grafarend, E.W. (1994). *What is geoid? Geoid and itr geophysical interpretations* Eds. Petr Vanicek and Nikolas T. Chrisou. Chapter 1. CRC press, Boca Raton, FL, USA.
- Yılmaz, M., (2005). *İstanbul Metropolitan Alanda Geoid Araştırması*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Erol, B. ve elik, R.N. (2005). Prezisyonlu lokal geoid modeli belirlenmesinde örnek bir inceleme – GPS/Nivelman ve geoid yüksekliklerinin entegrasyonu. *TMMOB Harita ve Kadastro Mühendisleri Odası, 10. Türkiye Harita Bilimsel ve Teknik Kurultayı*. Ankara. 28 Mart- 1 Nisan.
- Bolat S. (2013), *Lokal jeoid belirlemede kullanılan enterpolasyon yöntemleri: Samsun ili rneği*. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Samsun.
- Sjöberg, L.E. (1994). *Techniques for jeoid determination, Geoid and its geophysical interpretations*, Eds. Petr Vanicek and Nikolas T. Christou. Chapter 2, CRC pres, Boca Raton, FL, USA.
- Öztürk, E., Őerbetçi, M. (1992). *Dengeleme Hesabı III*. Karadeniz Teknik Üniversitesi yayınları. Trabzon.
- Doğanalp, S. and Selvi, H.Z., (2015), Local geoid determination in strip area projects by using polynomials, least-squares collocation and radial basis functions. *J. Measurement*. 73, No. 9, 429-438.
- Demirel, H. (1977). *En Kk Kareler Yntemine göre prediksyon ve Kollokasyon*. İDMMA. İstanbul.
- Doğanalp, S., (2016). Geoid height computation in strip-area projects by using least squares collocation, *Acta Geodyn. Geomater*. Vol. 13, No. 2 (182), 167–176.

- Krynski, J. and Lyszkowicz, A. (2006). Centimetre quasigeoid modeling in Poland using heterogeneous data. *Proceedings of the 1st International Symposium of the International Gravity Field Service, "Gravity Field of the Earth" Harita Dergisi*. Special Issue 18, pp. 37–42, Ankara, Turkey.
- Moritz, H. (1976). *Covariance function in least squares collocation*. Reports of the Department of Geodetic Science, No. 240, Ohio State University.
- Tscherning, C.C. and Rapp, R.H. (1974). *Closed covariance expressions for gravity anomalies, geoid undulations, and deflections of the vertical implied by anomaly degree variance models*. Reports of Department of Geodetic Science, No. 208, The Ohio State University, Columbus, Ohio.
- URL1: https://jeodezi.boun.edu.tr/sites/jeodezi.boun.edu.tr/files/dosyalar/files/JEODEZI_BUKRDAE_GED.pdf, (Erişim Tarihi: 05 Ekim 2018).

Fonksiyonel Derecelendirilmiş Kirişlerin Serbest Titreşim Analizi

Muhittin TURAN^{1*}, Volkan KAHYA²

¹Bayburt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Bayburt, Türkiye

²Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Trabzon, Türkiye

*Sorumlu Yazar: mturan@bayburt.edu.tr

Geliş Tarihi: 15.08.2018

Kabul Tarihi: 25.12.2018

Öz

Bu çalışmada, birinci mertebe kayma deformasyonu teorisine dayalı olarak fonksiyonel derecelendirilmiş kirişlerin serbest titreşim analizi Navier tipi çözüm yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Hareket denklemleri Lagrange eşitlikleri ile türetilmiş, problemin çözümünde ise trigonometrik fonksiyonlar kullanılmıştır. Farklı sınır şartlarına, hacimsel oran fonksiyonunun farklı k değerlerine ve kirişin açıklığının yüksekliğine oranına bağlı olarak doğal frekanslar sayısal olarak hesaplanmıştır. Sayısal sonuçlar literatürle kıyaslanmış ve oldukça uyumlu oldukları görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Fonksiyonel derecelendirilmiş malzeme, Navier metodu, Birinci mertebe kayma deformasyonu teorisi.

Free Vibration Analysis of Functionally Graded Beams

Abstract

In this study, the free vibration analysis of functionally graded (FG) beams is performed Navier type solution method according to the first-order shear deformation beam theory. The governing equations are derived from the Lagrange's equations, and they are solved by using trigonometric series. Natural frequencies are calculated numerically for different boundary conditions, power-law indices and span-to-height ratios. Comparisons show in good agreement with the literature.

Keywords: Functionally graded material, Navier method, Free vibration, First-order shear deformation theory.

1. Giriş

Fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler (FDM), özel kompozitler olup bileşiminde bulunan malzemelerin mekanik özellikleri bir noktadan diğerine düzenli ve sürekli olarak değişmektedir. Klasik kompozit malzemelerde farklı malzeme özelliklerinden dolayı birleşim noktasında meydana gelen keskin değişiklikler, bu noktada gerilme yığılmalarına ve çatlak gelişimine sebep olabilir. FDM'lerde ise bir malzemedan diğerine derecelendirilmiş şekilde geçiş sağlandığından bu sorunların en aza indirgenmesi hedeflenmiştir.

Literatür incelendiğinde, FDM kirişlerle ilgili farklı teorileri esas alan çok sayıda çalışma olduğu görülür. Bu çalışmalar, aşağıda özetlenmiştir.

Aydogdu ve Taskin (2007), basit mesnetli FDM kirişin serbest titreşimini çeşitli yüksek merteye kiriş teorilerini kullanarak incelemiştir. Çalışmalarında, elastisite modülünün yükseklik boyunca bir kuvvet fonksiyonuna göre değiştiği kabul edilmiştir. Hareket denklemleri Hamilton prensibi ile elde edilmiş, Navier tipi çözüm yöntemi kullanılarak kirişin frekansları bulunmuştur. Li (2008), FDM kirişlerin statik ve dinamik analizleri için kayma deformasyonları ve dönel atalet etkilerinin Timoshenko teorisi ile dikkate alındığı bir çözüm metodu önermişlerdir. Burada, tüm malzeme özellikleri kiriş yüksekliğinin keyfi fonksiyonları olarak seçilmiştir. Matematik model olarak dördüncü mertebeden bir diferansiyel denklem türetilmiş; yer değiştirme, dönme, iç kuvvetler ve gerilmeler, bu denklemin çözümleri olarak tanımlanmıştır. Sina vd. (2009), FDM kirişlerin serbest titreşim analizi için geleneksel birinci merteye kiriş teorisinden farklı yeni bir teori önermişlerdir. Kirişte yanal normal gerilmelerin sıfır olduğu varsayılarak Hamilton prensipleri yardımıyla hareket denklemleri türetilmiştir. Şimşek (2010b), farklı yüksek merteye kiriş teorilerini göz önüne alarak FDM kirişlerin temel frekanslarını analitik olarak elde etmiştir. Thai ve Vo (2012), literatürde mevcut çeşitli yüksek merteye kayma deformasyonu teorilerini FDM kirişlerin eğilme ve serbest titreşim analizlerinde kullanmışlardır. Göz önüne alınan, teorilerde kiriş yüksekliği boyunca kayma şekil değiştirmesinin yüksek merteye değişimi dikkate alınmaktadır. Nguyen vd. (2013), eksenel yük altındaki FDM kirişlerin statik ve serbest titreşim analizleri için birinci merteye kayma deformasyonu teorisine dayalı analitik çözüm geliştirmişlerdir. Çalışmada, kayma şekil değiştirme enerjisinin dengesinden yararlanılarak türetilen enine kayma rijitliği sayesinde kesmede düzeltme çarpanı analitik olarak elde edebilmektedir. Hadji vd. (2016), FDM kirişlerin statik ve serbest titreşim analizleri için yeni bir yüksek merteye kayma deformasyon modeli geliştirmişlerdir. Teori, kiriş yüksekliği boyunca kayma gerilmesinin yüksek mertebeden değişimini hesaba katmaktadır. Navier tipi analitik çözüm ile sayısal sonuçlar elde edilmiştir. Chen ve Chang (2017), FDM Euler-Bernoulli kirişlerinin serbest titreşimlerini dönüştürülmüş kesit yöntemi ile incelemiştir. Kirişte malzeme özellikleri yükseklik boyunca bir kuvvet fonksiyonuna göre değişmektedir. Yazarlar, kirişin doğal

frekansları için kapalı formda çözümler elde etmişlerdir. Lee ve Lee (2017), FDM Euler-Bernoulli kirişlerinin serbest titreşimlerini transfer matrisi metoduyla incelemiştir. Yazarlar, kirişin iki ucunda sınır şartları arasında bir ilişki kurarak FDM kiriş için kesin transfer matrisini elde etmişlerdir. Bu metodun, malzeme özelliklerinin yükseklik boyunca kuvvet fonksiyonuna göre değiştiği problemlerde doğal frekanslar ve mod şekillerinin hesabında gayet kullanışlı olduğunu ifade etmişlerdir. Bu analitik metotlara ilave olarak sonlu elemanlar metodunu kullanan Kahya ve Turan (2017), FDM kirişlerin serbest titreşim ve burkulma analizleri için birinci mertebeye kiriş teorisine dayalı beş düğüm noktalı ve on serbestlik dereceli bir sonlu eleman önermişlerdir. Malzeme özelliklerinin yükseklik boyunca bir kuvvet fonksiyonuna göre değiştiğini kabul etmişler; Lagrange denklemleri yardımıyla kütle, rijitlik ve eleman rijitlik matrislerini türetmişlerdir. Bu çalışmanın devamı niteliğindeki çalışmada; Kahya ve Turan (2018), fonksiyonel derecelendirilmiş sandviç kirişlerin titreşim ve stabilite analizlerini önerdikleri sonlu eleman modeli ile incelemiştir.

Bu çalışmanın amacı, birinci mertebeye kayma deformasyonu teorisine dayalı olarak fonksiyonel derecelendirilmiş kirişlerin doğal frekanslarını Navier tipi çözüm yöntemi ile elde etmektir. Hareket denklemleri Lagrange eşitlikleri ile türetilmiş, problemin çözümünde ise trigonometrik fonksiyonlar kullanılmıştır. Farklı sınır şartlarına, hacimsel oran fonksiyonunun farklı (k) değerlerine ve kirişin açıklığının yüksekliğine oranına bağlı olarak doğal frekanslar sayısal olarak hesaplanmıştır. Sayısal sonuçlar literatürle kıyaslanmış ve oldukça uyumlu oldukları görülmüştür.

2. Formülasyon

2.1. Malzeme Özellikleri

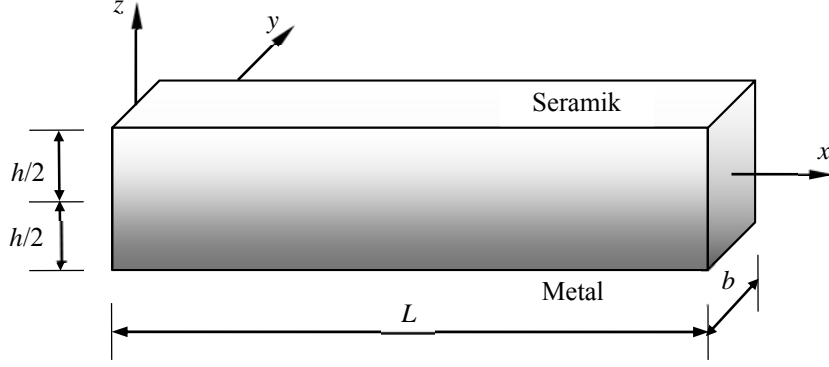
Dikdörtgen kesitli tipik bir FDM kiriş için boyutlar ve koordinat eksenleri Şekil 1'de görülmektedir. FDM kirişin üst yüzeyi tamamen seramik, alt yüzeyi ise tamamen metaldir. FDM kirişin lineer elastik, izotrop olduğu ve malzeme özelliklerinin yükseklik boyunca

$$P(z) = (P_s - P_m)V_c(z) + P_m \quad (1)$$

şeklinde değiştiği kabul edilmektedir. Burada P_s ve P_m sırasıyla seramik ve metal bileşenlerine ait malzeme özelliklerini (Elastisite modülü E , Poisson oranı ν , yoğunluk ρ) göstermektedir. V_c ise bileşimdeki seramiğin hacimsel malzeme oranını göstermektedir. Şekilde verilen izotrop FDM kiriş için V_c hacimsel malzeme oran fonksiyonu

$$V_c(z) = \left(\frac{2z-h}{2h} \right)^k, \quad -\frac{h}{2} \leq z \leq \frac{h}{2} \quad (2)$$

şeklinde tanımlıdır. Burada k negatif olmayan bir sayıdır.



Şekil 1. FDM kirişin geometrik özellikleri ve koordinat eksenleri

2.2. Birinci Mertebe Kayma Deformasyonu Kiriş Teorine Dayalı Analitik Çözüm

Birinci mertebe kayma deformasyonu kiriş teorisine göre kirişin tarafsız eksenini üzerinde olmayan herhangi bir noktasındaki yer değiştirmeleri

$$\begin{aligned} u(x, z, t) &= u^0(x, t) - z\phi^0(x, t), \\ w(x, z, t) &= w^0(x, t) \end{aligned} \quad (3)$$

şeklinde (Kahya ve Turan, 2017). Burada t zamanı ifade etmektedir. u^0 , w^0 ve ϕ^0 ise sırasıyla kirişin tarafsız eksenini üzerinde ölçülen yatay ve düşey yer değiştirmeler ile kesit dönmesini göstermektedir. Şekil değiştirme-yer değiştirme bağıntıları

$$\varepsilon_{xx} = u_{,x}^0 - z\phi_{,x}^0, \quad \gamma_{xz} = w_{,x}^0 - \phi^0 \quad (4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, ε_{xx} ve γ_{xz} sırasıyla normal ve kayma şekil değiştirmeleridir. $(\cdot)_{,x}$ ifadesi, x değişkenine göre türevi ifade etmektedir. Fonksiyonel derecelendirilmiş izotropik kiriş için bünye denklemleri

$$\sigma_{xx} = E(z)\varepsilon_{xx}, \quad \tau_{xz} = KG(z)\gamma_{xz} \quad (5)$$

şeklindedir. Burada, σ_{xx} ve τ_{xz} sırasıyla normal ve kayma gerilmeleridir. K kesmede düzeltme katsayısı olup dikdörtgen kesitler için $5/6$ 'dır. $G(z) = E(z) / 2[1 + \nu(z)]$ olarak tanımlıdır. $E(z)$, $G(z)$ ve $\nu(z)$ sırasıyla elastisite modülü, kayma modülü ve Poisson oranı olup kiriş yüksekliği boyunca değişmektedirler.

Hareket denklemleri

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial \Pi}{\partial q_i} = 0 \quad (6)$$

Lagrange denklemi yardımıyla elde edilmiştir. Burada q_i ve \dot{q}_i bağımsız değişkenler olup

$$\Pi = T - (U + V) \quad (7)$$

şeklinde tanımlıdır. (7) ifadesinde T kinetik enerjiyi, U şekil değiştirme enerjisini ve V dış yükün yaptığı işi göstermektedir.

Kirişin şekil değiştirme enerjisi

$$U = \frac{1}{2} \int_0^L \int_A (\sigma_{xx} \varepsilon_{xx} + \tau_{xz} \gamma_{xz}) dA dx \quad (8)$$

şeklinde olup A kirişin kesit alanıdır. Kirişin kinetik enerjisi ise

$$T = \frac{1}{2} \int_0^L \int_A \rho(z) (\dot{u}^2 + \dot{w}^2) dA dx \quad (9)$$

şeklinde tanımlıdır. Burada ρ malzeme yoğunluğudur. Üst nokta ile zamana göre türev ifade edilmektedir.

Kirişe eksenini doğrultusunda uçlarından etkileyen P_0 basınç kuvveti ile eksen boyunca etkileyen düşey q yayılı yükünün yaptığı iş

$$V = \frac{1}{2} \int_0^L P_0 (w_{,x}^0)^2 dx + \int_0^L q w^0 dx \quad (10)$$

şeklinde tanımlıdır. (8) ve (9) eşitlikleri kullanılarak şekil değiştirme enerjisi ve kinetik enerji ifadeleri aşağıdaki gibi elde edilir:

$$U = \frac{1}{2} \int_0^L \left\{ A_0 (u_{,x}^0)^2 - 2A_1 u_{,x}^0 \phi_{,x}^0 + A_2 (\phi_{,x}^0)^2 + B_0 \left((\phi^0)^2 - 2\phi^0 w_{,x}^0 + (w_{,x}^0)^2 \right) \right\} dx \quad (11)$$

$$T = \frac{1}{2} \int_0^L \left\{ I_0 (\dot{u}^0)^2 - 2I_1 \dot{u}^0 \dot{\phi}^0 + I_2 (\dot{\phi}^0)^2 + I_0 (\dot{w}^0)^2 \right\} dx \quad (12)$$

Burada;

$$[A_0, A_1, A_2] = \int_A E(z) [1, z, z^2] dA, \quad B_0 = \int_A KG(z) dA \quad (13)$$

$$[I_0, I_1, I_2] = \int_A \rho(z) [1, z, z^2] dA \quad (14)$$

şeklinde tanımlıdır. Sayısal çözüm için yer değiştirmeler aşağıdaki şekilde kabul edilmiştir (Kahya ve Turan, 2017):

$$u^0(x, t) = \sum_{i=1}^m \varphi_i(x) u_i(t), \quad w^0(x, t) = \sum_{i=1}^m \psi_i(x) w_i(t), \quad \phi^0(x, t) = \sum_{i=1}^m \theta_i(x) \phi_i(t) \quad (15)$$

Burada, $u_i(t)$, $w_i(t)$ ve $\phi_i(t)$ genelleştirilmiş koordinatları, $\varphi_i(x)$, $\psi_i(x)$ ve $\theta_i(x)$ ise kirişin uç şartlarına bağlı olarak değişen trigonometrik fonksiyonları, m ise trigonometrik seri sayısını göstermektedir. Tablo 1’de, çalışmada göz önüne alınan kirişler için mesnet şartlarını sağlayacak şekilde seçilen bu fonksiyonlar verilmiştir.

İş ve enerji ifadeleri, yukarıda verilen çözüm fonksiyonları da hesaba katılarak Lagrange denkleminde yazılırsa L boyundaki kiriş için hareket denklemi

$$\mathbf{M}\ddot{\mathbf{X}} + (\mathbf{K}_e - P_0 \mathbf{K}_g) \mathbf{X} = \mathbf{F} \quad (16)$$

olarak elde edilir. Burada \mathbf{M} , \mathbf{K}_e , \mathbf{K}_g ve \mathbf{F} sırasıyla sistem kütle, rijitlik ve geometrik rijitlik matrisleri ile yük vektörü olup

Tablo 1. Analitik çözümde kullanılan trigonometrik fonksiyonlar

Sınır Şartları	$\varphi_i(x)$	$\psi_i(x)$	$\theta_i(x)$
B-B	$\cos \frac{i\pi}{L} x$	$\sin \frac{i\pi}{L} x$	$\cos \frac{i\pi}{L} x$
A-S	$\sin \frac{(2i-1)\pi}{2L} x$	$1 - \cos \frac{(2i-1)\pi}{2L} x$	$\sin \frac{(2i-1)\pi}{2L} x$
A-A	$\sin \frac{2i\pi}{L} x$	$\sin^2 \frac{i\pi}{L} x$	$\sin \frac{2i\pi}{L} x$

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \mathbf{M}_{11} & \mathbf{M}_{12} & \mathbf{M}_{13} \\ \mathbf{M}_{12}^T & \mathbf{M}_{22} & \mathbf{M}_{23} \\ \mathbf{M}_{13}^T & \mathbf{M}_{23}^T & \mathbf{M}_{33} \end{bmatrix}, \mathbf{K}_e = \begin{bmatrix} \mathbf{K}_{11} & \mathbf{K}_{12} & \mathbf{K}_{13} \\ \mathbf{K}_{12}^T & \mathbf{K}_{22} & \mathbf{K}_{23} \\ \mathbf{K}_{13}^T & \mathbf{K}_{23}^T & \mathbf{K}_{33} \end{bmatrix}, \mathbf{K}_g = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{G}_{22} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix}, \mathbf{F} = \begin{Bmatrix} \mathbf{0} \\ \mathbf{F}_2 \\ \mathbf{0} \end{Bmatrix} \quad (17)$$

şeklindedir. Buradaki matrislerin açık ifadeleri Ekler'de basit mesnetli FDM kiriş için verilmiştir. \mathbf{X} yer değiştirme vektörü ise

$$\mathbf{X} = \{u_1 \quad \dots \quad u_m \quad w_1 \quad \dots \quad w_m \quad \phi_1 \quad \dots \quad \phi_m\}^T \quad (18)$$

şeklinde tanımlıdır. Serbest titreşim analizi için (16) denkleminde $\mathbf{F} = \mathbf{0}$ ve $P_0 = 0$ olarak alınır ve çözüm $\mathbf{X} = \mathbf{u}e^{i\omega t}$ şeklinde düşünülürse

$$(\mathbf{K}_e - \omega^2 \mathbf{M})\mathbf{u} = \mathbf{0} \quad (19)$$

denklemini elde edilir. Burada ω kirişin doğal frekansıdır. (19) denklem sistemi bir öz değer problemini vermektedir. Bu denklem sisteminin katsayılar matrislerini sıfır yapan ω değerleri kirişin doğal frekanslarıdır.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu bölümde, FDM kirişlerin serbest titreşimi birinci mertebe kayma deformasyonu teorisine dayalı Navier tipi çözüm yöntemi ile incelenmiş ve sayısal sonuçlar elde edilmiştir. Burada farklı mesnetlenme durumları, farklı kiriş uzunluğu ve hacimsel oran fonksiyonunun farklı k değerlerine göre analitik çözümün doğruluğu kontrol edilmiştir. Göz önüne alınan kiriş modelleri sırasıyla iki ucu ankastre kiriş (A-A), konsol kiriş (A-S) ve basit kiriş (B-B) şeklindedir.

Bu modelde kullanılan metal ve seramik FDM için malzeme özellikleri sırasıyla:

- $E_m = 70\text{GPa}$, $\rho_m = 2702\text{kg/m}^3$, $\nu_m = 0,3$
- $E_s = 380\text{GPa}$, $\rho_s = 3960\text{kg/m}^3$, $\nu_s = 0,3$

şeklindedir. Sayısal sonuçlar, serbest titreşim için

$$\bar{\omega} = \frac{\omega L^2}{h} \sqrt{\frac{\rho_m}{E_m}} \quad (20)$$

şeklinde boyutsuz olarak verilmiştir. Tablo 2’de analitik çözümde gerekli terim sayısını belirlemek için yakınsama kontrolü yapılmıştır. 12 terim için analitik sonuçların yeterli doğrulukta olduğu kabul edilmiştir.

Tablo 3 ve 4’de çeşitli sınır şartlarına göre FDM kirişlerin boyutsuz doğal frekansları $L/h = 5$ ve 20 için verilmiştir. Bu tablolarda analitik çözümler literatürde verilen sonuçlarla kıyaslanmıştır. Sonuçların uyumlu olduğu görülmüştür. k ’nin değeri arttıkça boyutsuz doğal frekanslar tüm mesnetlenme durumları için azalmaktadır. Ayrıca en büyük boyutsuz doğal frekans A-A kirişte en küçüğü ise A-S kirişte meydana gelmektedir.

Şekil 2-4’de çeşitli mesnet durumları için FDM kirişlerin boyutsuz doğal frekanslarının L/h ’ye göre değişimleri verilmiştir. Tüm grafikler incelendiğinde L/h ’nin artmasıyla boyutsuz doğal frekansların azaldığı ve $L/h = 20$ gibi bir değerden sonra sabit kaldığı görülmektedir. En büyük doğal frekanslar, $k = 0$ ’da yani kirişin seramik olması durumunda ortaya çıkmaktadır. k arttıkça doğal frekansların azaldığı bu grafiklerden de görülmektedir.

Tablo 2. Farklı sınır şartlarına sahip FDM kirişlerin boyutsuz doğal frekanslarının analitik çözümde kullanılacak terim sayısına göre değişimi ($L / h = 5, k = 1$)

Terim Sayısı (m)	Sınır Şartları		
	B-B	A-A	A-S
2	3,9902	8,0962	1,4697
4	3,9902	7,9992	1,4656
6	3,9902	7,9669	1,4645
8	3,9902	7,9506	1,4641
10	3,9902	7,9407	1,4638
12	3,9902	7,9341	1,4636
14	3,9902	7,9293	1,4635
16	3,9902	7,9257	1,4635

Tablo 3. Çeşitli sınır şartlarına sahip FDM kirişlerin boyutsuz doğal frekansları ($L/h = 5$)

Kiriş	Teori	$k = 0$	$k = 0,5$	$k = 1$	$k = 2$	$k = 5$	$k = 10$	$k \rightarrow \infty$
A-A	Analitik	10,04695	8,70984	7,93407	7,21936	6,67601	6,34923	5,22031
	Şimşek (2010a) ⁽¹⁾	10,0705	8,74674	7,95034	7,17674	6,49349	6,16515	5,23254
	Nguyen vd. (2015) ⁽²⁾	10,0726	8,7463	7,9518	7,1776	6,4929	6,1658	-
	Vo vd. (2014) ⁽³⁾	10,0678	8,7457	7,9522	7,1801	6,4961	6,1662	-
B-B	Analitik	5,15248	4,40789	3,99024	3,63439	3,43120	3,31344	2,67718
	Şimşek (2010a)	5,15274	4,41108	3,99042	3,62643	3,40120	3,28160	2,67732
	Nguyen vd. (2015)	5,1528	4,4102	3,9904	3,6264	3,4009	3,2815	-
	Vo vd. (2014)	5,1528	4,4019	3,9716	3,5979	3,3743	3,2653	-
A-S	Analitik	1,89599	1,61814	1,46380	1,33449	1,26527	1,22487	0,98514
	Şimşek (2010a)	1,89523	1,61817	1,46328	1,33254	1,25916	1,21834	0,98474
	Nguyen vd. (2015)	1,8957	1,6182	1,4636	1,3328	1,2594	1,2187	-
	Vo vd. (2014)	1,8952	1,6180	1,4633	1,3326	1,2592	1,2184	-

⁽¹⁾ Parabolik kayma deformasyonu teorisine dayalı analitik çözüm

⁽²⁾ Yüksek mertebe kayma deformasyonu teorisine dayalı analitik çözüm

⁽³⁾ Yüksek mertebe kayma deformasyonu teorisine dayalı sonlu eleman metodu

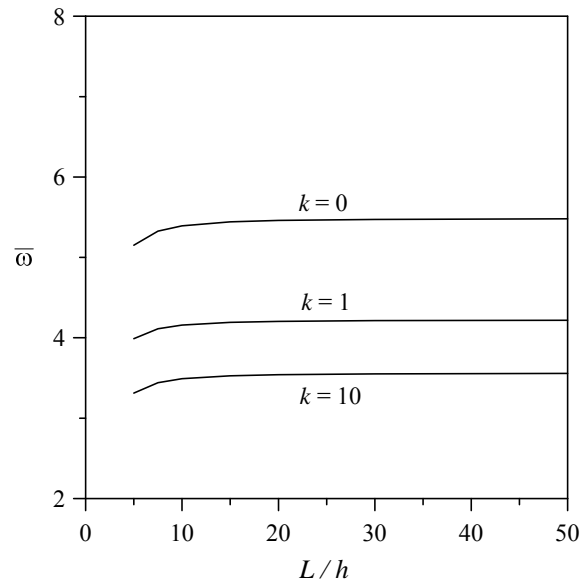
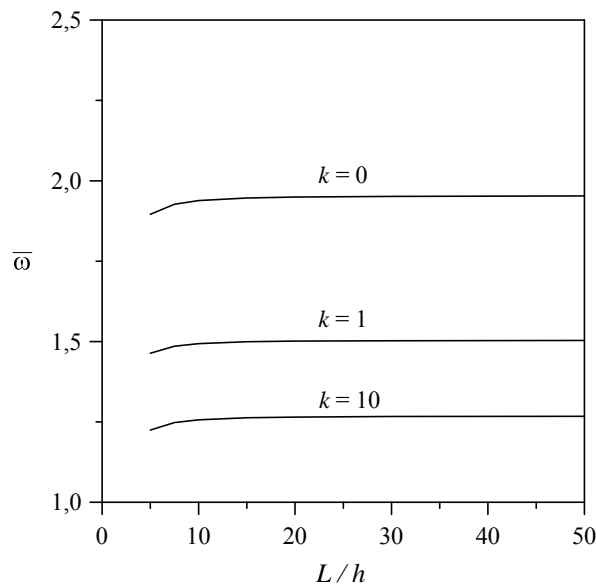
Tablo 4. Çeşitli sınır şartlarına sahip FDM kirişlerin boyutsuz doğal frekansları ($L/h = 20$)

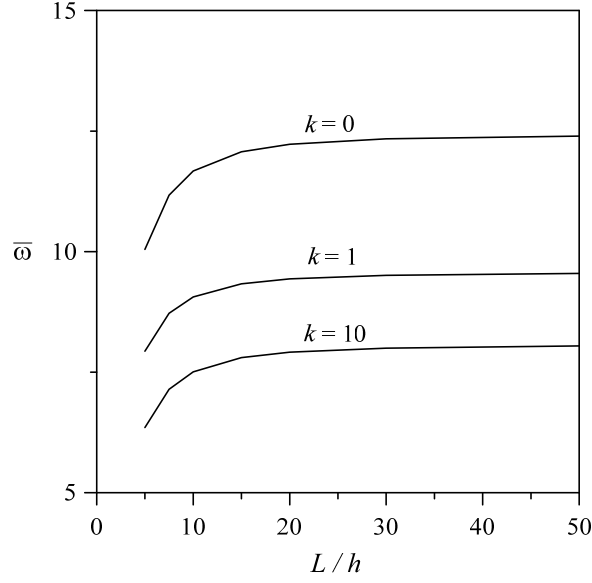
Kiriş	Teori	$k = 0$	$k = 0,5$	$k = 1$	$k = 2$	$k = 5$	$k = 10$	$k \rightarrow \infty$
A-A	Analitik	12,2259	10,4273	9,4331	8,6056	8,1715	7,9145	6,7034
	Şimşek (2010a) ⁽¹⁾	12,2238	10,4287	9,4316	8,5975	8,1446	7,8858	-
	Nguyen vd. (2015) ⁽²⁾	12,2243	10,4269	9,4319	8,5977	8,1446	7,8860	-
	Vo vd. (2014) ⁽³⁾	12,2228	10,4279	9,4328	8,5994	8,1460	7,8862	-
B-B	Analitik	5,4603	4,6509	4,2051	3,8368	3,6509	3,5416	2,9964
	Şimşek (2010a)	5,4603	4,6516	4,2050	3,8361	3,6485	3,5390	-
	Nguyen vd. (2015)	5,4603	4,6506	4,2051	3,8361	3,6485	3,5390	-
	Vo vd. (2014)	5,4603	4,6506	4,2039	3,8343	3,6466	3,5379	-
A-S	Analitik	1,9497	1,6604	1,5011	1,3698	1,3039	1,2651	1,0701
	Şimşek (2010a)	1,9495	1,6605	1,5011	1,3696	1,3033	1,2645	-
	Nguyen vd. (2015)	1,9496	1,6602	1,5011	1,3696	1,3034	1,2646	-
	Vo vd. (2014)	1,9496	1,6603	1,5011	1,3696	1,3034	1,2645	-

⁽¹⁾ Parabolik kayma deformasyonu teorisine dayalı analitik çözüm

⁽²⁾ Yüksek mertebe kayma deformasyonu teorisine dayalı analitik çözüm

⁽³⁾ Yüksek mertebe kayma deformasyonu teorisine dayalı sonlu eleman metodu

**Şekil 2.** Basit mesnetli FDM kirişlerin boyutsuz doğal frekanslarının L/h 'ye göre değişimi**Şekil 3.** Konsol FDM kirişlerin boyutsuz doğal frekanslarının L/h 'ye göre değişimi



Şekil 4. İki ucu ankastre FDM kirişlerin boyutsuz doğal frekanslarının L/h 'ye göre değişimi

4. Sonuçlar ve Öneriler

FDM kirişlerin serbest titreşimi birinci mertebeye kayma deformasyonu teorisine dayalı analitik çözüm olan Navier tipi çözüm yöntemi ile incelenmiştir. Burada problemin çözümü için trigonometrik seri fonksiyonlar önerilmiştir. Bu fonksiyonlarla elde edilen doğal frekanslar literatür ile kıyaslanmış ve analitik çözümün oldukça iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Mevcut çözümün bu problem için performansı yeterlidir. Ayrıca bu çözüm metodu ile FDM sandviç kirişlerin serbest titreşimi de incelenebilir.

Ekler

Birinci mertebeye kiriş teorisiyle basit mesnetli FDM kiriş için elde edilen analitik çözümde kütle, rijitlik, geometrik rijitlik matrislerinin ve yayılı yük vektörünün elemanları aşağıda açık olarak yazılmıştır.

a) Kütle matrisinin elemanları:

$$\mathbf{M}_{11} = \mathbf{M}_{22} = \begin{bmatrix} \frac{L}{2} I_0 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{L}{2} I_0 \end{bmatrix}_{m \times m}, \quad \mathbf{M}_{12} = \mathbf{M}_{12}^T = \mathbf{M}_{23} = \mathbf{M}_{23}^T = 0, \quad (\text{E1})$$

$$\mathbf{M}_{13} = \mathbf{M}_{13}^T = \begin{bmatrix} \frac{L}{2} I_1 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{L}{2} I_1 \end{bmatrix}_{m \times m}, \quad \mathbf{M}_{33} = \begin{bmatrix} \frac{L}{2} I_2 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{L}{2} I_2 \end{bmatrix}_{m \times m} \quad (\text{E2})$$

b) Rijitlik matrisinin elemanları:

$$\mathbf{K}_{11} = \begin{bmatrix} \frac{1^2 \pi^2}{2L} A_0 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{m^2 \pi^2}{2L} A_0 \end{bmatrix}_{m \times m}, \quad \mathbf{K}_{12} = \mathbf{K}_{12}^T = 0,$$

$$\mathbf{K}_{13} = \begin{bmatrix} \frac{1^2 \pi^2}{2L} A_1 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{m^2 \pi^2}{2L} A_1 \end{bmatrix}_{m \times m}, \quad \mathbf{K}_{23} = \mathbf{K}_{23}^T = \begin{bmatrix} \frac{1\pi}{2} B_0 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{m\pi}{2} B_0 \end{bmatrix}_{m \times m}, \quad (\text{E3})$$

$$\mathbf{K}_{22} = \begin{bmatrix} \frac{1^2 \pi^2}{2L} B_0 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{m^2 \pi^2}{2L} B_0 \end{bmatrix}_{m \times m}, \quad \mathbf{K}_{33} = \begin{bmatrix} \frac{L}{2} B_0 + \frac{1^2 \pi^2}{2L} A_2 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{L}{2} B_0 + \frac{m^2 \pi^2}{2L} A_2 \end{bmatrix}_{m \times m}$$

c) Geometrik rijitlik matrisi elemanları:

$$\mathbf{G}_{22} = \begin{bmatrix} \frac{1^2 \pi^2}{2L} & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{m^2 \pi^2}{2L} \end{bmatrix}_{m \times m} \quad (\text{E4})$$

d) Yayılı yük vektörü

$$\mathbf{F}_2 = \begin{bmatrix} \frac{Lq}{1\pi} - \frac{Lq \cos(1\pi)}{1\pi} \\ \vdots \\ \frac{Lq}{m\pi} - \frac{Lq \cos(m\pi)}{m\pi} \end{bmatrix}_{m \times 1} \quad (\text{E5})$$

Kaynaklar

- Aydogdu, M. ve Taskin, V., (2007). Free Vibration Analysis of Functionally Graded Beams with Simply Supported Edges, *Materials & Design*, 28,5, 1651-1656.
- Chen, W. R. ve Chang, H., (2017). Closed-Form Solutions for Free Vibration Frequencies of Functionally Graded Euler-Bernoulli Beams, *Mechanics of Composite Materials*, 53,1, 79-98.
- Hadji, L., Khelifa, Z. ve El Abbas, A. B., (2016). A New Higher Order Shear Deformation Model for Functionally Graded Beams, *KSCE Journal of Civil Engineering*, 20,5, 1835-1841.
- Kahya, V. ve Turan, M., (2017). Finite Element Model for Vibration and Buckling of Functionally Graded Beams Based on the First-Order Shear Deformation Theory, *Composites Part B: Engineering*, 109, 108-115.
- Kahya, V. ve Turan, M., (2018). Vibration and Stability Analysis of Functionally Graded Sandwich Beams by a Multi-Layer Finite Element, *Composites Part B: Engineering*, 146, 198-212.
- Lee, J. W. ve Lee, J. Y., 2017. Free Vibration Analysis of Functionally Graded Bernoulli-Euler Beams Using an Exact Transfer Matrix Expression, *International Journal of Mechanical Sciences*, 122, 1-17.
- Li, X. F., (2008). A Unified Approach for Analyzing Static and Dynamic Behaviors of Functionally Graded Timoshenko and Euler-Bernoulli Beams, *Journal of Sound and Vibration*, 318,4-5, 1210-1229.
- Nguyen, T.-K., Vo, T. P. ve Thai, H.-T., (2013). Static and Free Vibration of Axially Loaded Functionally Graded Beams Based on the First-Order Shear Deformation Theory, *Composites Part B: Engineering*, 55, 147-157.
- Nguyen, T.-K., Truong-Phong Nguyen, T., Vo, T. P. ve Thai, H.-T., (2015). Vibration and Buckling Analysis of Functionally Graded Sandwich Beams by a New Higher-Order Shear Deformation Theory, *Composites Part B: Engineering*, 76, 273-285.
- Şimşek, M., (2010a). Fundamental Frequency Analysis of Functionally Graded Beams by Using Different Higher-Order Beam Theories, *Nuclear Engineering and Design*, 240,4, 697-705.
- Şimşek, M., (2010b). Vibration Analysis of a Functionally Graded Beam under a Moving Mass by Using Different Beam Theories, *Composite Structures*, 92,4, 904-917.
- Sina, S. A., Navazi, H. M. ve Haddadpour, H., (2009). An Analytical Method for Free Vibration Analysis of Functionally Graded Beams, *Materials & Design*, 30,3, 741-747.
- Thai, H.-T. ve Vo, T. P., (2012). Bending and Free Vibration of Functionally Graded Beams Using Various Higher-Order Shear Deformation Beam Theories, *International Journal of Mechanical Sciences*, 62,1, 57-66.
- Vo, T. P., Thai, H.-T., Nguyen, T.-K., Maheri, A. ve Lee, J., (2014). Finite Element Model for Vibration and Buckling of Functionally Graded Sandwich Beams Based on a Refined Shear Deformation Theory, *Engineering Structures*, 64, 12-22.

Kokil Kalıp Dökümde Alüminyum Alaşımların Beslenmesi Üzerinde Kalıp Ön Isıtma Sıcaklığının Etkisinin Araştırılması¹

Murat ÇOLAK¹, İbrahim ARSLAN^{2*}

¹Bayburt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği, Bayburt, Türkiye

²Bayburt Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Bayburt, Türkiye

Geliş Tarihi: 24.09.2018

Kabul Tarihi: 25.12.2018

*Sorumlu Yazar: ibrahimarslan@bayburt.edu.tr

Öz

Döküm, tekrar kullanılabilir kalıplar kullanarak geometrik olarak karmaşık metal parçalar üretebilen bir süreçtir. Kalıp döküm yöntemi pahalı bir yöntem olduğundan, seri üretim için tercih edilir, ancak karmaşık ve küçük parçaların dökümünde yüksek kaliteli bir sonuç verir. Kalıplanmış döküm, alüminyum gibi düşük sıcaklıklarda çok sayıda eritilmiş malzemeden yapılabilir. Üretilen parçaların yüzeyleri, işleme gerektirmeyen temiz ve kalitelidir. Kalıp ısı transfer katsayısı kum kalıbından çok daha yüksek olduğu için, soğutma daha hızlı gerçekleşir ve porozitesiz katı parçaların üretilmesi için birçok faktör dikkate alınır. Kalıp ön ısıtma sıcaklığı, kalıp döküm yöntemindeki besleme durumunu doğrudan etkiler. Bu çalışmada, alüminyum alaşımların kalıp ön ısıtma sıcaklığının kalıba dökülme üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla, özel olarak farklı kesit kalınlıkları olan bir model tasarımı gerçekleştirilmiştir. Döküm çalışmalarında Etial 110, Etial 140, Etial 160 ve Etial 177 alüminyum alaşımları kullanılmıştır. Kalıp ön ısıtma sıcaklığı, parça geometrisine bağlı olarak 200 ° C, 300 ° C ve 400 ° C olarak belirlenmiştir. Numunelerin beslenme durumu makroskopi, aritmetik prensip ve yoğunluk ölçümleri ve kesit yüzey incelemeleri ile değerlendirildi. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, sıcaklık artışının, alaşımlamaya bağlı olarak değişen oranlarda beslemeyi olumlu yönde etkilediği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alüminyum alaşımları, Kokil kalıp, Besleme, Kalıp tasarımı, Kalıp sıcaklığı.

Investigation of Effect of Mold Preheating Temperature on Feeding on Aluminum Alloys in Die Casting

Abstract

Die casting is the process that can produce geometrically complex metal parts using reusable molds. Due to the die casting method is an expensive method, it is preferred for mass production, but it gives a high quality result in the casting of complex and small parts. Molded casting can be made from a large number of melted materials at low temperatures (i.e. aluminum). The surfaces of the produced parts are clean and high quality and it does not require any machining process. Since the mold heat transfer coefficient is much higher than the sand mold, the cooling takes place faster and many factors are considered for manufacturing solid parts without porosity. Preheat temperature of mold directly affects the feed status in the die casting method. In this study, the effects of aluminum alloys on the feed of mold preheating temperature in die casting were investigated. For this purpose, a model design with especially different cross-sectional thicknesses were carried out. Etial 110, Etial 140, Etial 160 and Etial 177 aluminum alloys were used in casting studies. Mold preheating temperature was determined as 200 °C, 300 °C and 400 °C depending on the part geometry. The feeding status of the samples was evaluated by macroscopy, Archimedes' principle and density measurements and section view respectively. When the obtained results were evaluated, it was shown that the ascending of temperature positively affects the feedability at varying rates depending on the alloying.

Keywords: Aluminum alloys, Die casting, Feeding, Mold Design, Mold Temperature.

¹ Bu çalışmanın bir bölümü İTESDES 2018' de özet bildiri olarak sunulmuştur.

1. Giriş

Alüminyum döküm alaşımları, yüksek mukavemet, korozyon dayanımı, yüksek termal iletkenlik, iyi işlenebilirlik, süneklik ve hafiflik gibi üstün özelliklere sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı başta otomotiv olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanılmakta ve kullanımını her geçen gün daha da artmaktadır (Campbell, 2003). Alan (Alan, 2008) tarafından hazırlanan bir raporda alüminyumun ulaşım sektöründe taşıt araçlarının üretiminde kullanılan en önemli malzemelerden birisi olduğu ve alüminyum kullanımının yaklaşık % 25'i taşıt araçlarının üretimine ait olduğu belirtilmiştir. Taşıt araçları ne kadar hafif olursa, hareket etmeleri için daha az enerjiye gerek duyulur. Günümüzde bir otomobilde yaklaşık 50 kg alüminyum kullanılmaktadır. Bu sayede, yaklaşık 100 kg demir, çelik ve bakır malzeme tasarrufu yapılmaktadır. Yapılan hesaplar ve deneyimler sonucunda, alüminyum kullanılan bir otomobilin, yeterince alüminyum kullanılmamış bir otomobile kıyasla, ekonomik ömrü boyunca 1500 litre daha az yakıt harcadığı anlaşılmıştır. Bu durumun gerek sürücülerin akaryakıt masraflarına sağlayacağı ekonomi ve çevre sağlığı açısından atmosfere yayılan atık egzoz gazının düşürülmesi yönünden çok büyük faydası bulunmaktadır. Otobüs ve tren gibi sık sık hareket eden ve duran araçlarda, aracın hafif olması daha da fazla önem kazanmaktadır (Alan, 2008).

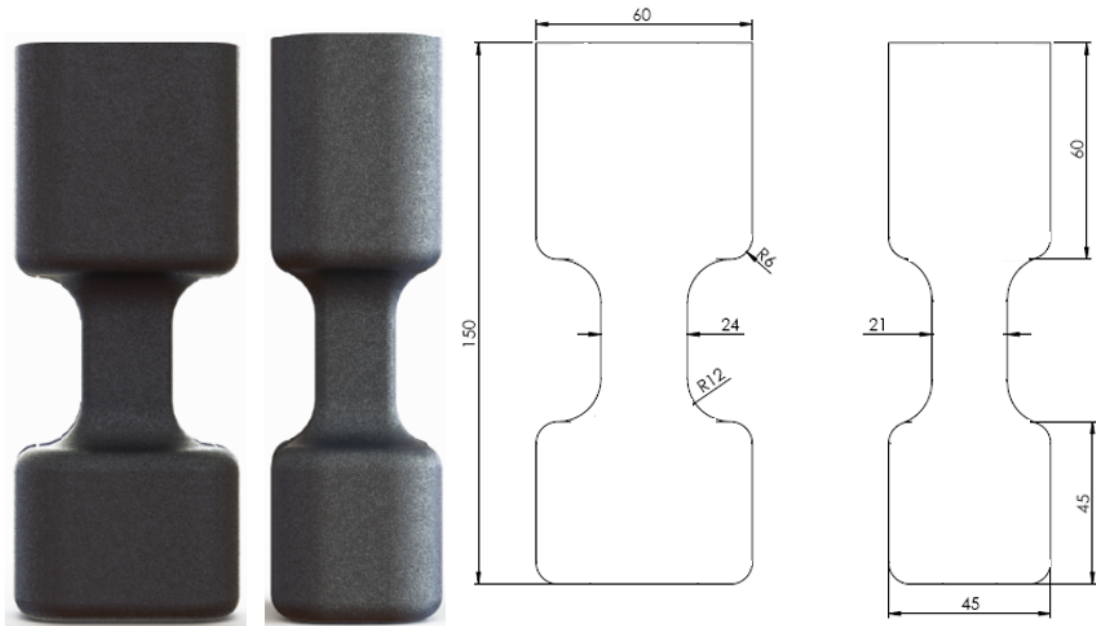
Alüminyum alaşımlarının döküm yolu ile imalatında diğer alaşımlarda olduğu gibi katılaşma ve kalıplama tasarımı oldukça önem arz etmektedir. Alüminyum alaşımları, sıvı halden katı hale geçiş esnasında kimyasal bileşimine bağlı hacimsel olarak %3,5'den % 8,5'e varan oranlarda büzülürler. Bu hacimsel daralmanın kalıplama tasarımında uygun yerlere gerekli ebatlarda konulan besleyicilerle tamamlanması gerekir. Hacimsel azalmanın yeterli şekilde besleyicilerle beslenememesi durumunda katılaşma sonrası yapı içerisinde çekme boşlukları meydana gelir (Sigworth, 1983). Alüminyum dökümlerinde başlıca problemlerden biri olan çekinti oluşumu birçok dökümün hurdaya ayrılmasına neden olmaktadır. Döküm parça içerisinde gözle görülmeyen mikro çekinti oluşumu da; mukavemet, süneklik, yüksek basınç altında sızdırmazlık gibi alaşımın mekanik özelliklerini azaltmakta ve alaşımın kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Bu sebeple kaliteli bir döküm oluşturabilmek için makro ve mikro çekintinin mutlaka kontrol altına alınması gereklidir (Sabau ve Vıswanathan, 2002; Savaş, 2005). Döküm içerisinde çekinti oluşumu; katılaşma sırasında yetersiz besleme ve sıvı metal içerisinde çözünmüş olan gazlar sebebiyle oluşabilmektedir (Kayıkcı, 2004). Sıvı metal içerisinde çözünmüş hidrojen oranı, ısı koşulları, sıvı metalin temizliği, sıvı metale uygulanan işlemler ve yanlış besleyici tasarımı çekme boşluğu oluşumuna etki eden en önemli faktörlerdir (Chiesa ve Mammen, 1999). Çekinti boşluğu oluşumu üzerinde alaşımın kalıp ısı transfer katsayısı ve katılaşma aralığı da büyük öneme sahiptir (Campbell, 2004).

Bu çalışmada farklı kesit kalınlıkları ve buna bağlı farklı katılma süreleri içeren bir model tasarlanarak kokil kalıba 4 farklı alüminyum alaşımı (Etial 110, Etial 140, Etial 160 ve Etial 177) ile dökümler yapılmıştır. Kokil kalıp ön ısıtma sıcaklıkları kalıp geometrisi göz önüne alınarak düşük, orta ve yüksek olarak sayılabilecek 3 farklı sıcaklıkta (200 °C, 300 °C, 400 °C) gerçekleştirilmiştir. Böylece aynı model geometrisi ve aynı proses şartlarında sahip dökümlerin alaşım değişimi ve kalıp ön ısıtma sıcaklık değişimine bağlı olarak ortaya çıkardıkları gözenek oluşumu incelenmiştir. Döküm sonuçları; makro incelemeler, kesit yüzey incelemeleri, Arşimet prensibi ile yoğunluk ölçüm değerlendirmeleri ile belirlenmiştir.

2. Materyal- Metot

2.1. Model Tasarımı

Model farklı kesit kalınlıkları bulunan, alt kısmı döküm, üst kısmı besleyici ve döküm ile besleyici arasında dar bir boğazı olan dikdörtgen prizmalar şeklinde tasarlanmıştır. Modelin üstte kalan besleyici kısmı hacim ve modül kriterine göre uygun olacak şekilde klasik mühendislik hesaplamaları sonucu belirlenmiştir. Model tasarımı yapılırken SOLIDCast döküm simülasyon programı ile modellemeler yapılmıştır. Modelleme sonuçlarına göre dökümün üst besleyici kısmında alt döküm kısmını besleyebilecek sıvı metal bulunmasına rağmen değişen ebatlarda ortadaki ince kesiminde katılma gerçekleştiğinde besleme yolu kapanacak ve sıvı metalin alt kısma geçişi sonlanacaktır. Böylece parçanın alt kısımlarında ölçülebilir nitelikte hata oluşacaktır. Model tasarımı geometrisi görünüşleri Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. Döküm deneylerinde kullanılan model ölçüleri ve kalıp görüntüsü.

2.2. Deneysel Parametreleri ve Malzeme

Deneysel kullanılmak üzere alaşım seçimi yapılırken; kimyasal bileşimdeki temel alaşım elementleri, ilave miktarları, alaşım elementinin ticari olarak kullanımı göz önüne alınarak Tablo 1’de verilen alaşımlar kullanılmıştır. Alaşımlara ait spektral analiz sonucu kimyasal bileşim değerleri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Deneysel kullanılan alaşımların kimyasal bileşimleri (% Ağırlık) (URL-1, 2018)

Alaşım	Fe	Si	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Sn
Etial 110	0,68	4,87	3,06	0,42	0,16	0,18	0,14	0,04
Etial 140	0,62	12,42	0,12	0,46	0,14	0,08	0,12	0,06
Etial 160	0,96	8,24	3,54	0,48	0,32	0,86	0,18	0,12
Etial 177	0,24	6,96	0,02	0,04	0,36	0,05	0,08	0,04

Kokil kalıba dökümde kalıp ön ısıtma sıcaklığı ve alaşım çeşidinin porozite oluşumu üzerine etkisinin incelendiği çalışmada deney parametreleri Tablo 2’de verildiği gibi belirlenmiştir. Kalıp ön ısıtma sıcaklıkları döküm öncesinde termokopul yardımıyla ölçülmüştür.

Tablo 2. Döküm parametreleri ve seviyeleri.

Faktörler	Seviyeler			
	I	II	III	IV
Alaşım Çeşidi	Etial 110	Etial 140	Etial 160	Etial 177
Kalıp Ön Isıtma Sıcaklığı (°C)	200	300	400	

2.3. Döküm Deneyleri

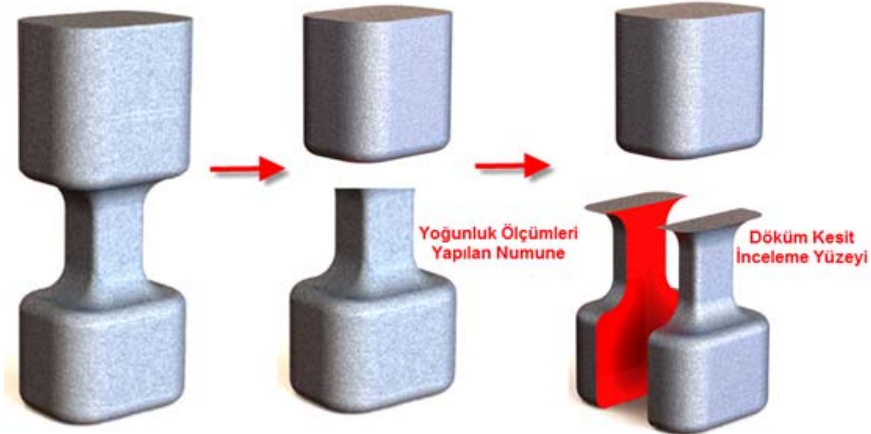
Kokil kalıp döküm deneyleri ticari olarak faaliyet gösteren bir firmada gerçekleştirilmiştir. Kalıp bir hidrolik açma kapama presine bağlanmış ve sıvı metalin belirlenen sıcaklıkta dökülmesi, kalıbı doldurması ve katılaşma sonrası kalıpların açılması bu sistem yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Kalıpların yüzeyleri döküm öncesinde kuru buzla temizlenmiş ve kalıp boyası ile boyanmıştır. Kalıp boyama sonrası deney parametre şartlarına uygun ön ısıtma sıcaklığına getirilen kalıp 20 ppi seramik köpük filtre konularak kapatılmış ve döküme hazır hale getirilmiştir. Dökümler; primer külçe kullanarak deney parametrelerine uygun hazırlanan sıvı metal azotla temizleme, cüruf alma sonrası ocaktan alınarak el potaları yardımıyla kalıp haznesine dökülmüştür. Kalıp açma süresi 5 dakika olarak belirlenmiş ve dökümden 5 dakika sonra açılan kalıp yüzeyi temizlendikten sonra diğer döküme geçilmiştir. Şekil 2’de dökülmüş bir kokil kalıp görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2. Kokil kalıba döküm sonrası kalıp görüntüsü.

3. Bulgular ve Tartışma

Döküm numuneler kalıptan çıkarıldıktan sonra yollukları kesilmiş ve Şekil 3’de gösterildiği gibi döküm ve boğaz bağlantısı içerecek şekilde yoğunluk ölçümlerine ve kesit yüzey incelemelerine tabi tutulmuştur.

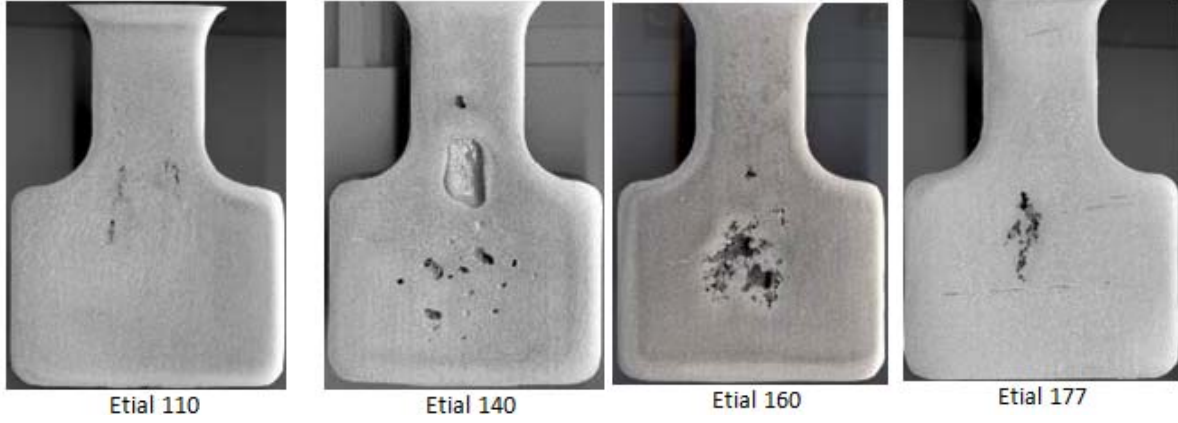


Şekil 3. Döküm numunesinin incelenmek üzere kesilen bölgesi, inceleme yüzeyi.

3.1. Döküm numune kesit yüzey incelemeleri

Kalıptan çıkarılan döküm parçalar, numunelerin incelenebilmesi açısından ilk olarak yolluklarından kesilerek ayrılmıştır. Döküm numunelerin makro olarak (gözle kontrol) yüzey çöküntü kontrolleri yapılmıştır. Dökümlerin yüzeyinde çöküntü olmaması iç kısımda çıkması muhtemel hataların tespiti ve ölçülebilmesi açısından önemlidir. Döküm numunelerinin yüzeyleri incelendiğinde çöküntüye rastlanılmadığı tespit edilmiştir. Döküm numunelerin kesit yüzeylerindeki gözenek durumunu incelenmek üzere, yollukları kesilen numuneler döküm ve besleme boğazını içerecek şekilde dikey olarak ortadan kesilmiştir. Kesilen numune yüzeyleri sırasıyla 180, 400, 600,

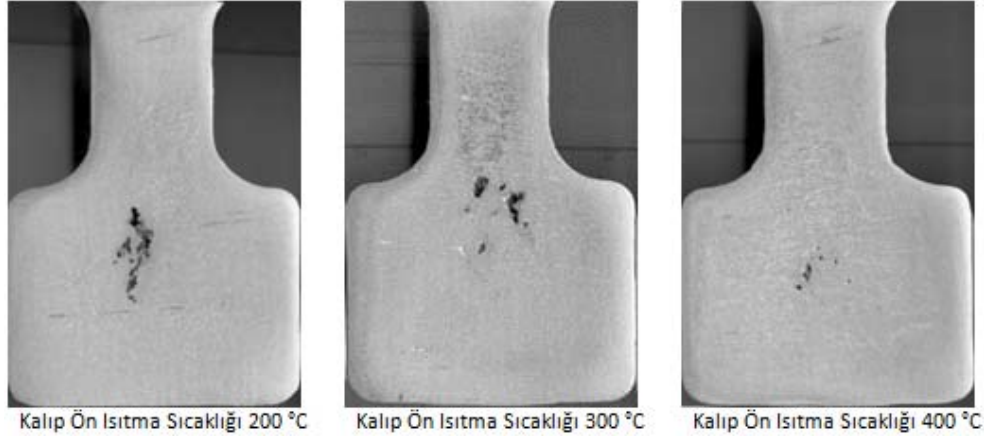
800, 1200 gridlik SiC aşındırıcı ile zımparalanmıştır. Zımparalanmış yüzey görüntüsü taranarak görüntüler bilgisayara aktarılmıştır. Şekil 4’de kokil kalıba dökümü yapılan farklı alaşımlara ait döküm sonuçları verilmiştir. Alaşım farklılığına bağlı olarak aynı geometriye sahip kalıp içerisine yapılan dökümler sonucu kesit yüzeylerinden elde edilen porozite görüntüleri farklılık göstermektedir. Alaşımların çekinti farklılıklarının en önemli sebebi olarak katılma aralıkları olduğu düşünülmektedir (Campbell, 1999; Dıspınar, 2005; Schmidt, 2010).



Şekil 4. Alaşım farklılığının kokil kalıba döküm porozite oluşumu üzerine etkisinin kesit yüzeyde incelenmesi.

Kesit yüzeydeki porozite dağılımları incelendiğinde katılma aralığı en geniş olan Etial 110 alaşımının yüzeyinde de çekinti miktarı gözle görülmesi oldukça güç şekilde ve çok az miktarda olduğu anlaşılmaktadır. Ancak yüzeyler stereoskopta incelendiğinde çekinti gözenekleri görülebilmektedir. %12 Si içeren ötektik Al-Si alaşımı olan en dar katılma aralığına sahip Etial 140 alaşımı ise bariz bir şekilde porozite sergilemektedir. Bu alaşım bütün alaşımlar içerisinde en çok porozite gösteren alaşım olmaktadır. Etial 160 ve Etial 177 alaşımları incelendiğinde kimyasal bileşimleri farklı olsa bile katılma aralıklarının birbirine yakın olmasından dolayı kesit yüzeylerinde gözlenen porozite miktarları birbirine yakın seviyelerde çıktığı anlaşılmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre alaşımların dökümünde parça içerisine alaşım farklılığının etkisinin katılma aralıklarına bağlı olarak değiştiği gözlenmektedir (SHAFYEI ve ark., 2006).

Kokil kalıp döküm deneylerinde ön ısıtma sıcaklığının dökümlerde porozite oluşumuna etkisinin incelenmesi için yapılan çalışmalardan alınan sonuçlara tipik bir örnek olarak Etial 177 alaşımı döküm kesit yüzey görüntüleri Şekil 5’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi kalıp ön ısıtma sıcaklığının sırasıyla 200 °C, 300 °C ve 400 °C’ye artırılmasıyla kesit yüzeylerinde görülen porozite miktarı azalmaktadır. Bu durum kalıp sıcaklığının artması ile besleme yolunun daha uzun süre açık kaldığını ve metalin alt döküm kısmını daha uzun süre besleyebildiğini göstermektedir (Akar ve ark., 2014; Danylo ve Doğan, 2008; Ravi, 2005).



Şekil 5. Kokil kalıp ön ısıtma sıcaklığının Etial 177 dökümünde porozite oluşumuna etkisinin incelenmesi.

3.2. Yoğunluk ve Porozite ölçümleri

Döküm numunelerin boşluk gözenek oranlarının sayısal olarak belirlenebilmesi ve değerlendirilebilmesi açısından yoğunluk ölçümleri Arşimet prensibine göre yapılmıştır. Numuneler döküm ve boğaz bağlantısı içerecek şekilde yoğunluk ölçümlerine tabi tutulmuştur. Belirlenen ağırlıklardan numunenin havadaki ağırlığı (m_h), sudaki ağırlığı (m_s), oda sıcaklığında suyun yoğunluğu (d_s) ise döküm numunenin yoğunluğu (d_n) olarak aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır. Hesaplamalarda su sıcaklığı 20 °C’de tartılmış ve özgül ağırlığı 0,99821 gr/cm³ olarak alınmıştır.

$$d_n = \frac{m_h}{m_h - m_s} \times d_s \quad (\text{Taylor ve ark., 1999}) \quad (1)$$

Numunelerin yoğunluk ölçümleri 0,02 gr hassasiyetli elektronik teraziye bağlanan bir Arşimet kiti vasıtasıyla ASTM B595-11 standardına uygun olarak yapılmıştır. Dökümlerin % porozite değerlerinin bulunması için numunelerin yoğunluklarının alaşıma ait olması gereken tam dolu malzemenin yoğunluk değerine orantılanması Eşitlik 2’de verilen formülle tespit edilmiştir.

$$\% \text{ Porozite} = [(\text{Teorik yoğ.} - \text{DeneySEL yoğ.}) / \text{Teorik yoğ.}] * 100 \quad (\text{Dash ve Makhlof, 2001}) \quad (2)$$

Tablo 3’de kokil kalıba döküm numunelere ait yoğunluk ve porozite değerleri verilmiştir. Yoğunluk ölçümlerinden elde edilen sonuçlar kesit inceleme yöntemleri ile elde edilen sonuçlarla paralellik göstermektedir. Ayrıca bu ölçüm yönteminde porozite oranları doğrudan sayısal değer olarak ifade edilebilmektedir. Sonuçları incelediğimizde alaşım çeşidine bağlı olarak porozite miktarı değişiklik gösterdiği anlaşılmaktadır. En yüksek porozite oranı katılma aralığı en dar olan Etial 140 alaşımında gözlenirken en az porozite Etial 110 alaşımında gözlenmiştir.

Kokil kalıp ön ısıtma sıcaklığının artması porozite miktarının azalmasına sebep olmuştur. Bu durum kalıp sıcaklığına bağlı olarak besleme yolunun daha uzun süre açık kalmasıyla ilişkilendirilmiştir. Ayrıca dikkat çeken bir diğer hususta porozite oranı değişimlerinin katılma aralığı ile ilgili olduğudur. Çünkü katılma aralığı geniş olan alaşımlarda porozite miktarları, katılma aralığı dar olan alaşımlara nazaran daha az çıkmıştır. Porozite oranları 200 °C kalıp ön ısıtma sıcaklığında yapılan dökümlerde % 3'e yakın iken alaşım çeşidine bağlı olarak artan kalıp ön ısıtma sıcaklıklarında % 1,5 seviyeleri civarına düştüğü gözlenmektedir.

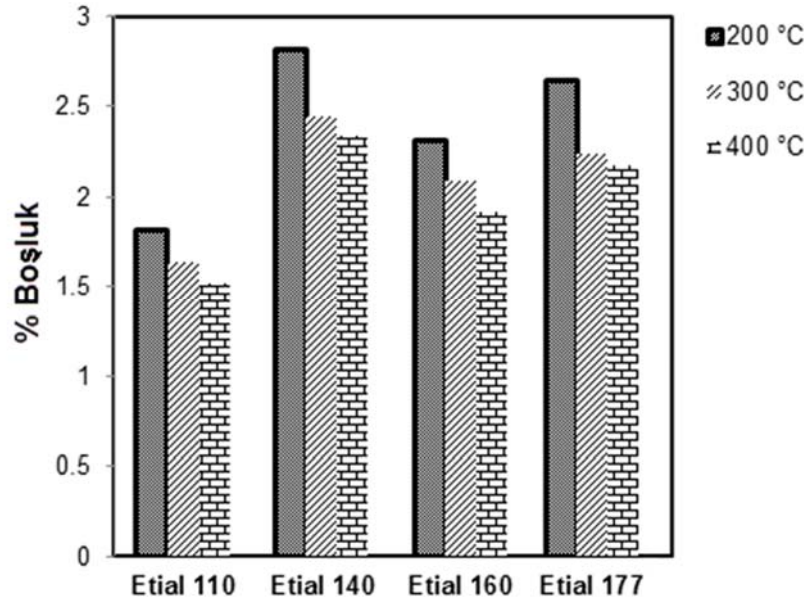
Tablo 3. Kokil kalıba döküm numunelerin yoğunluk ölçümü ve gözenek değerleri.

Alaşım	Kalıp Ön Isıtma Sıcaklığı (°C)	Havada Ağırlık (Gram)	Suda Ağırlık (Gram)	DeneySEL Yoğunluk (gr / cm ³)	Referans Yoğunluk (gr / cm ³)	Porozite %
E110	200	354,24	223,08	2,6960	2,7471	1,86
E110	300	352,48	222,66	2,7103	2,7561	1,66
E110	400	352,14	222,52	2,7118	2,7528	1,49
E140	200	343,22	209,14	2,5552	2,6298	2,84
E140	300	342,58	209,30	2,5658	2,6306	2,46
E140	400	342,96	209,88	2,5725	2,6331	2,30
E160	200	348,26	218,26	2,6741	2,7366	2,28
E160	300	347,46	218,42	2,6878	2,7416	1,96
E160	400	348,28	218,98	2,6888	2,7402	1,88
E177	200	338,24	207,96	2,5916	2,6618	2,64
E177	300	337,28	208,12	2,6067	2,6646	2,17
E177	400	337,82	208,94	2,6165	2,6711	2,04

Kokil kalıba döküm deneylerinde kalıp ön ısıtma sıcaklığının gözenek oluşumuna etkisinin incelenmesi için yapılan deneylerden alınan sonuçlar Şekil 6'da ayrıca bir grafik üzerinde verilmiştir. Şekil 6'da da görüldüğü gibi, kalıp ön ısıtma sıcaklığının artırılmasıyla birlikte dökümlerdeki gözenek miktarı azalmaktadır. 200 °C kalıp sıcaklığında en fazla gözenek içeren Etial 140 alaşımı kalıp sıcaklığının artmasıyla birlikte gözenek miktarı sırasıyla % 2,84'den %2,29 seviyelerine kadar düşmüştür. Ancak bu azalma miktarı daha düşük gözenek seviyelerinde oransal olarak azalmaktadır. Etial 110 alaşımında 200 °C kalıp ön ısıtma sıcaklığında % 1,82 gözenek mevcutken, kalıp sıcaklığı 400°C de yapılan dökümlerde gözenek miktarı %1,52 olarak ölçülmüştür. Ayrıca şekilde dikkat çeken bir diğer husus da kalıp sıcaklığının 200 °C'den 300 °C'ye artırılmasıyla dökümdeki toplam gözenek miktarı ortalama % 0,3 seviyelerinde azalırken, 300 °C'den 400 °C'ye sıcaklık artışında daha az etki tespit edilmiştir.

Kalıp sıcaklığının artması ile birlikte besleme kabiliyetinin artması ve döküm parçalarda ölçülen gözenek miktarının azalması besleme yolunun daha uzun süre açık kalması ile ilişkilendirilebilir. Artan kalıp sıcaklıklarında besleme yolu daha uzun süre açık kalarak besleyicideki

sıvı metalin döküm parçaya ulaşmasına yardımcı olmaktadır. Bu sebeple gözenek miktarı azalmıştır. Kalıp malzemesinin metal olması ve ısı iletim katsayısının yüksek olmasından dolayı katılaşma hızlı bir şekilde ilerlemiş ancak sıcaklık artışına bağlı olarak besleme yolu daha uzun süre açık kaldığı düşünülmektedir. Kalıp sıcaklığının döküm içerisinde oluşan gözenek oluşumuna etkisini incelemek için yapılan çalışmada Kısaoğlu kalıp sıcaklığının artması ile gözenek miktarının azaldığını tespit etmiştir (Akar ve ark., 2014). Ayrıca kalıp sıcaklığının artmasına bağlı olarak döküm içerisinde oluşan gözeneklerin yeri besleme boğazına yaklaşmıştır. Bu da besleme boğazının daha geç katılaşmasının bir göstergesidir. Bilindiği gibi çekme boşlukları en son katılaşan bölgelerde oluşmaktadır (Ravı, 2005).



Şekil 6. Kokil kalıba döküm deneylerinde kalıp ön ısıtma sıcaklığının gözenek oluşumuna etkisi.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

- Aynı geometriye sahip olsalar bile alaşım çeşidine bağlı olarak döküm parçalarda farklı oranlarda gözenek değerleri oluşabilmektedir.

- Döküm parçalar üzerinde yeterli modül ve hacim kriterine uygun besleyici olsa bile besleme yolunun kapanmasından dolayı parça üzerinde hatalar çıkabilir. Bu sebeple besleme yolunun açık kalması sağlam dökümler üretmek için dikkat edilmesi gereken önemli kriterlerden biridir.

- Gözenek ölçüm sonuçları dökümlerde oluşan gözenek oranının alaşımın katılaşma aralığı ile ters orantılı ilişki gösterdiğini ortaya koymuştur. En yüksek gözenek oranı en dar katılaşma aralığına sahip Etial 140 (ötektik Al-Si) alaşımı ile yapılan dökümlerden ölçülmüştür. Bunu karşılık en düşük

gözenek değerleri ise kullanılan alaşımlar içinde en yüksek katılaşma aralığına sahip Etial 110 alaşımı ile yapılan dökümlerden ölçülmüştür.

•Kokil kalıba yapılan döküm deneylerinde kalıp ön ısıtma sıcaklığının artmasının döküm içyapısında gözenek oranını azalttığı tespit edilmiştir. Bu durum daha sıcak kalıplara yapılan dökümlerde kalıp-döküm ara yüzey temasının daha yüksek olması ve buna bağlı olarak ara yüzey ısı transferinin daha yüksek değerlerde gerçekleşmiş olabileceği ve yüksek soğuma hızı ve yüksek gradyan etkisi ile besleme etkisinin daha uzun süre devam etmesi ile ilişkilendirilmiştir.

Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar ışığında; alüminyum alaşımlarının dökümünde alaşımının kimyasal bileşim ve katılaşma aralığına bağlı olarak farklı oranlarda porozite ile karşılaşacağı ve üreticilerin bunu göz önüne alarak kalıplama tasarımı yapmaları önerilmektedir. Ayrıca kalıp geometrisine bağlı olarak ekonomik sınırlar içerisinde kalıp sıcaklığını artırmak sağlam parça imalatı ve porozite miktarının azaltılması için faydalı olacağı düşünülmektedir.

Kaynaklar

- AKAR, N., KAYIKCI R. ve KISAOĞLU, A. K., Kokil Kalıba Dökülen Al-4,3Cu Alaşımının Kritik Katı Oranı Faktörünün Kalıp Sıcaklığı Ve Tane Boyutuna Bağlı Olarak Modellenmesi, Journal of Polytechnic, Vol: 17 No: 2 pp.83-89, 2014.
- ALAN, S., Alüminyum Raporu, Orta Anadolu İhracatçı Birlikleri Genel Sekreterliği, s. 30, 2008.
- CAMPBELL, J., Feeding mechanisms in casting, AFS Cast Metals, Research Journal 5, pp.1-8, 1999.
- CAMPBELL, J., Casting (Second Edition), Butterworth-Heinemann, Oxford., United Kingdom, 17-98, 2003.
- CAMPBELL, J., Castings Practice The 10 Rules of Castings, Butterworth Heinemann, Oxford., United Kingdom, 9-113, 2004.
- CHIESA, F., MAMMEN, J., Correlating Microporosity to Local Solidification Conditions and RPT in Aluminum A356 Castings, AFS Transactions, Vol.107, pp103-111, 1999.
- DANYLO, B.O., DOĞAN, Ö.N., An examination of effects of solidification parameters on permeability of a mushy zone in castings, Journal of Materials Science, 43, pp.1471-1479, 2008.
- DASH, M., MAKHLOUF, M., Effect of key alloying elements on the feeding characteristics of aluminum-silicon casting alloys, Journal of Light Metals, 1 pp. 251-265, 2001.
- DISPINAR, D., Determination of Metal Quality of Aluminium and Its Alloys, School of Metallurgy and Materials The University of Birmingham, Doctor of Philosophy, UK, 16-25, 2005.
- KAYIKCI, R., Use of Computer Modelling In Predicting Microporosity In A Commercial Aluminum Casting, 66. World Foundr Congress, İstanbul, 7-9 September 2004.
- RAVI, B., Metal Casting: Computer aided design and analysis, PHI, India 42-43, 2005.
- SABAU, A.S., VISWANATHAN, S., Microporosity Prediction in Aluminum Alloy Castings, Metallurgical And Materials Transactions B, Volume 33b, 243-255, April 2002.
- SHAFYEI, A., MOUSAVI, S.H.A., BAHRAMI, A., Prediction of porosity percent in Al-Si casting alloys using ANN, Materials Science and Engineering A, 431, 1-2, 206-210, 2006.
- SIGWORTH, G.K., Theoretical and partial aspects of the modification of aluminium-silicon alloys, A.F.S. Transactions 66, 1983.
- SAVAŞ, Ö., (2005). Alüminyum-Silisyum Döküm Alaşımlarında Mikro Porozite Oluşumuna Etki Eden Faktörlerin İncelenmesi'', Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- SCHMIDT, D.C., CFS Settings, Finite Solutions Inc Slinger WI, February 8, 2010.
- TAYLOR, R.P., MCCLAIN, S.T., BERRY, J.T., Uncertainty analysis of metal-casting porosity measurements using Archimedes' principle. Int J Cast Met, 11:247-57, 1999.
- URL-1: <http://www.etialuminum.com/>, (Erişim Tarihi: 18.05.2018).

ZnO:Eu Filmlerinin Mikroyapısal ve Optik Özellikleri

Gonca İlgü BÜYÜK¹, Saliha ILICAN^{2*}

¹Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 26470 Eskişehir, Türkiye

²Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 26470 Eskişehir, Türkiye

Geliş Tarihi: 23.10.2018

Kabul Tarihi: 07.12.2018

*Sorumlu Yazar: salihailican@gmail.com

Öz

Evropiyum (Eu) katkılı çinko oksit (ZnO) filmleri, ucuz ve basit bir metot olan sol jel metodu ile elde edilen çözeltiler kullanılarak p-tipi silisyum (p-Si) alttaşlar üzerine spin kaplama tekniği ile büyütülmüştür. Elde edilen ZnO filminin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerine Eu katkısının etkisi, sırasıyla X-ışını kırınım cihazı, taramalı elektron mikroskopu ve uv-vis spektrofotometresi kullanılarak araştırılmıştır. Filmlerin XRD spektrumlarından, bütün filmlerin hekzagonal wurtzite zinkit (ZnO) yapıya ait olduğu ve (002) tercihli yönelime sahip olduğu belirlenmiştir. ZnO:Eu filmlerinin çekilen SEM fotoğrafları ImageJ programı ile analiz edilmiştir. Bütün filmlerin yüzeylerinin homojen ve düzgün yapıya sahip olduğu ve nanoparçacıklardan oluştuğu; yapılan Eu katkısının ZnO yüzey morfolojisinde önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. ZnO:Eu filmlerinin diffüz yansıma spektrumları, entegre küre aparatlı UV-vis spektrofotometre yardımıyla ölçülmüştür. Bu spektrumlar kullanılarak filmlerin optik bant aralık değerleri, hem diferansiyel yansıma spektrumları hem de Kubelka-Munk fonksiyonu kullanılarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Evropiyum, Çinko oksit, Nanoparçacık, Sol jel, Kubelka-Munk.

Microstructural and Optical Properties of ZnO:Eu Films

Abstract

Europium (Eu) doped zinc oxide (ZnO) films were grown onto p-type silicon (p-Si) substrates via spin coating technique using the prepared solutions with sol gel method which is simple and economical method. The effects of Eu on the structural, morphological and optical properties of the obtained ZnO film was investigated by using X-ray diffractometer, scanning electron microscopy and uv-vis spectrophotometer, respectively. From the XRD spectra of the films, it was determined that all the films belong to the hexagonal wurtzite structure of zincite (ZnO) phase and had (002) preferential orientation. SEM photographs of ZnO:Eu films were analyzed by ImageJ program. It was observed that all films had a homogeneous and uniform surface and consisted of nanoparticles. No significant change was observed in the surface morphology of the ZnO film, by Eu doping. The diffuse reflectance spectra of ZnO: Eu films were measured using an integrated sphere attachment UV-vis spectrophotometer. Using these spectra, the optical band gap values of the films were determined using both the differential reflectance spectra and the Kubelka-Munk function.

Keywords: Europium, Zinc oxide, Nanoparticle, Sol gel, Kubelka-Munk.

1. Giriş

Metal oksit filmler (ZnO, TiO₂, CdO ve SnO₂ gibi) teknolojide birçok uygulama alanı bulmalarından dolayı, özellikle son yıllarda daha fazla ilgi görmeye ve araştırmacıların ilgisini çekmeye başlamıştır. Bu metal oksitlerden biri olan ZnO; ucuz ve çevre dostu bir malzeme olup, optik geçirgenliği ve elektriksel iletkenliği yüksek, optik bant aralığı oda sıcaklığında yaklaşık 3,37 eV değerine sahip olan oldukça önemli bir yarıiletken [1, 2]. Bu üstün özellikleri nedeniyle de hem teknolojik hem de endüstriyel alanda LED, süperkapasitör, güneş pilleri, sensörler, UV dedektörleri ve alan etkili transistörler gibi çeşitli elektronik aygıt uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [3-8].

Hekzaganol wurtzite yapısında olan ZnO, çinko atomlarının araya sıkışması, oksijen atomunun bulunması gereken yerde çinko atomunun bulunması ya da örgüde oksijen eksikliği olarak sayılabilecek malzemenin kendinden kaynaklanan kusurları nedeniyle, n-tipi iletim özelliğine sahiptir. ZnO filmlerinin katkı elementleri ile katkılanması, fiziksel özelliklerini değiştirebilmektedir. Böylece, daha geniş bir yelpazede fiziksel özelliklere sahip olan ZnO filmlerinin uygulama alanları daha da genişlemektedir. Al, In, Cd, Sn katkılı ZnO filmleri ile ilgili çalışmalar literatürde daha eski ve oldukça fazla yer almakla beraber [9-12], La, Eu, Gd ve Er gibi nadir toprak elementleri (rare-earth elements) ile katkılama daha sonraları başlamış olmasından dolayı, bu katkı elementleri ile ilgili çalışmalar literatürde daha az bulunmaktadır [13-18].

Yüksek kalitede katkısız ve katkılı ZnO yarıiletken filmleri moleküler demet epitaksi (MBE), kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve saçırma (sputter) gibi pahalı ve vakum gerektiren metotların yanısıra [19-21], elektrodepolama, sol jel, hidrotermal, kimyasal banyo depolama (CBD) ve püskürtme metotları gibi çözelti metotları kullanılarak da elde edilebilmektedir [22-26]. Bu metotlar arasında sol jel, vakum gerektirmemesi, kullanılan düzeneğin basitliği, ekonomik olması, kaplamanın homojen ve tekrarlanabilir olması, katkılama kolaylığı ve enerji tasarrufu sağlaması gibi birçok avantajlara sahip olmasından dolayı tercih edilmektedir.

Ulaşılabilir literatürde yapılan çalışmalarda, çözelti metotları kullanılarak Eu katkılı ZnO (ZnO:Eu) filmleri elde edilmiş ve karakterizasyonları yapılarak rapor edilmiştir. Nouri ve ark. [14], ITO alttaşlar üzerine elektrodepolama metodu ile Eu katkılı ZnO (0, %0,5, %1,5 ve %2,5) filmlerini elde etmişlerdir. Filmlerin XRD spektrumlarında gözledikleri piklerin tipik ZnO wurtzite yapıya ait olduğunu, filmlerin (002) tercihli yönelime sahip olduğunu rapor etmişlerdir. SEM görüntülerinden film yüzeylerinin hekzagonal ve konik nanosütünlardan oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Turgut ve ark. [15], p-Si alttaşlar üzerine sol jel spin kaplama metodu ile Eu katkılı ZnO (0, %1, %2, %3, %5 ve %7) filmlerini elde etmişlerdir. Çözelti hazırlarken, başlangıç tuzu, katkı kaynağı, çözücü ve sabitleyici olarak sırasıyla, çinko asetat dihidrat, evropiyum(III) klorür heksahidrat, 2-Metoksietanol

ve monoetanolamin kullanmışlardır. XRD spektrumlarından filmlerin hekzagonal wurtzite ZnO yapıya ait olduğunu, (002) tercihli yönelime sahip olduğunu ve Eu katkısıyla artan tanecik boyutuna sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Yüzey morfolojileri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak incelemiş ve sonuçların XRD ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Optik ölçümlerden, elde ettikleri filmlerin yüksek optik geçirgenliğe sahip olduğunu, katkı miktarı ile optik bandın değişim gösterdiğini ifade etmişlerdir. Elde ettikleri ZnO filmine ait optik bandının, %3 Eu katkı oranına kadar arttığını, daha sonra yeniden azaldığını gözlemişlerdir. Rayes ve ark. [27], cam alttaşlar üzerine sol jel spin kaplama metodu ile Eu katkılı ZnO (0, %1, %4 ve %6) filmlerini elde etmişlerdir. Çözelti hazırlama aşamasında çinko asetat dihidrat tuzunu monoetanolamin ile birlikte etanol içerisinde çözmüşlerdir. Eu katkılı ZnO elde etmek için, belirlenen oranlarda evropiyum(III) nitrat pentahidrat ilave etmişlerdir. XRD spektrum piklerinin ZnO yapıya ait olduğunu ve artan Eu katkısıyla pik şiddetlerinin ve tanecik boyutunun azaldığını rapor etmişlerdir. Elde ettikleri filmlerin yüzey morfolojilerini AFM kullanılarak incelemiş ve sonuçlarının XRD ile uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Optik ölçümlerden, elde ettikleri filmlerin yüksek optik geçirgenliğe sahip olduğunu, katkı ile optik band aralığının değişim gösterdiğini ifade etmişlerdir. Optik band aralığının, %3 Eu katkı oranına kadar arttığını, daha sonra yeniden azaldığını gözlemişlerdir. Hesaplanan optik band aralıklarının 30meV (3,26eV değerinden 3,29eV değerine) kadar arttığını rapor etmişlerdir.

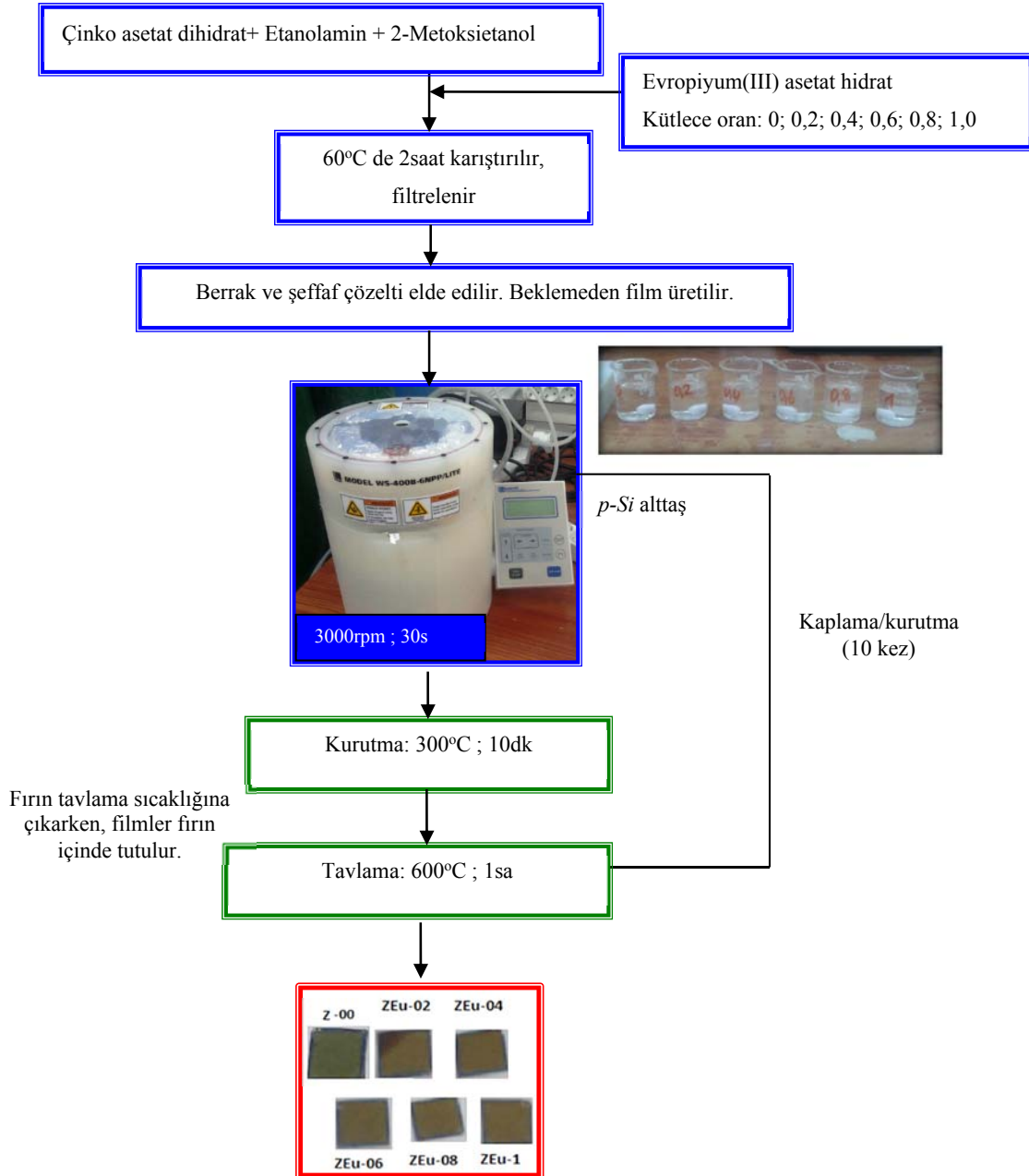
Bu çalışmada, düşük Eu katkı oranlarında (0, %0,2, %0,4, %0,6, %0,8 ve %1) ZnO filmleri sol jel metodu kullanılarak spin kaplama tekniği ile p-Si alttaşlar üzerine büyütülmüştür. Eu katkı konsantrasyonunun ZnO filminin yapısal, morfolojik ve optik fiziksel özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

ZnO:Eu filmleri, *p-Si* alttaşlar (0,1-10 Ω cm özdirenç değerine sahip ve (100) yönelimli) üzerine büyütülmüştür. Çözelti hazırlarken çinko kaynağı, evropiyum kaynağı, çözücü ve sabitleyici olarak sırasıyla, çinko asetat dihidrat ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; ZnAc; %99,999; Sigma-Aldrich), evropiyum (III) asetat hidrat ($Eu(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$; EuAc; \geq %99,99; Sigma-Aldrich), 2-metoksietanol ($C_3H_8O_2$; \geq %99,9; Sigma-Aldrich) ve etanolamin ($NH_2(CH_2)_2OH$; EA; \geq %99; Merck) kullanılmıştır. Eu katkı miktarları kütlece hesaplanmıştır. ZnO:Eu filmlerine ait üretim akış şeması ve büyütülen filmlerin fotoğrafları Şekil 1'de verilmiştir. Katkısız film Z-00, %0,2 Eu katkılı film ZEu-02, %0,4 Eu katkılı film ZEu-04, %0,6 Eu katkılı film ZEu-06, %0,8 Eu katkılı film ZEu-08 ve %1,0 Eu katkılı film ZEu-1 şeklinde kodlanmıştır.

Elde edilen ZnO:Eu filmlerinin karakterizasyonu için yapılan bütün ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Filmlerin X-ışını kırınım (XRD) spektrumları BRUKER D2 Phaser XRD cihazı ile monokromatik $\lambda=1,54059\text{\AA}$ dalgaboyuna sahip $CuK\alpha$ ışını kullanılarak, ZnO yapısının

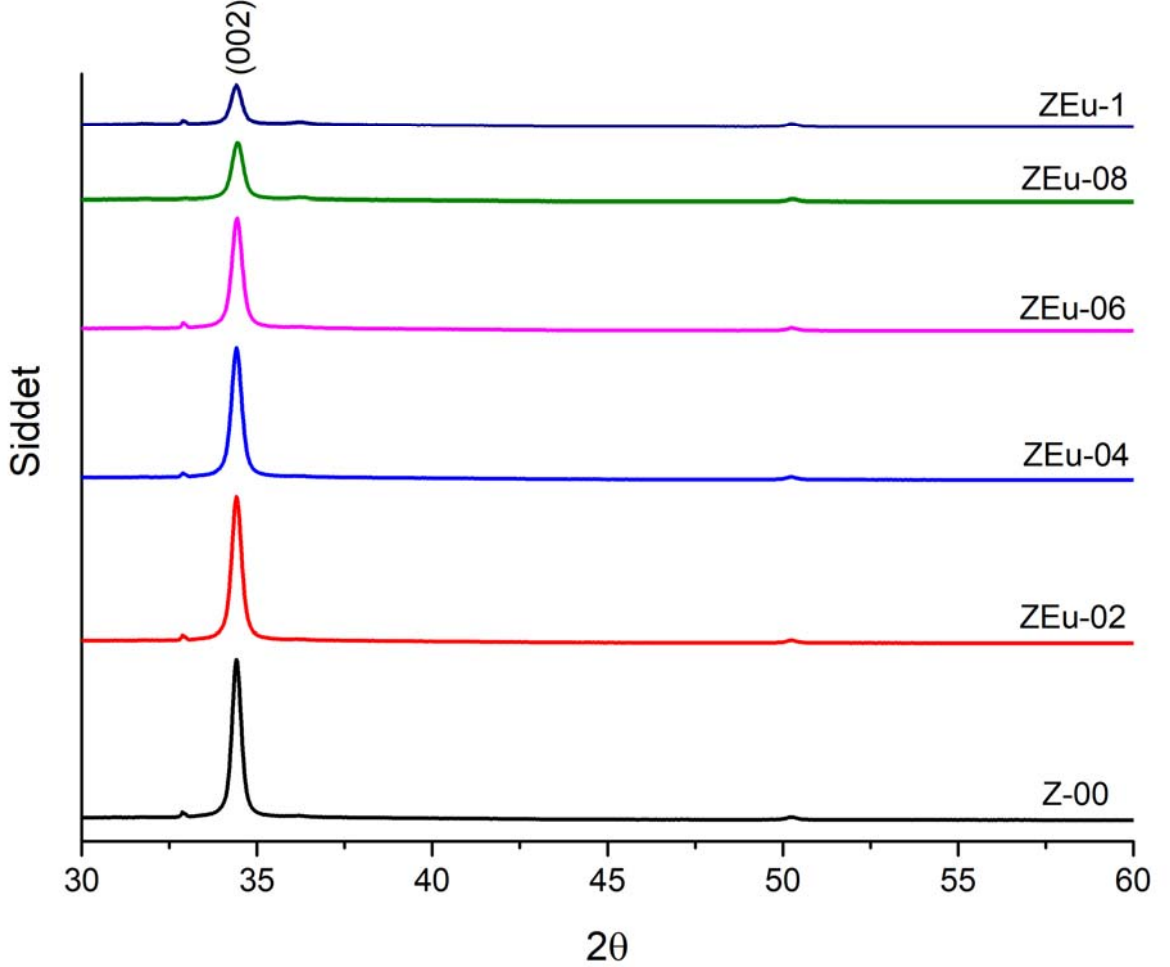
karakteristik piklerinin gözlemlendiği $2\theta=30^{\circ}$ - 60° arasında alınmıştır. Yüzey üzerinden daha iyi veri alabilmek için, numune tutucu 15rpm hızla dönerken spektrumlar alınmıştır. Yüzey fotoğrafları ZEISS Ultraplus alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılarak çekilmiştir. SEM fotoğrafları kullanılarak, ImageJ 1,46r analiz programı yardımıyla yüzey haritaları çizilmiştir. Elde edilen opak ZnO:Eu filmlerinin difüz yansıma spektrumları, entegre küre aparatlı SHIMADZU UV-2450 UV-vis spektrofotometre cihazı kullanılarak, 200-900nm dalgaboyu aralığında ve toz halde baryum sülfat ($BaSO_4$) referans alınarak ölçülmüştür.



Şekil 1. Spin kaplama metodu ile büyütülen ZnO:Eu filmlerinin üretim akış şeması.

3. Bulgular ve Tartışma

Yarıiletkenlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesinde X-ışınları kullanılmaktadır. Elde edilen ZnO:Eu filmlerine ait XRD spektrumları Şekil 2’de verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde, filmlerin hepsinde belirgin olarak tek pikin olduğu (002) ve bu pikin hekzagonal wurtzite ZnO yapıya (Zinkit; JCPDS kart no: 36-1451) ait olduğu, artan katkı miktarı ile de (002) kırınım piki şiddetinin azaldığı açıkça görülmektedir.



Şekil 2. ZnO:Eu filmlerinin XRD spektrumları.

Yapının kristalleşme düzeyini gösteren yapısal parametre olan ortalama tanecik boyutu (D) aşağıda verilen Scherrer formülü [28] kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Burada; β ilgili kristalin yarı-pik genişliği (FWHM), θ Bragg açısı ve λ kullanılan X-ışınının dalgaboyudur ($\text{CuK}\alpha$; $\lambda=1,54059\text{\AA}$). ZnO:Eu filmlerine ait D değerleri Tablo 1’de verilmiştir. Filmlerin tanecik boyutlarının birbirine çok yakın değerlerde olduğu bulunmuştur (21-25nm

aralığında). Kristal yapıdaki çizgisel kusurların (dislokasyon) miktarı için, aşağıda verilen dislokasyon yoğunluğu (δ) ifadesi kullanılmaktadır.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (2)$$

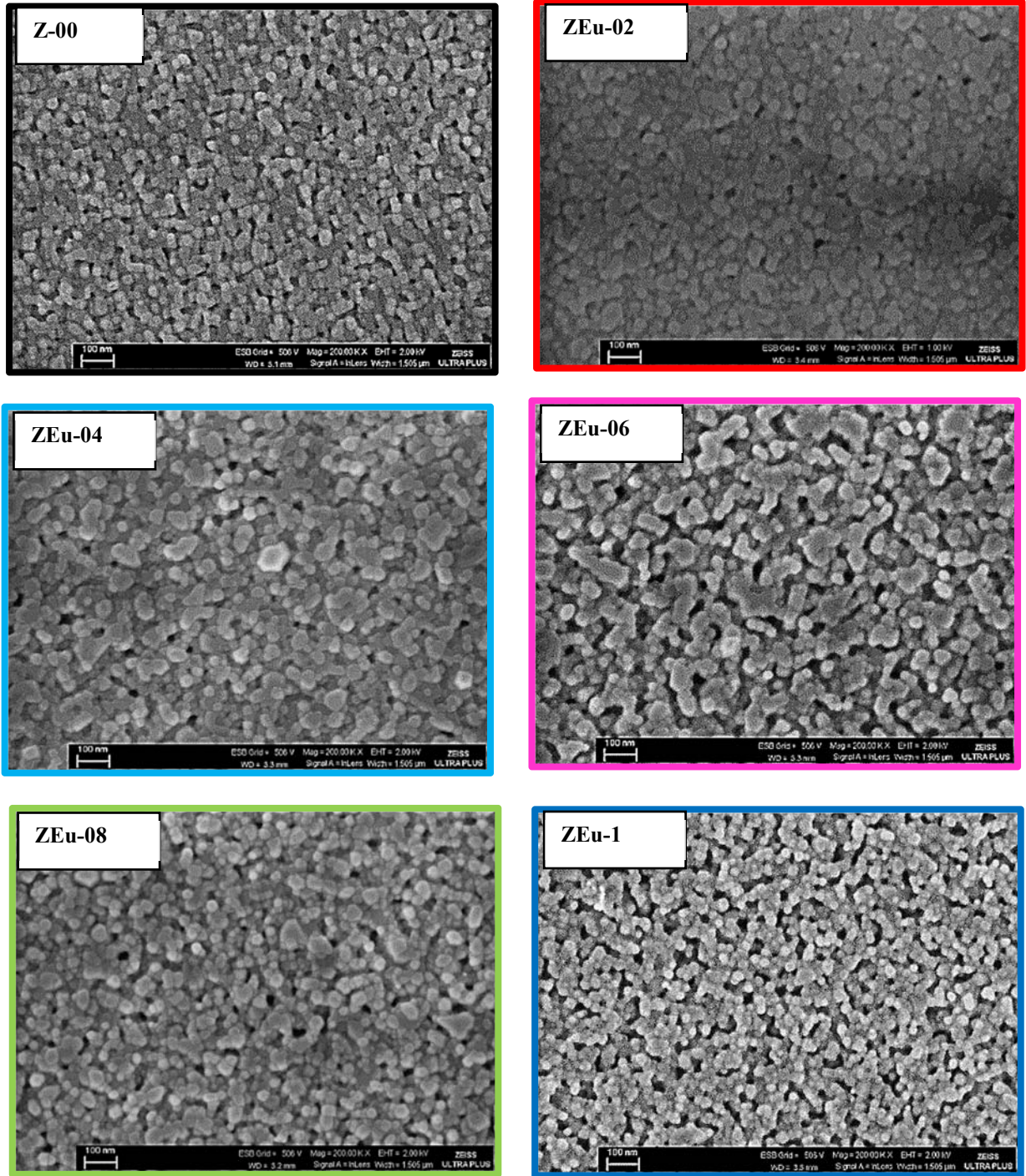
Tanecik boyutunun artması dolayısıyla dislokasyon yoğunluğunun azalmasıyla beraber, yarıiletken filmin kristal kalitesi artacaktır [29-31]. Buna göre, ZEu-02 filminin, diğer filmlere göre daha iyi kristallenen film olduğu söylenebilir (Tablo 1).

Tablo 1. ZnO:Eu filmlerinin belirlenen yapısal parametreleri.

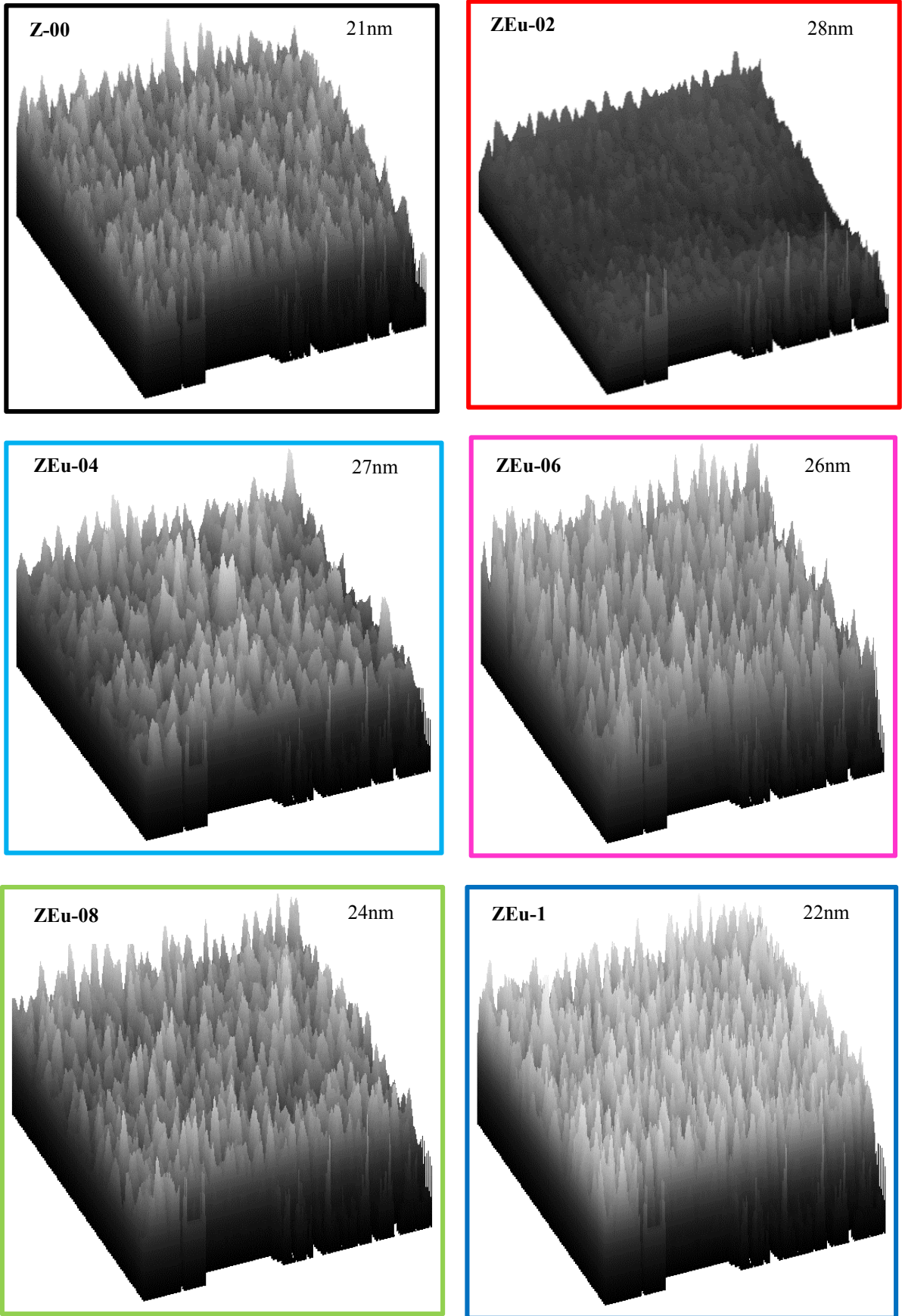
<i>Film Kodu</i>	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	$D(\text{nm})$	$\delta(\text{çizgi/nm}^2) \times 10^{-3}$
Z-00	34,4249	2,60311	21	2,27
ZEu-02	34,4175	2,60365	25	1,60
ZEu-04	34,4237	2,60320	24	1,74
ZEu-06	34,4415	2,60189	24	1,74
ZEu-08	34,4402	2,60199	22	2,07
ZEu-1	34,4068	2,60444	23	1,89

Şekil 3'te ZnO:Eu filmlerine ait SEM fotoğrafları verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, film yüzeylerinin birbirine benzediği, boşluklar ya da gözeneklerin olmadığı, düzgün ve homojen yapıya sahip olduğu, nanoyapılı taneciklerden oluştuğu ve Eu katkısıyla birlikte tanecik boyutunda değişimler olduğu görülmektedir. Katkısız ZnO filminin yüzeyinde, diğer filmlere göre daha küçük taneciklerin oluştuğu gözlenmektedir. Yani, Eu katkısı az da olsa ZnO filminin tanecik boyutunu değiştirmiştir.

Elde edilen filmlerin çekilen SEM yüzey fotoğrafları kullanılarak, ImageJ analiz programı yardımıyla yüzey haritaları çizilmiş ve Şekil 4'te verilmiştir. Analiz programı kullanılarak, film yüzeylerinin ortalama tanecik boyutları ölçülmüştür (Şekil 4). Z-00 filminin en küçük ve ZEu-02 filminin en büyük ortalama tanecik boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir. Birbirine çok benzeyen nanoyapılı taneciklerden oluşan film yüzeylerinin, yüzey pürüzlülük oranlarının değiştiği görülmektedir. SEM görüntüleri ile XRD sonuçlarının uyum içerisinde olduğu söylenebilir.

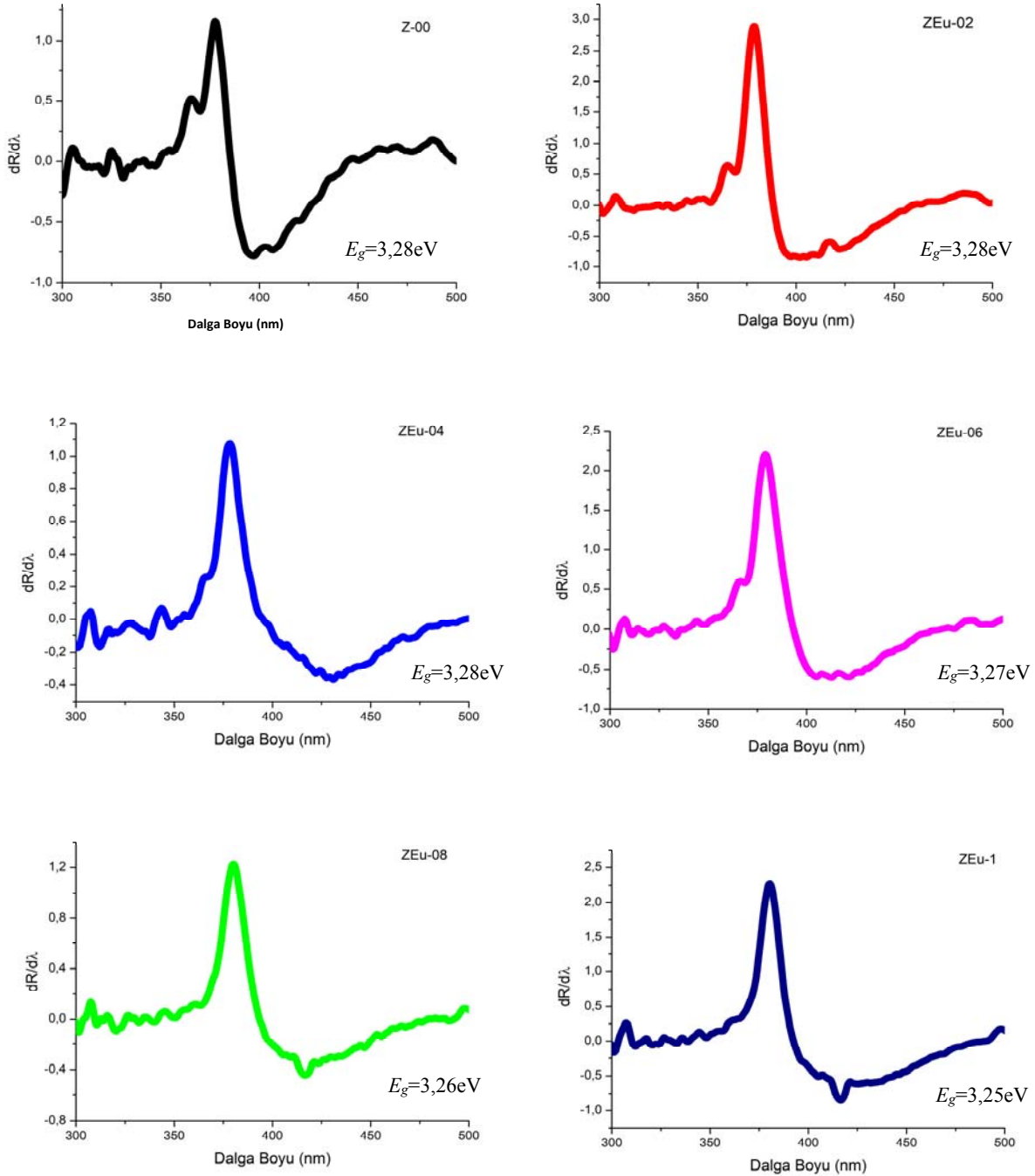


Şekil 3. ZnO:Eu filmlerinin SEM yüzey fotoğrafları (200.000 büyütme).



Şekil 4. ZnO:Eu filmlerine ait yüzey haritaları.

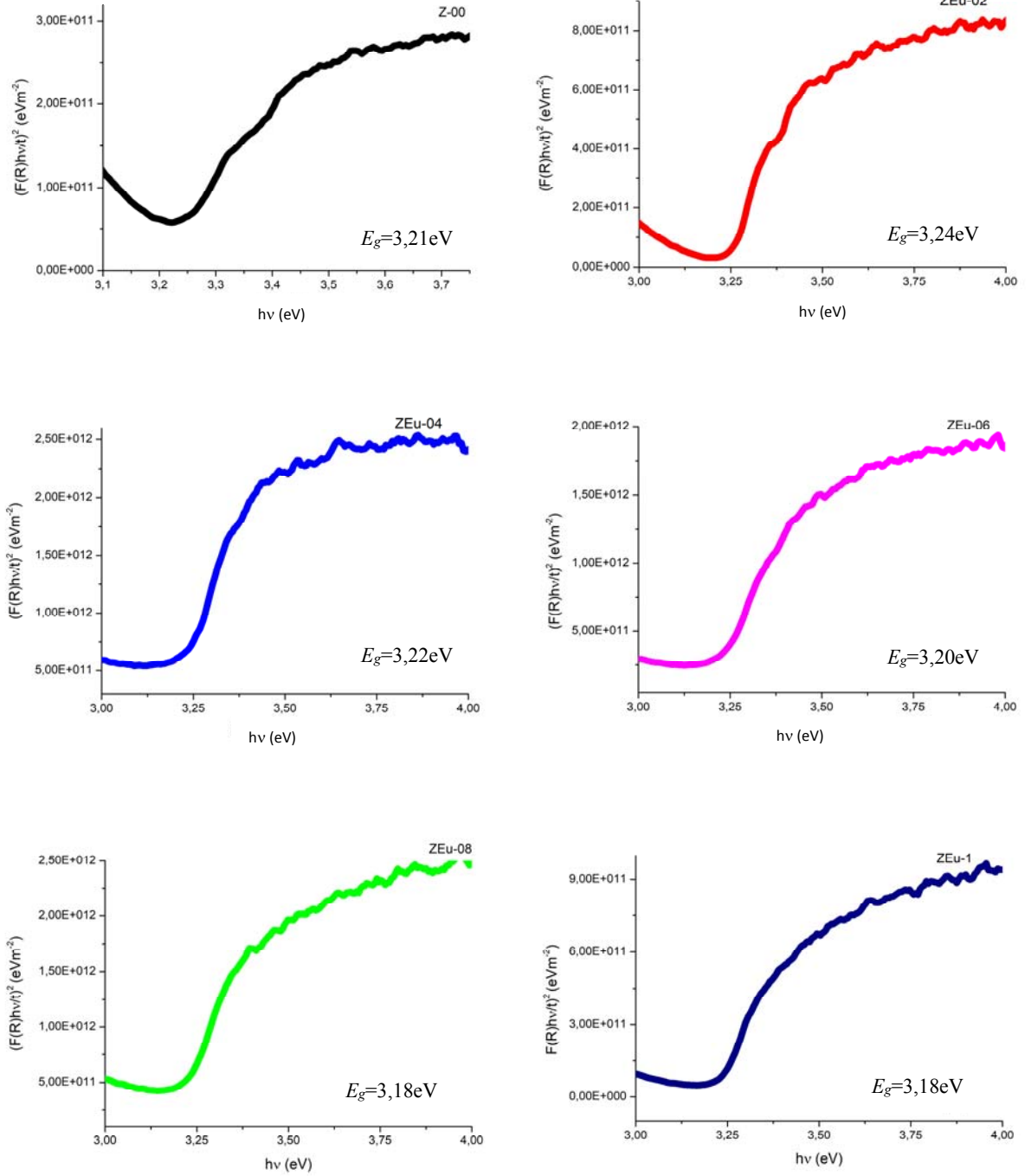
Opak filmlerin optik bant aralığını (E_g) belirleyebilmek için en iyi metotlardan biri difüz yansımaya (R) spektrumlarının alınmasıdır. Difüz yansımaya spektrum verileri kullanılarak “diferansiyel yansımaya” ya da “Kubelka-Munk Teorisi” yöntemleri kullanılarak opak filmlerin E_g değerleri hesaplanabilir. Diferansiyel yansımaya yönteminde, öncelikle yansımaya spektrumunun dalgaboyuna göre birinci türevi alınarak, λ dalga boyuna karşı $dR/d\lambda$ eğrisi çizilir. Eğrideki maksimum noktaya karşı gelen dalgaboyu değerinden optik bant aralığı hesaplanır. Şekil 5’te bu çalışmada elde edilen ZnO:Eu filmlerine ait ($dR/d\lambda$)- λ eğrileri ve hesaplanan E_g değerleri verilmiştir.



Şekil 5. ZnO:Eu filmlerine ait ($dR/d\lambda$)- λ eğrileri.

Kubelka-Munk teorisini kullanarak E_g değerini belirlemek için öncelikle, yansıma spektrumundaki veriler, Kubelka-Munk fonksiyonlarını kullanarak absorpsiyon değerlerine dönüştürülür. Optik bant aralığının belirlenebilmesi için aşağıdaki eşitlik kullanılır [32].

$$\left(\frac{F(R)hv}{t}\right)^2 = B(hv - E_g) \quad (3)$$



Şekil 6. ZnO:Eu filmlerine ait $(F(R)hv)/t^2 - hv$ grafikleri.

Bu eşitlikte; $F(R)$ Kubelka-Munk fonksiyonu, t film kalınlığı, B enerjiden bağımsız bir sabittir. $F(R)$ fonksiyonu aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4)$$

ZnO:Eu filmlerinin E_g değerlerini belirlemek için çizilen $((F(R)hv)/t)^2 - hv$ grafiği Şekil 6'da verilmiştir. Bu eğriler ekstrapole edilerek, doğrusal kısımların x eksenini kestiği noktadan E_g değerleri hesaplanmıştır. Bu yöntem ile hesaplanan E_g değerleri, beklendiği üzere, diferansiyel yansıma yöntemi ile hesaplananlara göre daha küçük değerlerdedir [33].

Swapna ve ark. [34] yaptıkları çalışmada, optik geçirgenlik ölçümlerinden, Eu katkısı ile ZnO filmlerinin E_g değerlerinin azalma eğiliminde olduğunu rapor etmişlerdir. Ancak bu değişim çok büyük oranlarda değildir. Şimdiki çalışmada da, diferansiyel yansıma yöntemiyle 30meV değerinde ve Kubelka-Munk teorisi ile 60meV değerinde bir değişim gözlenmiştir. Katkı miktarı ile birlikte E_g değerleri azalma eğilimi göstermiştir. Spektrumda kırmızıya (kızılötesi bölgeye) kayma sonucu, E_g değerinde daralma meydana gelmektedir. Bu küçük farkın nedeni, katkı ile birlikte oluşan kusurlara, taşıyıcı konsantrasyonu değişimine ve yeni taşıyıcıların oluşturduğu saçılma merkezlerinin varlığına atfedilebilir. Eu⁺³'ün iyonik yarıçapının (1,07Å), Zn⁺²'nin iyonik yarıçapından (0,74Å) büyük olması da ZnO örgüsünde kusurların oluşabileceğini göstermektedir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Sol jel metodu ile hazırlanan çözeltiler kullanılarak p-Si alttaşlar üzerine ZnO:Eu filmleri spin kaplama tekniği yardımıyla başarıyla büyütülmüş; filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri sırasıyla XRD, SEM ve UV-vis spektrofotometreden alınan veriler kullanılarak araştırılmıştır. XRD spektrumlarından, Eu katkısı artarken filmin kristalliğinin bozulduğu gözlenmiştir. Bütün filmlerde sadece (002) düzleminde pikin olduğu ve ZEu-02 filminin diğer filmlere göre daha büyük tanecik boyutuna sahip olduğu gözlenmiştir. SEM fotoğraflarından, bütün filmlerin homojen ve düzgün yapıda olduğu ve nanoparçacıklardan oluştuğu görülmüştür. XRD ve SEM analizlerinin birbiriyle uyum içinde olduğu söylenebilir. Difüz yansıma spektrumlarından yararlanılarak belirlenen optik band aralıklarının çok yakın değerlerde olduğu, yöntemle bağlı olarak 30meV ve 60meV kadar bir değişim meydana geldiği belirlenmiştir. Sonuç olarak, düşük Eu katkı miktarının ZnO filminin fiziksel özellikleri üzerine az da olsa bir etkisi olduğu görülmüştür. Özellikle ZnO filmlerinin önemli bir uygulaması olan p-n heteroeklem diyotların fabrikasyonunda, alttaş üzerine film yüzeyinin boşluksuz olarak tam kaplanması ve kaplanan film yüzeyinin pürüzlülük durumları oldukça önemli olmaktadır. Bu çalışmada büyütülen ZnO:Eu filmleri, p-Si alttaşlar üzerine boşluksuz olarak tamamen kaplanmış ve yüzey homojen düzgün yapıları nanoparçacıklardan oluşmuştur. Bu nedenle

aygıt uygulamaları için her bir filmin uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Bir sonraki çalışmada, büyütülen ZnO:Eu filmleri kullanılarak, p-n heteroeklem fabrikasyon ve karakterizasyonunun yapılması planmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Komisyonu 1501F032 no'lu lisansüstü projesi tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Özgür Ü., Morkoç H. (2006). Optical Properties of ZnO and Related Alloys. In: Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures Processing, Properties and Applications, Jagadish C. ve Pearton S. (eds), Elsevier Science, New York, 175-239.
- [2] Morkoç H., Özgür, Ü. (2009). Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Wiley Company, Germany, 488.
- [3] Raj C. J., Rajesh M., Manikandan R., Sim J. Y., Yu K. H., Park S. Y., Song J. H., Kim B. C. (2017). Two - Dimensional Planar Supercapacitor Based on Zinc Oxide / Manganese Oxide Core / Shell Nano - architecture. *Electrochimica Acta*. 247, 949–957.
- [4] Baltakesmez, A., Tekmen, S., Koç, P., Tuzemen, S., Meral, K., Onganer. Y. (2013). UV-visible detector and LED based n-ZnO/p-Si heterojunction formed by electrodeposition. *Aip Advances*, 3, 032125.
- [5] Sathya M., Claude A., Govindasamy P., Sudha K. (2012). Growth of pure and doped ZnO thin films for solar cell applications. *Advances in Applied Science Research*. 3 (5):2591-2598.
- [6] Ates, T., Tatar, C., Yakuphanoglu, F. (2013). Preparation of semiconductor ZnO powders by sol gel method: Humidity sensors. *Sensor. Actuat. A-Phys.*, 190, 153-160.
- [7] Liu K., Sakurai M., Aono M. (2010). ZnO-Based Ultraviolet Photodetectors. *Sensors*. 10, 8604-8634.
- [8] Caglar Y., Caglar M., Ilican S., Aksoy S., Yakuphanoglu F. (2015). Effect of channel thickness on the field effect mobility of ZnO-TFT fabricated by sol gel process. *Journal of Alloys and Compounds*. 621, 189-193.
- [9] M. Hjiri, M., Dhahri, R., Omri, K., El Mir, L., Leonardi, S. G., Donato, N., Neri, G. (2014). Effect of indium doping on ZnO based-gas sensor for CO. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27, 319–325.
- [10] Ilican, S. (2016). Improvement of the Crystallinity and Optical Parameters of ZnO Film with Aluminum Doping. *Anadolu University Journal of Science and Technology A.*, 17(1), 181-190.
- [11] Yakuphanoglu, F., Ilican, S., Caglar, M., Caglar, Y. (2010). Microstructure and electro-optical properties of sol-gel derived Cd-doped ZnO films. *Superlatt. Microstr.*, 47(6), 732-743.
- [12] Ajili, M., Castagné, M., Turki, N. K. (2013). Study on the doping effect of Sn-doped ZnO thin films. *Superlatt. Microstr.*, 53, 213–222.
- [13] Ilican, S. (2016). Structural, Optical and Electrical Properties of Erbium-Doped ZnO Thin Films Prepared by Spin Coating Method. *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, 11(4), 465-471.
- [14] Nouri, A., Beniaiche, A., Soucase, B. M., Guessas, H., Azizi, A, (2017). Photoluminescence study of Eu⁺³ doped ZnO nanocolumns prepared by electrodeposition method. *Optik*, 139, 104–110.
- [15] Turgut, G., Duman, S., Sonmez, E., Ozcelik, F.S. (2016). A study of Eu incorporated ZnO thin films: An application of Al/ZnO:Eu/p-Si heterojunction diode. *Materials Science and Engineering B*, 206, 9–16.
- [16] Chen J.T., Wang J., Zhang F., Zhang G.A., Wu Z.G., Yan P.X. (2008) The effect of La doping concentration on the properties of zinc oxide films prepared by the sol-gel method. *Journal of Crystal Growth*, 310, 2627–2632.
- [17] Ilican, S., Ilgu, G. (2016). Electrical Properties of n-ZnO:La/p-Si Heterostructure Diode. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics.*, 11(4), 401-406.

- [18] Nurul Fadzilah, A. R., Othman, R. N., Miskon, A., Sahdan, M. Z., Tawil, S. N. M. (2017). Gadolinium-doped zinc oxide thin films prepared on different substrates by sol-gel spin-coating. *AIP Conference Proceedings*, 1901, 020028.
- [19] Opel, M., Geprägs, S., Althammer, M., Brenninger, T., Gross, R. (2017). Laser molecular beam epitaxy of ZnO thin films and heterostructures. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 47, 034002.
- [20] Purica, M., Budianu, E., Rusu, E., Danila, M., Gavrilă, R. (2002). Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD). *Thin Solid Films*, 403–404, 485–488.
- [21] Jazmati, A. K., Abdallah, B. (2018). Optical and Structural Study of ZnO Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering at Different Thicknesses: a Comparison with Single Crystal. *Materials Research*. 21(3), e20170821.
- [22] Arslan, A., Hur, E., Ilican, S., Caglar, Y., Caglar, M. (2014). Controlled growth of c-axis oriented ZnO nanorod array films by electrodeposition method and characterization. *Spectrochim. Acta A.*, 128, 716–723.
- [23] Ilican, S. (2013). Effect of Na doping on the microstructures and optical properties of ZnO nanorods. *J. Alloys Compound.*, 2013, 553, 225–232.
- [24] Ilgu, G., Caglar, Y., Ilican, S., Caglar, M., Ruzgar, S. (2014). The effect of sol concentration on the structural and electrical parameters of nanostructure ZnO films by sol gel dip coating. *J. Nanoelectron. Optoe.*, 9, 622–627.
- [25] Inbaraj, P. F. H., Prince, J. J. (2018). Optical and structural properties of Mg doped ZnO thin films by chemical bath deposition method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(2), 935–943.
- [26] Yakuphanoglu, F., Ilican, S., Caglar, M., Caglar, Y. (2007). The determination of the optical band and optical constants of non-crystalline and crystalline ZnO thin films deposited by spray pyrolysis. *J. Optoelectron. Adv. M.*, 9(7), 2180–2185.
- [27] Rayes, R. M. S., Kumar, Y., C.-Jacome, M. A., Antonio, J. A. T., Mathew, X., Mathews, N. R. (2017). Effect of Eu Doping on the Physical, Photoluminescence, and Photocatalytic Characteristics of ZnO Thin Films Grown by Sol–Gel Method. *Phys. Status Solidi A*, 214, 1700229.
- [28] Cullity, B.D., Stock, S.R., *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd Ed., Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 2001.
- [29] Özmen, Ö. T., Sedani, S. H., Karaman, M. Gökşen, K., Turan, R. (2019). Farklı Üretim Parametrelerinin Katı Faz Kristalizasyon (SPC) Tekniği Kullanılarak Üretilen Polikristal Silisyum İnce Filmlerin Kalitesi Üzerine Etkileri. *Politeknik Dergisi*, Baskıda.
- [30] Belahssen, O., Benramache, S., Benhaoua, B. (2015). Effect of crystallite size and precursor molarities on electrical conductivity in ZnO thin films. *27th International Conference on Microelectronics (ICM)*, 182–185.
- [31] Tahir, D., Jae, K. H. (2017). Effect of growth temperature on structural and electronic properties of ZnO thin films. *AIP Conference Proceedings*, 1801, 020007.
- [32] Murphy, A. B. (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 91, 1326–1337.
- [33] Caglar, Y., Ilican, S., Caglar, M. (2017). FESEM, XRD and DRS studies of electrochemically deposited boron doped ZnO films. *Materials Science-Poland*, 35(4), 824–829.
- [34] Swapna, R., Reddy, T. S., Venkateswarlu, K., Kumar, M. C. S. (2015). Effect of Post-Annealing on the Properties of Eu Doped ZnO Nano Thin Films. *Procedia Materials Science*, 10, 723–729.

Bir Havayolu İşletmesinde Kabin Ekiplerinin Performans Değerlendirmesine İlişkin bir Veri Madenciliği Uygulaması

Büşra YILDIZ KORKMAZ^{1*}, Uğur ÖZCAN¹

¹Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye

*Sorumlu Yazar: busraydz@gmail.com

Geliş Tarihi:30.10.2018

Kabul Tarihi:27.11.2018

Öz

Günümüzde işletmeler gerek piyasaya tutunmak gerekse her geçen gün gelişmekte olan teknolojiyi yakalamak adına yoğun bir rekabet içerisinde dirler. Yoğun rekabet ortamı mevcut müşteriyi tutma ve yeni müşteri kazanma amacını da beraberinde getirmektedir. Havayolu işletmelerinde yolculara beklentilerinin ötesinde hizmet sunma noktasında kabin ekibinin etkisi büyüktür. Bir havayolu işletmesinde 3764 kabin memurunun 2015 yılında performans değerlendirmeleri incelenmiştir. Yapılan bu performans değerlendirmelerinin sonucunda karne düzeyleri belirlenmektedir. Bu çalışmanın amacı 2015 yılındaki karne düzeyleri için; kabin memurlarının yetkinlik bazlı değerlendirme puanları ile demografik özellikleri arasında anlamlı bir kural oluşturmaktır. Bu çalışmada, açık kaynak kodlu JAVA dilinde geliştirilmiş WEKA programı ile veri madenciliği yöntemlerinden karar ağacı algoritmaları kullanılmıştır. Oluşturulan karar ağacı algoritmalarından sınıflandırma doğruluğu açısından en başarılı algoritma olarak Random Forest ve ikinci olarak J48 algoritması tespit edilmiştir. Random Forest algoritma çıktısı görsel bir sonuç vermeyip algoritma adımlarını görülmeyecek şekilde vererek karmaşık bir yapı oluşmasından dolayı çalışma J48 algoritmasına göre yorumlanmıştır. Ayrıca, WEKA programında nitelik seçimi özelliği ile InfoGainAttributeEval algoritması ile “Ranker” metodu uygulanması sonucunda çıktıların J48 algoritması çıktılarını aynı doğrultuda olduğu tespit edilmiştir. Bu bağlamda kabin memurlarının karne düzeylerini en çok etkileyen niteliğin “sürekli öğrenme ve kişisel gelişim” olduğu ve demografik özellikler ile karne düzeyi arasında anlamlı kural olmadığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Performans Değerlendirme, Kabin memuru, Veri Madenciliği, Karar Ağaçları, Havayolu

A Data Mining Application for Performance Evaluation Cabin Crew Members in an Airline Company

Abstract

Nowadays, the companies are in competition fiercely both for keeping market and catching the developing technology. The fierce competition environment aims to keep current customers and gain new customers. The impact of cabin crew is great that serving which is beyond the expectations of passengers in airline company. Performance evaluations of 3764 cabin crew members were examined in 2015 in an airline company. The levels of scorecard are determined as a result of making these evaluations. The objective of this study is making meaningful rule between evaluation scores based on competence and demographic features for the levels of scorecard in 2015. In this study, WEKA was used, which is developed in open source code JAVA, and decision tree algorithms which is one of data mining methods. It was explored that Random Forest algorithm was the best algorithm and second one was J48 algorithm in terms of true positive rate in generated decision tree algorithms. This study was interpreted according to the J48 algorithm because Random Forest algorithm output was not suitable for this study due to nonvisual output and complex structure in steps of the algorithm. In addition, it was used for attribute selection with Ranker method in “InfoGainAttributeEval” algorithm and the results was detected similar to J48 algorithm outputs. In this regard, it was determined that the most important attribute affecting cabin crew scorecard levels was “Continuous learning and personal development” and no meaningful rule between demographic attributes and scorecard level.

Keywords: Performance Evaluation, Cabin Crew, Data Mining, Decision Tree, Airline

1. Giriş

Günümüzde işletmeler gerek piyasaya tutunmak gerekse her geçen gün gelişmekte olan teknolojiyi yakalamak adına yoğun bir rekabet içerisindeyler. Yoğun rekabet ortamı mevcut müşteriyi tutma ve yeni müşteri kazanma amacını da beraberinde getirmektedir.

İşletmeler öngördükleri sonuçlara ulaşarak etkinliği veya kaynakları uygun bir şekilde kullanarak verimliliği sağlama amaçları, performans değerlendirmesini önemli kılmaktadır.

Performans yönetimi, belirlenen amaçlara ulaşmak için mevcut durum ve istenen durum arasındaki kıyaslamayı yaparak sürekli iyileştirme sağlayan bir mekanizmadır. İşletmeler değişen çevre koşullarında rekabet güçlerini arttırmak amacıyla stratejik planlarına ve hedeflerine ne derece ulaştıklarının tespiti için sadece finansal boyutta değerlendirme yapan geleneksel performans ölçütleri ile değil çok ölçütlü performans değerlendirmelerini kullanmaya başlamışlardır. Finansal boyutun yanı sıra müşteri boyutu, içsel işlemler boyutu, bilgi ve öğrenme boyutu ile performans değerlendirmelerinin alt yapısı oluşmaktadır.

İşletmelerin geleneksel performans ölçütlerini kullanmamasının sebepleri arasında, kısa dönem odaklı olması, geçmişe yönelik olması ve işletmedeki birçok bölüm ile alakalı olmaması gibi bu yetersizlikler de yer almaktadır. Kurumsal Karne (Dengeli Başarı Göstergesi), geçmişe yönelik verileri iz gösterge olarak belirlemiş, işletmeyi bir bütün olarak değerlendiren ve stratejilerin uygulamaya dönüştüren tüm boyutları ile dengeli bir performans ölçümü sağlamaktadır.

Türkiye’de faaliyet gösteren bir havacılık işletmesinde kabin memurlarının performans değerlendirmesi hali hazırda uygulanmaktadır. Kabin memurlarının gerçekleştirdikleri tarifeli dış hat seferlerinde, kabin amirleri tarafından performans değerlendirmesine tabi tutulmaktadır. Bu performans değerlendirmelerinin sonucu olarak her 3 aylık dönemde kurumsal karneleri yayımlanmaktadır. Değerlendirme ölçütleri, işletmenin misyon, vizyon ve stratejik hedefleri doğrultusunda mesleki yetkinlik bazlı kriterlerden oluşmaktadır. Mesleki yetkinlikler işletmedeki yöneticiler tarafından kabin memurlarından beklenen yetkinlikler olarak belirlenmiştir.

Başka bir deyişle, yolcu ile birebir iletişime geçen kabin memurlarının performans değerlendirmeleri sayesinde kurumsal farkındalık izlenimi yaratmaları sağlanmakta ve hızlı aksiyon alınabilmektedir.

Kabin memurlarının 3 aylık dönemde yayımlanan yetkinlik bazında kurumsal karne sonuçları yıl bazında oluşturulmuş ve akabinde yıl bazında belirlenmiş olan performans değerlendirmelerinde; mesleki yetkinliklerinin ve demografik verilerinden hangi niteliklerin önemli olduğu konusunda anlamlı kural oluşturulmuştur.

Havacılık sektöründe performans değerlendirmesi ile ilgili yapılmış çalışmalar mevcuttur. Çalışmalar incelendiğinde çoğunlukla istatistiksel yöntemler uygulanarak yapılmış olan çalışmalar bulunmaktadır.

“Öngörülen mesleki başarı da verimlilik testinin etkililiğinin belirlenmesi” çalışması için başlangıçta 136 kabin memuru 16 PF Kişilik Envanterini (16 temel kişilik Özelliğini ve 5 genel kişilik eğilimini ölçen kişilik envanteri) tamamlamışlardır. 6 aylık bir zamanda uçustaki davranışları günlük olarak rapor halinde tutulmuştur. Bu rapor daha sonra ortalama altı, ortalama ve ortalama üstü olarak kategorize edilmek için havayolundan kimlerin ayrılacağını saptamak için kullanılmıştır. Bazı trendler belli olmasına rağmen, Pearson korelasyonu ve tek yönlü ANOVA analizi anlamlı farklılıklar için çeşitli gruplarda (ortalama altı-ortalama) başarısız olmuştur (Furnham, 1991).

Malezya havayollarında yapılmış olan çalışmada havacılık misafirperverliğinin altında yatan boyutları açığa çıkarılmıştır. Bu çalışma havacılık misafirperverliğini kabin ekibi performansına veya ev sahipliği davranışına dayandırarak tarif etmiştir. Bugünün havayolu taşımacılık endüstrisi oldukça yoğun bir şekilde rekabet içerisinde olmasından dolayı havayolu şirketleri sadece ayırt edici servis sunma değil uçuş boyunca misafirperver servis yollarını bulmak zorundadır. 391 yolcunun içerdiği ilk data seti üzerinde yapılan keşfedici faktör analizinin sonucuna istinaden misafirperverlik total varyansın %67'sinden gelen 4 boyut içerdiği yönünde sonuçlanmıştır (Nameghi ve Ariffin, 2013).

X Hava Yolları'nda dış hat uçuşları esnasında 511 yolcu ile yapılmıştır. Araştırmanın sonucu olarak; hizmet kalitesinin algılamasında, yolcuların memnuniyet seviyelerinde en etkili faktörün “anında hizmet faktörü” olduğu tespit edilmiştir. Bu faktörü; “güvenilir ve doğru hizmet”, “güven telkin etme” ve “müşteriyi tanıma-anlama” faktörleri devam ettirmektedir (Okumuş ve Asil, 2007).

2008 yılında kurulmuş olan Anadolu Jet'in iç hatlardaki müşteri profilini meydana çıkarmak ve hizmet kalitesini ölçümlemek amaçlanmıştır. Yolculara, SERVQUAL kalite ölçüm modeli ile oluşturmuş bir anket uygulaması yapılmıştır. Anket sonuçlarına göre hizmet kalemlerinin boşluk analizleri hesaplanmış, Anadolu Jet'in müşteri memnuniyeti açısından beklentinin yüksek, algının düşük olduğu hizmet kalemleri ortaya çıkarılmıştır. SERVQUAL skorlarına göre; yolcuların genel anlamda; çalışanların zamanında, hızlı ve doğru bilgi vermeleri, saygılı olmaları, teknik bilgi ve yeteneklerinin yeterli olması, uçuş arızası, uçuş iptal edilme/ertelenme olasılığının düşük olması önermelerinden memnun olduklarını göstermektedir (Hatipoğlu ve Işık, 2015).

THY dış hat yolcularıyla yapmış olduğu çalışmada, SERVQUAL modeli ile hizmet kalitesini değerlendirmiştir. Dış hat yolcularının, kalite boyutları içerisinde sırayla isteklilik, güvenilirlik, teminat ve empati boyutlarına önem verdiği; fiziki unsurların, memnuniyet üzerinde anlamlı bir

etkisinin olmadığı saptanmıştır. Ek olarak, Türk ve yabancı yolcu profillerinin daha ayrı bir kalite beklentisine sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır (Alkoç, 2004).

Ayrıca, havacılık sektöründe yapılan çalışmalarda veri madenciliği yönteminin kullanıldığı bazı çalışmalar da incelenmiştir.

Pritscher'e göre havayolu işletmelerinde veri madenciliğinin en açık bir şekilde uygulanabileceği alan sık uçanlar programlarıdır. Avrupa'nın ana havayolu ittifaklarından biri olan Qualiflyer'de yapılan bir çalışmada CRM'in başarılı bir şekilde uygulanmasını desteklemek için veri madenciliği yöntemleri kullanılmış. Buradaki çalışmada ilk iş yüksek kâr potansiyeline sahip müşterilerin pazar segmentini belirlemek olmuştur (Pritscher ve Feyen, 2011).

Veri madenciliği tekniklerini kullanarak Ethiopian Havayolları ile uçanların kazanacakları puanları tahmin etmeye çalışmış. Bu çalışmada yapay sinir ağları, çok katmanlı perceptron ve geriye yönelik ağlar ve radyal temelli fonksiyon mimarisi kullanılmış. Yapılan bu çalışmanın sonunda ortalama %33 – 37 hata oranına ulaşılmış. Sistemin daha fazla eğitilmesiyle daha başarılı sonuçlar elde edilebileceğine inanılmaktadır. Ethiopian Havayollarında karar vermeye destek olabilmek için veri madenciliği tekniklerinin daha fazla kullanılması gerektiğine inanılmaktadır (Gobena, 2000).

Eskişehir'de havayolu yolcu potansiyelinin tespit edilmesi amacıyla bir karar ağacı uygulamasında; havayolu yolcu taşımacılığında olan potansiyel yolcu talebinin ölçülmesi ve kentin sosyoekonomik gelişimine yarar sağlayacak çapraz havayolu uçuşlarının gerçekleşmesi için gerekli verileri karar ağacı modeli ile seyahat etme oranının en yüksek olduğu yolcu kesimi tespit edilmek istenmektedir (Yılmaz ve ark. , 2017).

Havacılık sektöründe veri madenciliği ile yapılan çalışmalarda yolcu memnuniyetine etki eden dış faktörleri belirlemek adına yapılmıştır. Bu çalışmada yolcu memnuniyetine direkt olarak etki eden ve yolcuların seyahat deneyimlerinde etkisi yadsınamaz ölçüde olan kabin memurlarının uçuş bazında performans değerlendirmeleri incelenmiş ve performans ölçütünü en çok etkileyen özellik saptanmaya çalışılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Bir havayolu işletmesinde, kabin memurlarının dış hat tarifeli uçuşlarda performans değerlendirmesi gerçekleştirilmektedir. Kabin memurlarının görev ve yetkinliklerine ilişkin belirlenmiş olan standartlara ne kadar uyum sağladıklarının ölçülmesinde yararlanılan performans değerlendirmesinin sonuçları büyük önem arz etmektedir.

İşletmenin vizyon ve misyon hedefleri doğrultusunda belli yetkinlikler çerçevesinde kabin memurları, dış hat tarifeli her uçuş sonrasında sistem tarafından kabin amirlerine atanan formlar aracılığıyla değerlendirilmektedirler. Kabin ekipleri her uçuşunda farklı ekipler ile görev icra etmelerinden dolayı bu sürecin avantajları; tek bir değerlendirenin değil çok sayıda değerlendiren personel olması sebebiyle insani faktörlerden oluşabilecek hataları minimize etmekte ve işletmenin hedefleri doğrultusunda kaliteyi arttırmanın yolunu açmaktadır.

İlgili değerlendirme formlarında olan 6 mesleki yetkinlik ve bu yetkinliklerin 10 alt yetkinliğine göre kabin memurları değerlendirilmektedir. Değerlendirmelerdeki istatistiksel hesaplamalar sonucunda, kabin memurlarının her 3 ayda bir kurumsal karne olarak kurumsal karne düzeyi ve puanları yayımlanmaktadır. Çalışmada mesleki yetkinliklerin yanı sıra 7 demografik veriden yararlanılmış ve etkisi ölçümlenmiştir.

2015 yılında üçer aylık dönemlerde kabin memurlarının yetkinlik bazlı performans değerlendirmeleri; yıl bazında birleştirilerek tek bir kurumsal karne meydana getirilmiştir. Mesleki yetkinlik ve demografik veriler arasından, karne düzeyini en çok etkileyen niteliği saptamak için karar ağacı algoritmalarından faydalanılmıştır. Bu bağlamda öncelikle 2015 yılı Ocak-Aralık ayları için 18 farklı değişken için 3764 x 18'lik bir veri kümesi hazırlanmıştır.

2.2. Metot

2.2.1. Veri Madenciliği

Veri tabanlarından bilgi keşfinin konusu ilk kez 1989 yılında A.B.D'nin Detroit Eyaleti'nde gerçekleştirilen 11. Uluslararası Müşterek Yapay Zekâ Konferansı'nda ele alınmıştır (Piatetsky ve Shapiro, 1990). Veri madenciliği, veri ambarlarında bulunan verilerden otomatikleşmiş modellere göre anlamlı kuralları, ilişkileri, davranışları elde etme gibi ayrıca bir tanımlanma yapılmaktadır. Bu aşamada, veri içinde daha önceden bilinmeyen veya muhakeme edilemeyen desenler (pattern) ilk olarak elde edilmektedir. Bu desenler çoğunlukla kurallar arasındaki ilişkilerin, sıralamanın, sınıflandırmanın, veri birlikteliğinin ve tahminlemenin neticesinde belirlenmektedir (Mitra ve Acharya, 2003).

Özetle veri madenciliği, mevcut veriler içerisinden açık olarak ifade edilmeyen, net olmayan, önceden muhakeme edilemeyen bilgilerden potansiyel yararlı bilginin elde edilmesidir (Alataş ve Akın, 2004).

Veri madenciliği sürecini CRISP-DM süreci 6 aşamada belirtmek mümkündür.

- Problemin Tanımlanması
- Verinin Hazırlanması

- Modelin Kurulması
- Modelin Değerlendirilmesi
- Modelin Kullanılması
- Modelin İzlenmesi

Bu çalışma CRISP-DM sürecine göre ilerlemektedir.

Veri madenciliği uygulamalarında yararlanılan modeller; tahmin edici (Predictive) ve tanımlayıcı (Descriptive) modeller halinde ayrılabilir. Tahmin edici modeller; neticeleri belli olan verilerden başlayarak bir model geliştirerek neticeleri bilinmeyen verilerin sonuçlarını öngörülmesi hedeflenmektedir. Tanımlayıcı modeller; karar vermeye öncülük etmede faydalanabilecek hali hazırda verilerdeki örüntülerin bilinmesidir. Veri madenciliği, sınıflandırma, kümeleme, kural çıkarımı, benzerlik tespiti ve tanımlama gibi fonksiyonları uygulamaktadır (Emekci ve ark. , 2007).

Sınıflama ve regresyon modelleri tahmin edici (predictive) modeller olarak bilinir. Kümeleme ve birliktelik kuralları modelleri ise tanımlayıcı (descriptive) modeller olarak nitelendirirler (Özekes ve Çamurcu, 2002).

Veri madenciliği modelleri yaptıkları işlemlere göre 3 temel başlık altında toplanabilir. Bu başlıklar:

1. Sınıflama (Classification) ve Regresyon (Regression): Sınıflama kategorik değerlerin tahmin edilmesinde kullanılırken regresyon süreklilik gösteren değerleri tahmin etmek için kullanılmaktadır. Sınıflama ve Regresyon modelleri arasında bulunan farklılık, tahmin edilen bağımlı değişken kategorik ya da sürekli olup olmadığını gösteren durumdur. Fakat, bazı tekniklerde her iki modelin gitgide birbirlerine yaklaşması; aynı tekniklerden faydalanılmasına sevk etmektedir (Kalikov, 2006). Sınıflandırma algoritmaları ise, Karar ağaçları, NaiveBayes, Diskriminant analizi, Sinir ağları, Kaba kümeler, Genetik algoritmalar ve Regresyon Analizi olarak bilinmektedir.
2. Kümeleme (Clustering): Kümeleme, veri tabanından ilginç örüntülerin keşfedildiği bir madencilik tekniğidir. Kümelemenin genel düşüncesi, veri tabanını çok sayıda kümeye ayırmak ve aynı kümeye ait verilerin mümkün olduğu kadar yakın ilişkide olmalarının sağlanmasıdır (Hsu, 2008). Sınıflama ve kümeleme arasındaki en belirgin farkı kümeleme işlemi, sınıflama işlemine benzer şekilde belirlenmiş bir takım sınıflar doğrultusunda bölme yapmaması olarak gösterilir. Sınıflamada her bir veri; önceden bilinen çıktılar sonucunda denetimli olarak öğrenim gerçekleştirmektedir. Fakat, kümeleme işleminde tanımlanmış sınıflar mevcut değildir (Dolgun, 2006). Kümeleme yöntemleri, Bölümleme yöntemleri

(Partitioning methods), Hiyerarşik yöntemler (Hierarchical methods), Model tabanlı yöntemler (Model-based methods) olarak bilinmektedir.

3. Birliktelik Kuralları (Association Rules): Hareketli veri tabanlarındaki nesnelere seti arasındaki yaygın örüntüleri, birliktelikleri, korelasyonları ve tesadüfi yapıları bulmak için kullanılan tekniklerdir (Chen ve ark. , 2005). Birliktelik kurallarının kullanıldığı en yaygın ve en bilinen örnek uygulaması olarak market sepeti bilinmektedir. Birliktelik durumlarının açığa çıkarılması, müşterilerin hangi ürünleri hangi ürünler ile satın almış oldukları tespit edilir ve işletme yönetimleri tarafından değerli bilgiye odaklanarak etkin satış stratejileri geliştirebilirler (Özekes, 2001). En bilinen birliktelik kuralı algoritması Apriori algoritmasıdır.

2.2.2. Karar Ağaçları

Karar ağaçları, uygulanmasının, yorumlanmasının ve entegrasyonunun kolay olması nedeniyle en yaygın kullanılan sınıflandırma tekniklerinden biridir (Argüden ve Erşahin, 2008). Bilgi teorisine dayanan karar ağaçları karmaşık ve bilinmeyen verileri kolay yorumlanmasını sağlayan modeller meydana getirmektedir. Bu bağlamda, bu çalışma da kolay yorumlanabilmesi, tahmin açısından güçlü olması sebebi ile karar ağacı algoritmaları kullanılmaktadır.

Karar ağaçları genellikle yaprakları ve gövdesi ile ağaç yapısında sunulmaktadır. Gövdeler özelliklerin koşullarını gösterirken yapraklar sınıflandırma sonuçlarını ortaya koyar.

Sınıflandırma ağaçları, verideki en önemli karakteristikleri tanımlar ve amaç değişkenine ulaşmak için en iyi tahmini sağlayan özelliklerin kombinasyonunu belirler. Ağacı yapılandırmak için, öncelikle popülasyon birbirinden mümkün olduğu kadar farklı 2 alt popülasyona ayrılır. Bunu yaparken, her bir karakteristiğe bakılır ve amaç değişkeninin çıktılarının farklılaştıracak özelliklerin farklılaştırılması ile optimumu sağlayacak ayırım tanımlanır. Bu süreç, yavru popülasyonlara kadar tekrarlanır (Seow ve Thomas, 2007).

Bağımlı değişkendeki farklılıkları en üste çıkacak şekilde veriyi sıralı bir biçimde farklı gruplara ayırmak karar ağaçlarının hedefidir. Karar ağacı, ağaç görünümünde olan bir teknik olarak bilinir. Aynı zamanda yukarıdan aşağıya doğru öğrenme sistemi olarak da bilinmektedir.

Karar düğümleri; dallar ve yapraklardan oluşmaktadır. Karar ağaçlarının yapısını oluşturan unsurlar (Argüden ve Erşahin, 2008):

- Karar düğümü: Veri setine uygulanan testi tanımlar. Her düğüm bir özelliğe sahip testi belirtmektedir. Test neticesinde ağacın dalları meydana gelir. Veri kaybının yaşanmasını önlemek için tüm verinin dahil olacağı sayıda dal belirlenmelidir.

- Dal: Test sonucunu göstermektedir. Ortaya çıkan her dalın amacı; tanımlanacak sınıfın belirlenmesidir. Şayet, elde edilen dal sonucunda sınıflandırma belirlenemez ise karar düğümü tekrar oluşturulur.
- Yaprak: Dal; şayet bir sınıflandırmayı meydana getiriyor ise yaprak belirlenmiş olur. Yaprak, veriler ile istenen sınıflandırmanın; ortaya çıkardığı sınıflardan birini tanımlamaktadır.

Eğitim verisinde yer alan hangi alanların, hangi sıra ile kullanarak karar ağacının meydana getirileceği belirlenmelidir. Bu minvalde en sık kullanılan ölçüm Entropi ölçümü olarak bilinir. Ortaya çıkan sonuçların belirli ve karalı olması entropi ölçüsünün oranına bağlıdır. Entropi ölçüsünün fazla olması ortaya çıkan sonuçların o kadar kararsız olduğunu işaret etmektedir. Bu sebeple karar ağacının kökünde entropi ölçüsünün en az olduğu alanlar kullanılmaktadır (Özekes ve Çamurcu, 2002).

Karar ağacı algoritmaları her alanın bilgi kazancı hesaplayarak test alanına geçmektedir. Başka bir deyişle, en yüksek bilgi kazancına sahip olan alan test alanı olarak belirlenmektedir.

A alanı k farklı değere sahip olsun $\{a_1, a_2, \dots, a_k\}$. Belirli bir A alanının entropi ölçüsünü veren formüller aşağıda yer almaktadır (Özekes ve Çamurcu, 2002):

S, s adet veri örneğini barındıran bir set olsun. Sınıf etiketi alanının m adet farklı $C_i (i=1,2,\dots,m)$ sınıfı tanımlayan m farklı değere sahip olduğunu düşünelim. C_i sınıfında; s_i , S'nin örneklerinin sayısı olsun. Verilen örneği sınıflamak için ihtiyaç duyulacak beklenen bilgi verilmiştir.

$$\text{Beklenen Bilgi: } I(s_1, s_2, \dots, s_m)^n = - \sum_{i=1}^m p_i \log_2 p_i \quad (1)$$

Burada p_i bir örneğin C_i sınıfına ait olması olasılığıdır ve s_i/s ile tahmin edilir.

A alanı k farklı değere sahip olsun $\{a_1, a_2, \dots, a_k\}$. Belirli bir A alanının entropi ölçüsünü veren formüller aşağıda yer almaktadır (Özekes ve Çamurcu, 2002):

Bu formülde;

$E(C \setminus A)$ = Sınıflama özelliğine sahip A alanının Entropi ölçüsünü,

$p(a_k, j)$ = a_k 'nin j değerinde olma olasılığını,

$p(C_i \setminus a_k, j)$ = a_k 'nin j. Değerinde olması durumunda sınıf değerinin c_i olma olasılığını,

M_k = a_k 'nin değerlerinin sayısının ; $j=1,2,\dots, M_k$, olmasını

N = farklı sınıfların sayısının ; $i=1,2,\dots, N$, olmasını

k = alanların sayısının ; $k=1,2,\dots, k$, olmasını göstermektedir.

$$\text{Entropi: } E(A) = \sum_{j=1}^k \frac{s_{1j} + \dots + s_{mj}}{s} I(s_{1j} + \dots + s_{mj}) \quad (2)$$

Karar ağaçlarının en bilinen algoritmaları olan CART, CHAID, ID3, C4.5 algoritmalarıdır ki bu çalışmada WEKA programında C4.5 algoritmasının J48 olarak kodlanan versiyonu uygulanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Veri Hazırlanması

Bir havayolu işletmesinde 2015 yılında kabin memurlarının her 3 aylık dönemlerde kabin amirleri tarafından belirli yetkinliklerde değerlendirilmesi sonucunda kurumsal karneleri yayımlanmaktadır. Değerlendirmeler neticesinde kabin memurlarının istatistik hesaplamalar ile harf bazında düzeyleri ve puanları belirlenmektedir. Çalışmada bağımlı değişken olarak kullanılmak üzere; her 3 aylık dönemde yayımlanan karne düzeyleri, yıl bazında tek bir karne düzeyi halinde oluşturulmuştur. Aynı zamanda her 3 aylık dönemde yayımlanan kurumsal karnede var olan 10 alt yetkinlik puanları da yıl bazında birleştirilmiştir. Bu sayede her bir alt yetkinliğin 4 dönem boyunca puanları ayrı ayrı çalışılmaktansa yıl bazında tek bir puan halinde daha efektif şekilde çalışılmıştır. Bu bağlamda kabin memurlarının karne düzeylerinin; hangi alt yetkinliğe ve hangi demografik özelliğe bağlı olduğu sınıflandırma algoritmalarından karar ağaçları yöntemleri ile belirlenmiştir. Verilerin temin edildiği kaynak güvenli bir kaynak olmasının avantajı ile kapsamlı bir şekilde veriler analiz edilmiştir. Değişkenler demografik ve yetkinlik bazda olmasından dolayı 18 adet değişkenin anlamı (bağımlı değişken dahil olmak üzere) ve veri hazırlama safhasında kullanılan açıklamaları incelenmiştir.

Çalışmada kullanılan demografik değişkenler aşağıda yer almaktadır:

1. Kabin memuru numarası: Kabin memurlarına ait gizlilik prensibinin korunması amacıyla; her bir kabin memurunun numarası 1 den başlatılarak sırası ile 1 arttırılarak nümerik hale getirilmiştir. Bu sayede çalışmada kullanılan kabin memuru verilerinin kime ait olduğunun bilinmesinin önüne geçilmiştir.

2. Sınıf: Kabin memurlarının tecrübe ve performanslarına göre sınıf değişiklikleri yapılmaktadır. Çalışmada “Z,E,Y,N,Q” olarak belirtilmiştir.

- Z sınıfı kabin memuru: Tecrübeli dar gövde uçaklarda görevli kabin memuru
- E / Y sınıfı: Tecrübeli geniş gövde uçaklarda görevli kabin memuru.
- Q sınıfı: Business sınıfında tecrübeli kabin memuru

- N sınıfı: Mahalli dil bilen tecrübeli kabin memuru.
3. Tecrübe: Kabin memurlarının işe başladıkları tarihten itibaren yıl olarak tecrübe süresi.
 4. Yaş: Kabin memurlarının yaşı. En küçük yaş; 22, en büyük yaş: 54 olmasından dolayı uygulanacak karar ağacı algoritmalarından fazla dallanmaya sebep olmamasından dolayı kategorik hale getirilmiştir.

Tablo 1. Yaş değişkeninin tanımlanması

Yaş aralığı	Uygulama tanımı
“20-29”	“22-30 YAS”
“30-39”	“31-39 YAS”
“40-49”	“40-49 YAS”
“50”	“50 YASVEUSTU”

5. Cinsiyet: Kabin memurlarının cinsiyeti. Uygulamada kadın “K” ve erkek “E” olarak tanımlanmıştır.
6. Medeni Hal: Kabin memurlarının medeni durumu. Evli ve bekar olarak iki kategoride ele alınmıştır. Sırasıyla “E” ve “B” olarak tanımlanmıştır.
7. Eğitim: Kabin memurlarının öğrenim durumu. Öğrenim durumlarına göre 5 farklı tanımlama yapılmıştır.

Tablo 2. Eğitim değişkeninin tanımlanması

Öğrenim durumu	Uygulama tanımı
Lise	3
Yüksekokul	4
Üniversite	5
Yüksek Lisans	6
Doktora	7

Çalışmada kullanılan mesleki yetkinlik değişkenleri ise aşağıda yer almaktadır. Her mesleki yetkinlik kriteri için, her dönemde en az 1 en fazla 5 puan üzerinden değerlendirme yapılmaktadır. Her üçer aylık dönemde belirli olan 10 alt yetkinliğin puanları, yıl bazında hesaplanmış ve ortalamaları alınmıştır. 2015 yılı boyunca 4 dönem bulunmasından dolayı, her bir değişken için en az 4 en fazla 20 puan olarak hesaplanmaya çalışılmıştır. İlgili yetkinlik değişkeni puanlarında 4 dönem boyunca puanı olmayan veriler, eksik veri olarak değerlendirildiği için veri hazırlaması safhasında gürültülü ve kayıp değerlerden elimine edilmiş bir veri seti hazırlanmıştır.

8. KF1 (Kurumsal Farkındalık_1) : Kabin memurlarının performans değerlendirmelerinde yetkinlik ölçütlerinden biri olup “Davranış konusunda ve havayolumuzu temsil etme açısından örnek bir kabin memurudur” kriterinin ölçümlendiği değişkendir.

9. KF2 (Kurumsal Farkındalık_2) : Kabin memurlarının performans değerlendirmelerinde yetkinlik ölçütlerinden biri olup “Görüntü ve kişisel bakım açısından örnek bir kabin memurudur” kriterinin ölçümlendiği değişkendir.

10. EI1 (Etkili İletişim_1) : Kabin memurlarının performans değerlendirmelerinde yetkinlik ölçütlerinden biri olup “Ekip arkadaşlarıyla ve yolcularımızla doğru iletişim kurdu” kriterinin ölçümlendiği değişkendir.

11. EI2 (Etkili İletişim_2) : Kabin memurlarının performans değerlendirmelerinde yetkinlik ölçütlerinden biri olup “Yolcularımızı güler yüzle karşıladı, uçuş boyunca güler yüzle hizmet etti ” kriterinin ölçümlendiği değişkendir.

12. AP (Analiz Etme ve Problem Çözme): Kabin memurlarının performans değerlendirmelerinde yetkinlik ölçütlerinden biri olup “Görev esnasında karşılaştığı problemleri çözebildi. Görevi boyunca yolcularımıza alternatif sundu. ” kriterinin ölçümlendiği değişkendir.

13. SO (Sürekli Öğrenme ve Kişisel Gelişim): Kabin memurlarının performans değerlendirmelerinde yetkinlik ölçütlerinden biri olup “Öğrenmeye ve eleştiriye açık bir kabin memurudur. ” kriterinin ölçümlendiği değişkendir.

14. TR1 (Takım Ruhu ve Dayanışma_1): Kabin memurlarının performans değerlendirmelerinde yetkinlik ölçütlerinden biri olup “Ekiple uyumlu çalıştı, görev alanının dışında da ekip arkadaşlarına yardımcı oldu ” kriterinin ölçümlendiği değişkendir.

15. TR2 (Takım Ruhu ve Dayanışma_2): Kabin memurlarının performans değerlendirmelerinde yetkinlik ölçütlerinden biri olup “Sorumluluk bilinciyle görevlerini tam ve zamanında yerine getirdi” kriterinin ölçümlendiği değişkendir.

16. MO1 (Müşteri Odaklılık_1): Kabin memurlarının performans değerlendirmelerinde yetkinlik ölçütlerinden biri olup “Ürün, hizmet ve hat bilgilerine hakim, yolcularımıza doğru ve zamanında hizmet sundu” kriterinin ölçümlendiği değişkendir.

17. MO2 (Müşteri Odaklılık_2): Kabin memurlarının performans değerlendirmelerinde yetkinlik ölçütlerinden biri olup “Yolcularımızın talebi olmadan hizmet sunmayı teklif edebildi. Servis öncesinde ve sonrasında yolcularımızın taleplerinin karşılanabilmesi için ulaşılabilir durumdaydı.” kriterinin ölçümlendiği değişkendir.

18. Yıllık karne düzeyi: 2015 yılı kabin memurlarının performans değerlendirmelerinin sunulduğu karne düzeyidir. Uygulamada hedef değişken (bağımlı değişken) olarak tanımlanmıştır.

Tablo 3.Karne düzey değişkeninin tanımlanması

Karne	Düzeyi	Uygulama Tanımı
	A	4
	B1	3
	B2	3
	C1	2
	C2	1
	D1	1

Tüm değişkenlerin WEKA programında sağlıklı bir sonuç vermesi için doğru tanımlanma yapılmaya gayret edilmiştir. Öyle ki, çalışmada mesleki yetkinlikler olan KF1,KF2,EI1,EI2,AP, SO,TR1,TR2,MO1,MO2 nominal değişken olarak tanımlanmış akabinde karar ağacı algoritmaları uygulanmıştır. Doğru olarak sınıflandırılan kayıt oranının en yüksek olan algoritma J48 olarak seçilmiştir. J48 çıktılarına bakıldığı zaman ağaç boyutunun 215 olarak sonuçlanmasından dolayı algoritma çıktısının yorumlanması güçlenmiştir. Bu nedenle bahse konu olan mesleki yetkinlik değişkenleri yukarıda belirtildiği gibi tanımlamalarının nümerik olarak değiştirilerek veri hazırlanması tamamlanarak uygulama sürdürülmüştür.

Böylece, 2015 yılı Ocak-Aralık ayları için 18 farklı değişken için 3764 x 18'lik bir veri kümesi elde edilmiştir.

3.2. WEKA ‘ da Sınıflandırma Algoritmalarının Uygulanması ve Algoritma Sonuçları

Bu çalışmada 8 farklı sınıflandırma algoritması denenmiş ve doğruluk oranları ve model oluşum zamanını içeren elde edilen sonuçlar Tablo 4’de yer almaktadır.

Tablo 4. Sınıflandırma algoritmalarının karşılaştırılması

	Doğru Sınıflandırılan örnek	Kappa istatistiği	Ort. mutlak hata	Ort. mutlak hata karekök	Görelî mutlak hata (%)	Görelî hata karekök (%)	Model Zamanı	TP	FP	F-ölçütü	ROC
J48	3565	0,88	0,04	0,15	16,45	44,43	0,36 sn	0,947	0,064	0,946	0,964
Naive Bayes	3557	0,88	0,03	0,16	12,47	46,74	0,06 sn	0,945	0,044	0,949	0,99
OneR	3535	0,86	0,03	0,17	13,58	52,13	0,05 sn	0,939	0,069	0,938	0,935
ZeroR	2517	0,00	0,22	0,33	100,00	100,00	0,06 sn	0,669	0,669	0,536	0,498
Random Tree	3529	0,86	0,03	0,17	14,82	51,20	0,11 sn	0,938	0,068	0,938	0,938
Multilayer Perceptron	3557	0,88	0,03	0,15	13,04	45,76	154 sn	0,945	0,067	0,942	0,982
Random Forest	3576	0,89	0,03	0,14	14,91	40,58	4 sn	0,95	0,061	0,95	0,988
Decision Stump	3506	0,85	0,06	0,18	27,12	53,25	0,08 sn	0,931	0,079	0,928	0,924

İlgili tabloya göre; belirtilmiş olan sınıflandırma algoritmaları kullanılarak elde edilmiş performans sonuçlarına yer verilmiştir.10 katlı çapraz doğrulama ile yapılan sınıflandırma analizinde 100 ağaç türetilerek edinilen Random Forest birinci sınıftaki doğru sınıflandırılan kayıt TP (True Positive) oranı %95,0053, ikinci sınıftaki kayıtların sayısını veren FP (False Positive) 0,061 olarak en iyi sınıflandırma başarısını elde etmiştir. Sınıflandırma doğruluğu açısından 2. Sırada ise J48 karar ağacı algoritması bulunmaktadır. ROC eğrisine göre; eğri altında kalan alan 1'e yaklaştığı takdirde testin doğruluğu artmaktadır. Random Forest ve J48 algoritmasının ROC eğrisi altında kalan alanları karşılaştırıldığı zaman; RF algoritması için 0,988 olarak, J48 algoritması için 0,964 olarak tespit edilmiştir. Bu 2 algoritmayı ayrıca model oluşum zamanları bakımından mukayese edildiğinde J48 algoritması, Random Forest algoritmasına göre daha kısa sürede sonuç verdiği tespit edilmiştir.

3.3. J48 algoritmasına göre sonuçların yorumlanması

WEKA' da analiz edilen J48 algoritmasına göre ilk dallanmanın SO (Sürekli Öğrenme ve Kişisel Gelişim) olduğu görülmektedir. Yetkinliklere göre değerlendirilen kabin memurlarının; ilgili değişkenlerden hangilerinin ne ölçüde karne düzeylerini etkilediğini hedefleyen çalışmada ilk dallanma olan sürekli öğrenme ve kişisel gelişimin akabinde kabin memurlarının davranış konusunda temsil kabiliyetlerini geliştirmeleri öncelikli olarak belirlenen durum olmuştur. Nitekim, bu değişken ile müşteri odaklılık değişkeni arasında karne düzeyleri üzerinde benzer etkisi olduğu görülmüştür. Temsil kabiliyeti ile yolcuları güler yüzle karşılama arasında güçlü bir bağıntı olduğu ve karne seviyesini etkilediği görülmüştür.

Görevlerini tam ve zamanında yerine getirme konusunda aksaklık gösteren bir kabin memurunun yolcuya karşı güler yüzlü hizmet vermesi ve davranışları ile temsil kabiliyetinin yüksek olması sonucu ve karne puanı iyi olarak tespit edilmiştir. Bu durumda olan kabin memurları için sadece zaman yönetimi eğitimi önerilebilmektedir. Ayrıca, demografik verilerin karne düzeylerine etki etmediği, anlamlı bir kural oluşturmadığı saptanmıştır.

3.4. Random Forest algoritmasına göre sonuçların yorumlanması

Random Forest ile 3 farklı algoritma kullanılarak edinilen karar ağaçları ile 50, 100, 150 ağaç türetilmesi ile bu algoritmaların sonuçları karşılaştırılmıştır.

Tablo 5. Random Forest Algoritma Sonucu

	Doğru Sınıflandırılan kayıt (%)	Model Oluşum Zamanı
Random Forest (50 Ağaç)	95,1116	1,84 saniye
Random Forest (100 Ağaç)	95,0053	3,19 saniye
Random Forest (150 Ağaç)	94,9522	5,02 saniye

Random Forest yönteminde en iyi performans sonuçlarının sınıflama doğruluğu bakımından 50 ağaç türetilerek edinildiği belirlenmiştir. Ağaç sayısının artmasıyla beraber doğru sınıflandırılan kayıt yüzdesinin azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca modelleme sürelerine bakıldığında sınıflandırma doğruluğu ile aynı orantıda olduğu gözlemlenmiştir. Karar ağacı gibi görsel bir sonuç vermeyip algoritma adımlarını görülmeyecek şekilde vererek karmaşık bir yapı oluşmasından dolayı çalışma J48 algoritmasına göre yorumlanmıştır.

Ayrıca, kabin memurlarının karne düzeylerini (A, B1,B2,C1,C2, D1) etkileyen nitelik için en önemli olan diğer niteliklerin belirlenmesi amacıyla , WEKA programında nitelik seçimi özelliği ile 2 defa aşağıda belirtilen algoritmalar ile “BestFirst” ve “Ranker” metotları uygulanması sonucunda çıktıların J48 algoritması çıktıları ile aynı doğrultuda olduğu tespit edilmiştir. “InfoGainAttributeEval” algoritması sonucunda en yüksek nitelik olarak belirlenen “SO”, J48 algoritmasında da ilk dallanma değişkenidir. Kabin memurlarının karne düzeyleri için demografik verilerin anlamlı bir değişken olmadığı görülmüştür. J48 ve nitelik seçme algoritmalarında aynı doğrultudadır.

Nitelik Seçimi (Attribute Evaluator)	Metod (Search Method)	Sonuç
CfsSubsetEval	Best First	SINIF, KF1,KF2,EI2, AP,SO,TR2,MO1,MO2
InfoGainAttributeEval	Ranker	0.66246 SO
		0.65239 MO1
		0.635273 TR2
		0.632395 KF1
		0.628692 MO2
		0.617676 AP
		0.601472 EI2
		0.583548 TR1
		0.566257 EI1
		0.477559 KF2
		0.169042 SINIF
0.005775 EGITIM		

		0.005161	YAS
		0.004515	MADENİHAL
		0.003407	TECRUBE
		0.000109	CINSİYET

4. Sonuçlar ve Öneriler

Günümüz işletmelerinde mevcut müşterileri elde tutma çabaları, onların memnuniyetleri için taleplerini değerlendirme ve beklentileri karşılama çalışmaları rekabet ortamında var olabilmesi gerekli şartlardan biridir.

Her geçen gün insanların daha fazla tercih ettiği havayolu taşımacılığında yolcuların her bir seyahat deneyiminin bir öncekinden daha iyi olması ve ihtiyaçlarının karşılması, bir sonraki seyahatinde aynı havayolu işletmesine seçmesine neden olmaktadır.

Bir havayolu işletmesinde aktif olarak uygulanmakta olan dış hat tarifeli uçuşlardan sonra kabin memurları 6 ayrı yetkinlikte ve bu yetkinliklerin alt yetkinliği olan toplam 10 ayrı alt yetkinlik ile değerlendirilmektedirler. Bir yılda üçer aylık toplam 4 dönem için bu yetkinliklerde değerlendirme puanları neticesinde kurumsal karneleri yayımlanmaktadır. Bu bağlamda 2015 yılı Ocak- Aralık ayları içerisinde 3764 kabin memurunun mesleki yetkinlikleri ve demografik verileri ile yıllık karne düzeyleri (4 dönemde yayımlanan karne düzeyleri yıl bazında tek bir karne düzeyi olarak hesaplanmıştır) arasında anlamlı kurallar çıkarma noktasında veri madenciliği yöntemlerinden biri olan karar ağaçları kullanılmış ve bu uygulama ile literatüre katkı sağlayacağı düşünülmüştür. Öyle ki, havacılık sektöründe, performans değerlendirme uygulamalarında veri madenciliği yöntemlerinin uygulanması konularında literatürde oldukça az çalışma bulunmaktadır. İncelenen çalışmalarda ise yolcu memnuniyetine etki eden dış faktörlerden yola çıkılarak sürdürülmüş çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmada ise yolcu memnuniyeti ve bağlılığı için yadsınamaz payı olan kabin ekiplerinin performans değerlendirmelerinden yola çıkılarak çalışma yapılmıştır. Bu bağlamda kabin memurlarının performans değerlendirmelerinde en önemli değişkenin ne olduğu tespit edilmeye çalışılarak kabin memurlarının kariyer gelişimlerine ve yolcu memnuniyetine katkı sağlama amaçlanmıştır.

10 katlı çapraz doğrulama ile yapılan sınıflandırma analizinde 100 ağaç türetilerek edinilen Random Forest %95,0053 oranı ile en başarılı algoritma akabinde %94,70 oranı ile J48 karar ağacı algoritması belirlenmiştir.

Random Forest algoritmasının J48 algoritmasına göre daha uzun modelleme süresi olması ve karar ağacı gibi görsel bir sonuç vermeyip algoritma adımlarını görülmeyecek şekilde vererek karmaşık bir yapı oluşmasından dolayı J48 algoritma çıktıları gözlemlenmiştir.

J48 algoritmasında ilk dallanma Sürekli Öğrenme ve Kişisel Gelişim (SO) değişkeni ile başlamıştır. Nitekim, aynı şekilde WEKA’da uygulanan nitelik seçimi algoritmalarında da aynı doğrultuda çıktı vermiştir. J48 algoritmasının sonuçlarına göre, sürekli öğrenme ve kişisel gelişimden sonra kurumsal temsil ve yolcuya doğru ve zamanında hizmet sunma konuları karne seviyesini önemli etkileyen değişkenler olmuştur.

Kabin memurlarının performans değerlendirmesinde gerçekleştirilen uçuş bazında bir üst amirinin değerlendirmeleri ile birlikte yolcunun direkt olarak hizmet aldığı kabin memurunu değerlendirerek bu çıktıları bir bütün olarak ele alıp veri madenciliği yöntemleri ile analiz edilmesi; ilerleyen dönemlerde gerçekleştirilecek olan çalışmalarda literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışmada bana sonsuz destek veren çok sevgili aileme ve danışman hocam Doç. Dr. Sn.Uğur ÖZCAN’a teşekkürlerimi sunarım.

Kaynaklar

- Alataş, B., Akın, E., (2004). Veri madenciliğinde yeni yaklaşımlar. *Ya/Em-2004- Yöneylem Araştırması/Endüstri Mühendisliği XXIV Ulusal Kongresi*, Gaziantep-Adana.
- Alkoç, H., (2004). *Havayolu İşletmelerinin Hizmet Kalite Açısından Değerlendirilmesi Üzerine Bir Pilot Araştırma: Türk Hava Yolları Uygulaması*, İstanbul Üniversitesi, Pazarlama Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Argüden, Y., Erşahin, B., (2008). *Veri Madenciliği Veriden Bilgiye, Masraftan Değere*. İstanbul: ARGE Danışmanlık A.Ş., s.22-23.
- Chen, Y., L., Tang, K., Shen, R., J., and Hu, Y., H., (2005). Market basket analysis in a multiple store environment. *Decision support systems*, 40(2): 339-354.
- Dolgun, M., Ö., (2006). *Büyük alışveriş merkezleri için veri madenciliği uygulamaları*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 23-27.
- Emekci, F., Sahin, O. D., Agrawal, D., El Abbadi, (2007). Privacy preserving decision tree learning over multiple parties, *Data & Knowledge Engineering*, 63, 348-361.
- Furnham, A., (1991). Personality and occupational success: 16PF correlates of cabin crew performance. *Personality and Individual Differences*, 12(1), 87-90.
- Gencer, C., & Çetin, T. (2011). Kurumsal Performans Karnesi ve Havacılık Sektöründe Bir Uygulama. *Savunma Bilimleri Dergisi*, 10(2), 105-121.
- Gobena M., (2000). *Flight Revenue Information Support System for Ethiopian Airlines*. A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the requirement for the Degree of M.Sc.I.S. Addis Ababa University: Addis Ababa.
- Hatipoğlu, S. ve Işık, E. S., (2015). Havayolu Ulaşımında Hizmet Kalitesinin Ölçülmesi: İç Hatlarda Bir Uygulama. *KSÜ Sosyal Bilimler Dergisi*, 12(2), 293-312.
- Hsu, M. H., 2(008). A personalized English learning recommender system for ESL students, *Expert Systems with Applications*, 34, 683 – 688.
- Kalikov, A., 2(006). *Veri madenciliği ve bir e-ticaret uygulaması*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 22-38.
- Mitra, S., Acharya, T., (2003). *Data mining : multimedia, soft computing , and bioinformatics* John Wiley & Sons Publisher.

- Nameghi, E. N., & Ariffin, A. A. M. (2013). The measurement scale for airline hospitality: Cabin crew's performance perspective. *Journal of Air Transport Management*, 30, 1-9.
- Okumuş, A , Asil, H . (2007). Havayolu Taşımacılığında Yerli ve Yabancı Yolcuların Memnuniyet Düzeylerine Göre Beklentilerinin İncelenmesi. *Kocaeli Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, (13), 152-175.
- Özekes, S., 2(001). Veri Madenciliği Modelleri ve Uygulama Alanları. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Dergisi*, 2003: 65-82.
- Özekes, S., ve Çamurcu, A.Y., (2002). Veri Madenciliğinde Sınıflama ve Kestirim Uygulaması. *T.C. Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 18, 159-174.
- Piatetsky-Shapiro, G., (1990). Knowledge Discovery in Real Databases: A Report on the IJCAI-89 Workshop. *AI Magazine*, 11(5): 68-70.
- Pritscher, L. and Feyen, H., (2011). Data Mining and Strategic Marketing in the Airline Industry. <http://www.luc.ac.be/iteo/articles/pritscher1.pdf>
- Seow, H. V., Thomas, L. C., (2007). To ask or not to ask, that is the question. *European Journal of Operational Reserch*, 183, 1513 – 1520.
- Yılmaz, A. K., Durak, M. Ş., Özdemir, E., Kiracı, K., & Tanrıverdi, G., (2017). Eskişehir ilinde havayolu yolcu potansiyelinin belirlenmesi üzerine bir karar ağacı uygulaması. *Anadolu University of Sciences & Technology-B: Theoretical Sciences*, 5(1).



Synthesis of Some New 1,2,4-Triazole-3-one Derivatives and Investigation of Biological Activity

Nurhan GUMRUKCUOGLU^{1*}, Bahar BILGIN SÖKMEN²

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Karadeniz Technical University, 61080 Trabzon, Turkey

²Department of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Giresun University, 28049, Giresun, Turkey

Received:13.11.2018

Accepted:04.12.2018

*Corresponding Author: ngumrukcuoglu@ktu.edu.tr

Abstract

Schiff bases have excellent characteristics, structural similarities with natural biological agents and synthetic flexibility. Schiff base-bimolecular condensation products with aldehydes of primary amines represent valuable intermediates in organic synthesis. Schiff bases derived from salicylaldehyde have been reported to have plant growth regulator, antimicrobial or antimycotic activity. In studies describing the relationship between quantitative structure-antitumor activity of a series of Schiff bases, Salicylaldehydes have been shown to provide the best correlation in the ligands. In this study, 6 new Schiff bases were synthesized from the reaction of the substituted amino compounds with 5-bromosalicylaldehyde and their structures were illuminated spectroscopic data. The biological activities of this compound series were evaluated. The results show that the novel compounds synthesized have effective antioxidant and antiurease activities.

Keywords: 1,2,4-Triazole-3-one, 5-Bromosalicylaldehyde, Amino Compounds, Antioxidant Activity, Antiurease Activity

Bazı Yeni 1,2,4-Triazole-3-on Türevlerinin Sentezi ve Biyolojik Aktivitelerinin İncelenmesi

Öz

Schiff bazları mükemmel karakteristikiğe, doğal biyolojik maddelerle yapısal benzerliklere ve sentetik esnekliğe sahiptirler. Primer aminlerin aldehidler ile Schiff baz-bimoleküler kondenzasyon ürünleri, organik sentezde değerli ara maddeleri temsil eder. Salisilaldehitden türeyen Schiff bazlarının bitki büyüme düzenleyici, antimikrobiyen veya antimikotik aktivitesi olduğu bildirilmiştir. Bir dizi Schiff bazının kantitatif yapı-antitümör aktivite ilişkisini açıklayan çalışmalarda, salisilaldehitlerden elde edilen ligandlarda en iyi korelasyonun sağlandığı gösterilmiştir. Bu çalışmada substitue amino bileşiklerinin 5-Bromosalisilaldehit ile reaksiyonundan 6 yeni Schiff bazları sentezlendi ve yapıları, spektroskopik verilerle aydınlatıldı. Bu bileşik serisinin biyolojik aktiviteleri değerlendirildi. Sonuçlar, sentezlenen yeni bileşiklerin etkili antioksidan ve antiürez aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: 1,2,4-Triazole-3-on, 5-Bromosalisilaldehit, Amino Bileşikleri, Antioksidan Aktivite, Antiürez Aktivite

1. Introduction

Schiff bases have a wide range of applications in many fields such as analytical, inorganic and biological chemistry. As with optical and electrochemical sensors, used to determine the selectivity and sensitivity in various selective chromatographic methods (Lawrence and Frei, 1976; Valcarcel and Laque de Castro, 1994; Spichiger-Keller, 1998). Among all organic reagents used, Schiff bases have unique characteristics, structural similarities with natural biological agents, relatively simple preparation procedures, and synthetic flexibility that makes it possible to design appropriate structural features (Jungreis and Thabet, 1969; Patai, 1970). Schiff bases are characterized by the N=CH- (imine) group which clarifies the transamination and racemation reaction mechanism in the biological system (Shawali et al., 1985; Lau, 1999). Schiff bases have been studied for their important properties in catalysis (Hernandes et al., 2002). Demonstrate catalytic activity in the hydrogenation of olefins (Olie and Olive, 1984). They find application in biomimetic catalytic reactions.

Many commercial inhibitors contain aldehydes or amines, but probably due to the C = N bond Schiff bases, more effectively in many cases. (Khalifa et al., 2010; Maliha et al., 2009; Naz and Igbal, 2009; Imran et al., 2009; Li et al., 1999). The main interaction between inhibitor and metal surface is chemisorption (Ashassi-Sorkhabi et al., 2006). The inhibitor molecule must have centers capable of bonding with the metal surface by electron transfer. The nucleophilic centers of the protective compound, such as oxygen and nitrogen atoms, have free pair of electrons ready to share. Together with atoms of benzene rings, they form multiple absorption sites for the inhibitor and thus provide stable monolayer formation (Quan et al., 2001).

Biological features Schiff bases, such as antibacterial and antifungal activities have been reported (Sari et al., 2003; Verma et al., 2004; Williams, 1972; Campos et al., 1999).

Recently performed synthesis and the biological activities of the 3-alkil(aril)-4-amino-4,5-dihidro-1H-1, 2, 4-triazole-5-on type compounds obtained from many derivatives were examined. Also, it was expressed antibacterial, antifungal, antituberculastatic, anticancer and anti-HIV effects (Chidananda et al., 2012; Li et al., 2013; Henen et al., 2012). In this study, the synthesis of new derivatives of 4 types of compounds has been planned.

Oxidative agents play a significant role in the pathogenesis of various diseases, such as carcinogenesis, atherosclerosis, diabetes, nephritis, cardiovascular diseases and neurodegenerative diseases (Rice-Evans and Diplock, 1991; Griendling and FitzGerald, 2003). Because of this reason, new synthetic antioxidants are demanded from exterior sources (Sogawa et al., 1994).

Ureases (urea amidohydrolase EC 3.5.1.5) are a nickel-dependent enzyme which catalyzes the hydrolysis to ammonia and carbon dioxide of urea. This enzyme is the most widely found in various

plants, fungi, algae, bacteria and soil (Juszkiewicz et al., 2004; Modolo et al., 2015). Bacterial ureases are important deadliness factors, which are infected in the some pathogenesis such as kidney stone formation, pyelonephritis, etc. (Maroney and Ciurli, 2014). Urease inhibitors are used to prevent the formation of stone in the urinary tracts (Sheo, 2012).

In current study, synthesized new ligands containing salicyl moiety with high efficiency. Biological activities of new ligands were determined by *in vitro* assay and compared to the activity of standard compounds.

2. Material ve Metod

2.1. General

Specific melting points of the new compounds were examined in the Barnstead Electrothermal apparatus. $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra (δ , ppm) were determined on a Varian Mercury 200 MHz spectrophotometer. The IR spectra (ν , cm^{-1}) were carried with a Perkin-Elmer 1600 FTIR spectrometer. The required chemicals were supplied from Merck and Fluka Ethylp-methylbenzimidate hydrochlorides (**1a-c**) were synthesized using a published method (Gumrukcuoglu, 2007). Biological activities of samples were assayed spectrophotometrically (UV-1240, Shimadzu, Japan).

2.2. Synthesis of Schiff Bases (4a-c, 5a-c)

Salicyl aldehyde derivative (10 mmol) was added to a solution of the compound (**3**) (10 mmol) in 20 ml of acetic acid and boiled for 1.5 hours under reflux. After cooling the balloon contents, it was precipitated by addition of purified water. The precipitated crude product was then filtered off, washed with distilled water and dried in vacuo. It was crystallized from DMSO-water (1: 3). The crystals recovered were further crystallized from the same mixture several times and dried in vacuo to give the compounds (**4a-c**, **5a-c**).

4-[[[(3-methoxy-2-hydroxyphenyl)methylene]amino]-5-cyclopropyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-one (4a): (Yield 2.56 g, 81%), m.p. 232–233°C; IR (KBr)/ cm^{-1} : 3158 (NH), 1709 (C=O), 1630, 1603 (2 C=N), 1243 (C-O); $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm) 2.63 (m, 4H, CH_2), 3.78 (m, 1H, CH), Ar-H [7.63 (d, 1H $J=8.02$ Hz), 7.72 (s, 1H), 7.88 (d, 1H, $J=8.02$ Hz), 9.36 (s, 1H, N=CH), 10.38 (s, 1H, OH), 12.19 (s, 1H, NH)]; $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm) 171.09 (N=CH), 155.87 (C=O), 153.41 (C=N), Ar-C [142.12 (C), 137.40 (C), 134.55 (CH), 125.34 (CH), 121.33 (CH), 115.87 (C)], 40.12 (CH), 31.28 (2 CH_2).

4-[[3-methoxy-2-hydroxyphenyl)methylene]amino}-5-4-methylphenyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-one (4b): (Yield 3.20 g, 85%), m.p. 228–229°C; IR (KBr)/cm: 3180 (NH), 1720 (C=O), 1623, 1592 (2 C=N), 1250 (C-O); ¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm) 2.36 (s, 3H, Ar-CH₃), Ar-H [7.16 (d, 2H, J=7.65 Hz), 7.45 (d, 2H, J=7.65 Hz), 7.60 (d, 1H J=8.20 Hz), 7.75 (s, 1H), 7.82 (d, 1H, J=8.20 Hz), 9.30 (s, 1H, N=CH), 10.36 (s, 1H, OH), 12.24 (s, 1H, NH); ¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm) 170.22 (N=CH), 155.12 (C=O), 153.46 (C=N), Ar-C [147.56 (2CH), 140.39 (C), 138.13 (2 CH), 136.99 (C), 135.00 (C), 133.76 (CH), 129.34 (CH), 128.66 (C), 124.32 (CH), 117.21 (C)], 21.19 (Ar-CH₃).

4-[[3-methoxy-2-hydroxyphenyl)methylene]amino}-5-4-chlorophenyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-one (4c): (Yield 3.23g, 82%), m.p. 235–236°C; IR (KBr)/cm: 3146 (NH), 1712 (C=O), 1629, 1598 (2 C=N), 1247 (C-O); ¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm) Ar-H [7.20 (d, 2H, J=7.80 Hz), 7.34 (d, 2H, J=7.80 Hz), 7.64 (d, 1H J=8.20 Hz), 7.78 (s, 1H), 7.85 (d, 1H, J=8.20 Hz), 9.35 (s, 1H, N=CH), 10.43 (s, 1H, OH), 12.07 (s, 1H, NH); ¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm) 168.11 (N=CH), 155.65 (C=O), 153.25 (C=N), Ar-C [148.87 (2CH), 147.44 (C), 141.18 (2 CH), 139.59 (C), 136.77 (C), 134.21 (CH), 131.85 (CH), 129.13 (C), 125.42 (CH), 114.36 (C)].

4-[[5-Bromo-2-hydroxyphenyl)methylene]amino}-5-cyclopropyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-one (5a): (Yield 2.10 g, 77%), m.p. 251–252 °C; IR (KBr)/cm: 3143 (NH), 1714 (C=O), 1625, 1599 (2 C=N), 1245 (C-O); ¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm) 2.61 (m, 4H, CH₂), 3.99 (m, 1H, CH), 3.56 (s, 3H, OCH₃), Ar-H [7.60 (s, 1H), 7.74 (s, 1H), 7.90 (s, 1H), 9.35 (s, 1H, N=CH), 10.32 (s, 1H, OH), 12.21 (s, 1H, NH); ¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm) 173.20 (N=CH), 155.40 (C=O), 153.15 (C=N), Ar-C [146.34 (CH), 138.16 (C), 137.82 (C), 126.15 (CH), 123.18 (CH), 116.43 (C)], 59.45 (OCH₃), 43.07 (CH), 32.45 (2 CH₂).

4-[[5-Bromo-2-hydroxyphenyl)methylene]amino}-5-4-methylphenyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-one (5b): (Yield 2.55 g, 79%), m.p. 216–217°C; IR (KBr)/cm: 3152 (NH), 1710 (C=O), 1625, 1594 (2 C=N), 1253 (C-O); ¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm) 2.32 (s, 3H, Ar-CH₃), 3.64 (s, 3H, OCH₃), Ar-H [7.38 (d, 2H, J=7.65 Hz), 7.56 (d, 2H, J=7.65 Hz), 7.62 (s, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.85 (s, 1H), 9.38 (s, 1H, N=CH), 10.45 (s, 1H, OH), 12.34 (s, 1H, NH); ¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm) 168.18 (N=CH), 155.00 (C=O), 153.49 (C=N), Ar-C [149.00 (2CH), 143.76 (C), 141.13 (2 CH), 138.34 (C), 136.12 (C), 136.06 (CH), 131.98 (CH), 129.44 (C), 127.63 (CH), 118.66 (C)], 59.76 (OCH₃), 22.35 (Ar-CH₃).

4-[[5-Bromo-2-hydroxyphenyl)methylene]amino}-5-4-chlorophenyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-one (5c): (Yield 2.82 g, 81%), m.p. 261–262°C; IR (KBr)/cm: 3170 (NH), 1718 (C=O), 1620, 1590 (2 C=N), 1251 (C-O); ¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm) 3.60 (s, 3H, OCH₃), Ar-H [7.18 (d, 2H, J=7.80 Hz), 7.26 (d, 2H, J=7.80 Hz), 7.54 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.78 (s, 1H), 9.30 (s, 1H, N=CH), 10.41 (s, 1H, OH), 12.18 (s, 1H, NH); ¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm) 171.35 (N=CH),

155.07 (C=O), 153.12 (C=N), Ar-C [149.31 (2CH), 148.16 (C), 144.66 (CH), 141.88 (C), 137.11 (C), 135.64 (2CH), 133.90 (CH), 131.16 (C), 124.48 (CH), 114.56 (C)], 59.22 (OCH₃).

2.3. Antioxidant and Antiurease Activities Assays

2.3.1. Reducing Power Assay

The reducing power capacities of the triazole derivatives were examined according to the method described by Oyaizu (Oyaizu, 1986). Different amounts of samples (50-200 µg/mL) in 1 ml of DMSO were mixed with 2.5 mL of phosphate buffer (0.2 M, pH 6.6) and 2.5 mL potassium ferricyanide (1%) and then the mixture was incubated at 50 °C for 30 min. Afterwards, 2.5 mL of TCA (10%) was added to the mixture to stop the reaction, then the mixture was centrifuged at 3000 rpm for 10 min. The supernatant (2.5 mL) was mixed with 2.5 mL distilled water and 0.5 ml FeCl₃ (0.1%), and then absorbance values were measured at 700 nm in spectrophotometer. The reducing power of the tested compounds increased with the absorbance values.

2.3.2. DPPH Radical Scavenging Activity

DPPH activity of the Schiff base derivatives was determined according to by Brand Williams et al. (Brand Williams et al., 1995). 0.1 mL of sample at different concentrations (50-200 µg/mL) were added to 3.9 mL of a 6x10⁻⁵ M methanolic solution of DPPH. The absorbance was read at 517 nm after 30 min of reaction in the dark. The assays were carried out in triplicate (Brand-Williams et al., 1995).

2.3.3. ABTS Radical Scavenging Activity

The ABTS radical scavenging activity of the new compounds was measured according to the method of Arnao et al. (Arnao et al., 2001). 2850 µL ABTS solution was added with 150 µL test compound which was prepared different concentrations (50-200 µg/mL). The mixture was kept for 2h at dark. Then, the absorbance was read at 734 nm (Arnao et al., 2001). The assays were carried out in triplicate.

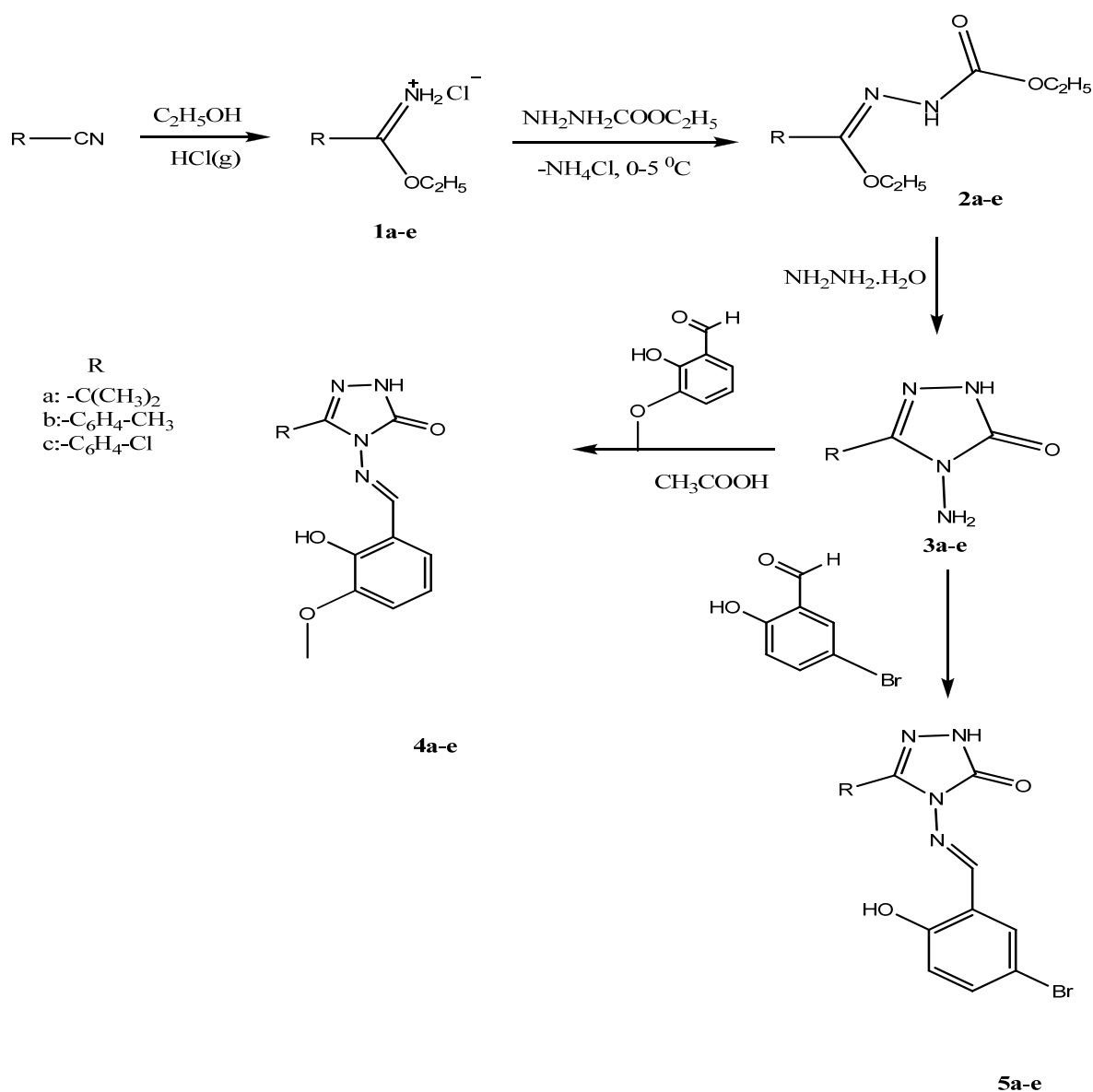
2.3.4. Anti-Urease Activity

Antiurease activity of compounds was assayed according to the method of Van Slyke and Archibald (Van Slyke and Archibald, 1944). Urease inhibitory activity of the samples at different concentrations (1.0×10^{-5} - 1.0×10^{-2} $\mu\text{g/mL}$) were determined spectrophotometrically according to the method of Van Slyke and Archibald. Briefly, 0.5 mL of urease (jack bean) solution was added to 0.5 mL of the sample. The mixture was incubated for 15 min at room temperature. After incubation, 0.4 mL phenol red solution which was prepared in urea-phosphate buffer (pH 6.8) was transferred to the mixture. The absorbance was read at 570 nm. Thiourea was utilized for standard urease inhibitor. The assays were done in triplicate (Van Slyke and Archibald, 1944).

3. Findings and Discussion

The reaction mechanism of the synthesized compounds is shown in Scheme 1. Starting compounds, iminoester hydrochlorides (**1a-c**) and hydrazones (**2a-c**) were prepared the reported procedure before (Pinner, 1892). Hydrazones (**2a-c**) were used in the intermediate step for 1, 2, 4-triazole-3-ones. Therefore, compounds (**3a-c**) were obtained by the reaction of hydrazones with hydrazine hydrate in acetic acid for 1.5 hours reflux. Compounds (**4a-c**) and (**5a-c**) were synthesized as a result of the reaction of 4-amino-2, 4-dihydro-3H-1, 2, 4-triazole-3-ones (**3a-c**) with 3-methoxy and 5-bromo-salicylic aldehydes in order.

The structures of the compounds were proved by IR, ^1H NMR, ^{13}C -NMR data. IR spectra of compounds (**4a-c**) and (**5a-c**) showed a sharp band between $3280\text{-}3110\text{ cm}^{-1}$ corresponding to νNH group, a carbonyl band between $1720\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, two $\text{C}=\text{N}$ bands (imine and triazole) between $1630\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$, and a strong $\text{C}=\text{O}$ band at about 1250 cm^{-1} . νOH signal was not shown for all compounds because of intra-molecular hydrogen bond. ^1H NMR spectra of compounds **4a-c** and **5a-c** showed a signal at about 12.20 NH, 10.30 OH, and 9.30 ppm imine CH, respectively. ^{13}C -NMR signals for the $-\text{N}=\text{CH}$ group of compounds (**4a-c**) and **5a-c** were recorded at δ 168–173, $\text{C}=\text{O}$. Also $\text{C}=\text{N}$ (triazole) signals were observed at about 155, 153 ppm.



Scheme 1. Synthesized all ligands.

The reducing power antioxidant activities of the Schiff base compounds were studied at different concentration range (50-200 $\mu\text{g/mL}$), and results were compared with BHT (Table 1). In this study, the reducing power of novel synthesized six compounds rised with increasing concentration of samples. Compounds **4b** and **5c** were showed similar results. The highest and lowest activity values were observed at compounds **4c** and **5b**. Studied compound **4c** showed higher activity than BHT at 150 and 200 $\mu\text{g/mL}$ at concentrations.

Table 1. The reducing power antioxidant activity of new ligands and standard (**4a–c**, **5a–c**).

Compounds	Reducing Power Absorbance*	Compounds	Reducing Power Absorbance*
	0.049±0.0042		0.046±0.0050
4a	0.081±0.0064	5a	0.071±0.0099
	0.102±0.0099		0.112±0.0085
	0.138±0.0106		0.158±0.0106
4b	0.027±0.0028	5b	0.026±0.0071
	0.049±0.0071		0.051±0.0021
	0.088±0.0184		0.074±0.0078
	0.117±0.0028		0.105±0.0099
4c	0.112±0.0134	5c	0.028±0.0085
	0.201±0.0177		0.041±0.0071
	0.408±0.0184		0.061±0.0127
	0.539±0.0177		0.111±0.0127
	0.162±0.012		
BHT	0.205±0.018	-	-
	0.274±0.021		
	0.311±0.025		

*Values were the means of three replicates ± Standard deviation (SD).

The DPPH radical scavenging activity of Schiff base derivatives are presented in Table 2. As standard substance was used antioxidant 6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid (Trolox). All the tested compounds showed DPPH free radical scavenging activities. Their comparable scavenging activities were also expressed with SC₅₀ (The effective concentration at which the free radicals were scavenged by 50%) value in Table 1. Compound **4c** had the highest DPPH scavenging activity among all the compounds tested (SC₅₀= 2476.62±29.89 μM). The lowest radical scavenging activity among all the compounds tested and standards showed.

Table 2 showed the ABTS radical scavenging activity of Schiff base compounds compared with Trolox. Radical scavenging activity values increased with increasing concentration. Lower SC₅₀ values show higher ABTS radical scavenging ability. All of the synthesized compounds (322.52-4326.16 μM) showed lower ABTS radical scavenging activity than Trolox (SC₅₀=214.55 ± 24.56 μM). The highest and lowest activities were found at compounds **4c** and **5c**, respectively.

All newly synthesized Schiff base compounds showed effective urease inhibitory activity (Table 2). The antiurease activity was increased with increasing sample concentration. Lower IC₅₀ values indicate higher enzyme inhibitor activity. Compounds **5c** and **5a** proved to be the most potent showing any enzyme inhibition activity with an IC₅₀= 0.17±0.011 and IC₅₀=0.17±0.072 μM, respectively. The least active compound **4b** had an IC₅₀=0.38±0.006 μM.

Table 2. The antioxidant and antiurease activities of new ligands and standards (4a–c, 5a–c).

Compounds	DPPH SC ₅₀ (µM)*	ABTS SC ₅₀ (µM)*	Antiurease IC ₅₀ (µM)*
4a	13413.29±1050.46	3049.12±277.92	0.29±0.030
4b	10141.29±418.85	3160.52±245.85	0.38±0.006
4c	2476.62±29.89	322.52±51.43	0.22±0.089
5a	9652.42±417.09	1991.37±63.59	0.17±0.072
5b	13312.36±895.18	3348.75±142.74	0.28±0.083
5c	10237.43±366.62	4326.16±398.70	0.17±0.011
Trolox	133.25±11.42	214.55±24.56	-
Thiourea	-	-	0.48±0.012

*Values were the means of three replicates ± Standard deviation (SD).

4. Conclusions

We have investigated antioxidant and antiurease activities of synthesized several 1,2,4-triazole-3-one derivatives. In current study, obtained results showed that the synthesized new Schiff base derivatives had antioxidant and highly effective urease inhibitor activities. Consequently, these compounds could be used as a source of antioxidant in cosmetic, pharmaceutical and agricultural industries.

References

- Arnao, M.B., Cano, A., and Acosta, M. (2001). The hydrophilic, and lipophilic contribution to total antioxidant activity. *Food Chemistry*, 73, 239-244.
- Ashassi-Sorkhabi, H. S., Shabani, B., Aligholipour, B., and Seifzadeh, D. (2006). The effect of some Schiff bases on the corrosion of aluminum in hydrochloric acid solution. *Applied Surface Science*, 252, 4039-4047.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M. V. and Berset, C. (1995). Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. *LWT-Food Science Technology*, 26, 25-30.
- Campos, A., Anaconda, J. R. and Campos-Vallette, M. M. (1999). Synthesis And Ir Study Of A Zinc(II) Complex Containing A Tetradentate Macrocyclic Schiff Base Ligand: Antifungal Properties. *Main Group Metal Chemistry*, 22, 283-288.
- Chidananda, N., Poojary, B., Sumangala, V., Kumari, N. S., Shetty, P., Arulmoli, T. (2012). Facile synthesis, characterization and pharmacological activities of 3,6-disubstituted-1,2,4-triazole-3,4-b][1,3,4]thiadiazoles and 5,6-dihydro-3,6-disubstituted-1,2,4-triazole[3,4-b][1,3,4]thiadiazoles. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 51, 124-136.
- Griendling, K. K., & FitzGerald, G. A. (2003). Oxidative stress and cardiovascular injury: Part I: Basic mechanisms and *in vivo* monitoring of ROS. *Circulation*, 108, 1912-1916.
- Gumrukcuoglu, N., Serdar, M., Celik, E., Sevim, A., & Demirbas, N. (2007). Synthesis of Some Novel 3,5-Diaryl-1, 2, 4-Triazole Derivatives and Investigation of Their Antimicrobial Activities. *Turkish Journal of Chemistry*, 31, 335-348.
- Henen, M. A., El Bialy, S. A. A., Goda, F. E., Nasr, M. N. A., Eisa, H. M. (2012). 1,2,4-Triazole[4,3-a]quinoxaline: synthesis, antiviral, and antimicrobial activities. *Medicinal Chemistry Research*, 21, 2368-2378.
- Hernandes, M. M., Mckee, M. L., Keizer, T. S., Yeaswood, B. C. and Atwood, D. A. Six-coordinate aluminium cations: characterization, catalysis, and theory. (2002). *Journal Of The Chemical Society, Dalton Transactions*, 3, 410-414.

- Imran, M. J., Iqbal, S., Iqbal, S. and Zia-Ul-Haq, M. (2009). Synthesis and Characterization of Antibacterial Metal [Cu (II), Ni (II), Co (II) and Zn (II)] Complexes with Ofloxacin-imines. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 31, 69-73.
- Jungreis, E., Thabet, S. (1969). Analytical Applications of Schiff bases. Marcell Dekker, New York.
- Juszkiewicz, A., Zaborska, A., Olech, Z. (2004). A study of the inhibition of jack bean urease by garlic extract. *Food Chemistry*, 85, 553-558.
- Khalifa, K. M., Maihub, A. A. El-Ajaily, M. M. and Mobain, S. A. (2010). Coordination Trends of 6-Amino-4-hydroxy-2-mercaptopyrimidine Towards Co (II), Ni (II) and Cu (II) Ions. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 32, 650-653.
- Lau, K. Y., Mayr, A., Cheung, K. K. (1999). Synthesis of transition metal isocyanide complexes containing hydrogen bonding sites in peripheral locations. *Inorganica Chimica Acta*, 285, 223-232.
- Lawrence, J. F. and Frei, R. W. (1976). Chemical Derivatization in Chromatography. Elsevier, Amsterdam.
- Li, S., Chen, S., Ma Yu, H. R. and Liu, D. (1999). Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for copper. *Corrosion Science*, 41, 1273-1287.
- Li, Z. Y., Cao, Y., Zhan, P., Pannecouque, C., Balzarini, J., De Clercq, E., Liu, X. Y. (2013). Synthesis and Anti-HIV Evaluation of Novel 1,2,4-triazole Derivatives as Potential Non-nucleoside HIV-1 Reverse Transcriptase Inhibitors *Letters in Drug Design & Discovery*, 10, 27-34.
- Maliha, B. I., Hussain, Tariq, M. I., and Siddiqui, H. L. (2009). Mechanistic Studies on the Reaction of o-phthalaldehyde (OPTA) with Urea and its N-alkyl/aryl Derivatives. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 31: 829-837.
- Maroney, M. J. & Ciurli, S. (2014). Nonredox nickel enzymes. *Chemical Review*, 114, 4206-4228.
- Modolo, L. V., de Souza, A. X., Horta, L. P., Araujo, D. P., & de Fátima, Â. (2015). An overview on the potential of natural products as ureases inhibitors: A review. *Journal of Advanced Research*, 6, 35-44.
- Naz, N. and Iqbal, M. Z. (2009). Synthesis, Spectroscopic and Biological Studies of Transition Metal Complexes of Novel Schiff Bases Derived from Amoxicillin and Sugars. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 31, 440-446.
- Olie, G. H. and Olive, S. (1984). The Chemistry of The Catalyzes Hydrogenation of Carbon Monoxide. Springer, Berlin.
- Oyaizu, M. (1986). Studies on products of browning reactions: Antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine. *The Japanese Journal of Nutrition and Dietetics*, 44, 307-315.
- Patai, S. (1970). The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond. J. Wiley & Sons, London.
- Rice-Evans, C. A., Diplock, A. T. (1991). Techniques in Free Radical Research, Elsevier, Amsterdam, pp. 291.
- Quan, Z., Chen, S. and Li, Y. (2001). Protection of copper corrosion by modification of self-assembled films of Schiff bases with alkanethiol. *Corrosion Science*, 43, 1071-1080.
- Sari, N., Arslan, S., Logoglu, E. and Sakiyan, I. (2003). Antibacterial activities of some Amino acid Schiff bases. *Gujarat Council on Science*, 16, 283-288.
- Shawali, A. S., Harb, N. M. S. and Badahdah, K. O. (1985). A study of tautomerism in diazonium coupling products of 4-hydroxycoumarin. *Journal Heterocyclic Chemistry*, 22, 1397-1403.
- Sheo, L. B. U. (2012). Urease Inhibitor: A review. *Indian Journal of Biotechnology*, 11, 381-388.
- Sogawa, S., Nihro, Y., Ueda, H., Miki, T., Matsomota, H., Satoh, T. (1994). Protective effects of hydroxychalcones on free radical-induced cell damage. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 17, 251-256.
- Spichiger-Keller, U. (1998). Chemical Sensors and Biosensors for Medical and Biological Applications. Wiley-VCH, Weinheim.
- Valcarcel, M. and Laque de Castro, M. D. (1994). Flow-Through Biochemical Sensors. Elsevier, Amsterdam.
- Van Slyke, D. D. and Archibald, R. M. (1944). Manometric, Titrimetric and Colometric Methods for Measurements of Urease Activity. *Journal of Biological Chemistry*, 154, 623-642.
- Verma, M., Pandeya, S. N., Singh, K. N., Stabler, J. P. (2004). Anticonvulsant activity of Schiff bases of isatin derivatives. *Acta Pharmaceutica Hungarica*, 54, 49-56.
- Williams, D. R. (1972). Metals, ligands and cancer. *Chemical Reviews*, 72, 203-213.

Güneş Enerji Sistemlerinde Sürekli Mıknatıslı DC Motorun Benzetimi ve 2 – DOF PI Kontrolörü ile Kontrolü

Kenan YANMAZ

Giresun Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Giresun, Türkiye

Sorumlu Yazar: kenan.yanmaz@giresun.edu.tr

Geliş Tarihi: 19.11.2018

Kabul Tarihi: 27.11.2018

Öz

Sürekli Mıknatıslı Doğru Akım (PMDC) Motorları hız kontrol uygulamalarında ve konum kontrolünün önemli olduğu durumlarda kullanılan gelişmiş elektrik motorlarıdır. Dolayısıyla bu motorların benzetimi ve kontrolü üzerine pek çok uygulama bulunmaktadır. Güneş enerji sistemleri günümüzde yaygın olarak kullanılan ve gelecekte kullanımı artacak olan bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Bu çalışmada güneş enerji sistemleri için PMDC motorun ayrıntılı matematiksel denklemlerinden yola çıkılarak benzetimi yapılmakta ve iki serbestlik dereceli PI (2-DOF PI) kontrolör devresi kullanılarak sistemin kontrolü gerçekleştirilmektedir. Benzetim çalışmaları MATLAB/Simulink ortamında gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sürekli mıknatıslı DC motor, PID, 2-DOF PI.

Simulation and Control with 2 – DOF PI Controller of Permanent Magnet DC Motors for Solar Energy Systems

Abstract

Permanent Magnet Direct Current (PMDC) Motors are advanced electric machines used in speed control applications and where position control is important. Therefore, there are many applications on the simulation and control of these machines. Solar energy systems are a widely used today and is a renewable energy source that will increase its use in the future. In this study, the PMDC motor for solar energy systems is simulated based on detailed mathematical equations and the system is controlled by using two degree of freedom PI (2-DOF PI) controller circuit. Simulation studies were performed in MATLAB / Simulink environment.

Keywords: Permanent magnet DC motor, PID, 2-DOF PI.

1. Giriş

Güneş enerjisi günlük hayatımızda hemen hemen her alanda kullanılmaktadır. Gerek su ısıtmak için gerek elektrik enerjisi elde etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrik enerjisi üreten güneş panelleri fotovoltaik güneş panelleridir. Ev tipi uygulamalarda kullanılabildiği gibi büyük ölçekli uygulamalarda da kullanılmaktadır (Mengi, 2018).

PMDC motorlar endüstride yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Klimalar, bilgisayarlar, tarla sulama, araba silecek sistemleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır. PMDC motorları herhangi bir uyarma akımına ihtiyaç duymaz (Eminoğlu ve Altaş, 1998). Bu nedenle standart DC motorlara göre daha verimlidir. PMDC motorların sarım alanına gerek yoktur, bu nedenle PMDC motorların boyutu geleneksel DC motorlardan daha küçüktür ve PMDC motorların maliyeti nispeten düşüktür. Değişken hız gerektiğinde PMDC motor sürücüleri yüksek hızda çalışma için caziptir. Farklı şekillerde tasarlanabilirler ve geniş bir aralıkta yüksek verimlilik sergilerler (Bianchi ve ark., 2006). Yüksek performanslı DC motor sürücüler, PMDC motorları kullanır (Zenk, 2016) ve hızlı yanıt, küçük kararlı durum hatası, küçük aşma, hızlı yükselme süresi ve minimum oturma süresi ile hassas karmaşık konum-hız referans yörünge takibi gerektirir (Damiano ve ark., 1999). (Okonkwo, 2006) 'da, sistem yanıt hızını iyileştirmek için fırçasız PMDC motor sürücü sistemi için bir nöral ağı dayanan sabit bir referans belirleme tekniği ve aşma ve salınımın azaltılması önerilmiştir.

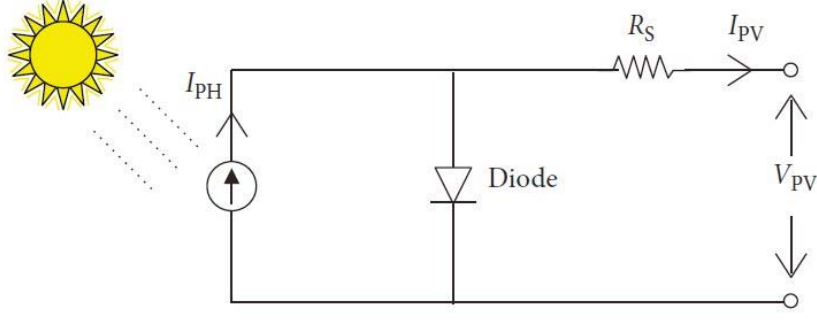
Makine davranışını doğru şekilde temsil edebilen birçok DC motor modeli vardır, ancak modelin parametreleri doğru davranış sağlamak için matematiksel modelde doğru şekilde ayarlanmalıdır (Yıldız, 2012; Saab ve Kaed-Bey, 2001).

Bu çalışmada PMDC motorun devir sayısı Fractional - PI kontrol tekniği kullanılarak kontrol edilmektedir. Farklı referans seviyeleri denenerek kontrolörün etkinliği gösterilmiştir. Hazırlanan bu model ile sürülen motor değişik endüstriyel uygulamalarda kullanılabilecektir. Matlab/Simulink ortamında benzetimi yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2. 1. Fotovoltaik Sistem

Fotovoltaik güneş pilleri, güneş ışığını elektrik enerjisine çeviren yarı iletken bileşenlerdir. Farklı eşdeğer devre modelleri vardır. Bir güneş panelinin bir diyotlu eşdeğer devre modeli Şekil 1'de görülmektedir (Altaş ve Sharaf, 2008).



Şekil 1. PV güneş hücresinin eşdeğer devre modeli.

PV hücresinin çıkış gerilimi Denklem (1) 'de olduğu gibidir (Masoum ve ark., 2002).

$$V_{PV} = \frac{N}{\lambda} \ln \left(\frac{I_{SC} - I_{PV} + MI_0}{MI_0} \right) - \frac{N}{M} R_S I_{PV} \quad (1)$$

Burada, V_{PV} PV hücresi çıkış gerilimini, I_{PV} PV hücresi çıkış akımını, I_{SC} PV hücresi kısa devre akımını, I_0 ters doyum akımını, R_S PV hücresi seri direncini, N seri hücre sayısını, λ hücre malzemesine bağlı sabit katsayıyı, M paralel hücre sayısını temsil etmektedir.

2. 2. PMDC Motor

Bu bölümde PMDC motorlarının dinamikleri durum değişkenli bir denklem ile açıklanmaktadır. Matematiksel modeller, herhangi bir fiziksel sistemi anlamada temel öneme sahiptir. PMDC motor için dinamik bir model hem elektrik devresi hem de mekanik hareket denklemlerinden türetilmiştir. PMDC motorunun özelliklerini tanımlayan denklemler Denklem (2)'deki gibidir (Zenk and Akpınar, 2014).

$$\begin{bmatrix} \frac{di_a}{dt} \\ \frac{dw_m}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{R_a}{L_a} & -\frac{K_m}{L_a} \\ \frac{K_T}{J_m} & -\frac{B_m}{J_m} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_a \\ w_m \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{V_a}{L_a} \\ -\frac{T_L}{J_m} \end{bmatrix} \quad (2)$$

Burada i_a motor akımını, w_m rotor hızını, T_L yük torkunu, B_m sürtünme sabitini, R_a armatür direncini, J_m rotorun ataletini, L_a armatür endüktansını, K_T zıt elektromotor kuvvet veya tork sabitini, K_m gerilim sabitini, V_a armatür gerilimini temsil etmektedir.

PMDC motorda, elektromanyetik tork (T_E) ve zıt elektromotor kuvvet, sırasıyla motor akımı ve hız motoru ile orantılıdır. Zıt elektromotor kuvvet (K_T) mıknatısın gücü, demirin direnci ve armatür sargısının dönüş sayısı ile belirlenir. Stator manyetik akısı, tüm armatür akımı seviyelerinde esas olarak sabit kalır, bu nedenle PMDC motorunun tork-hız eğrisi doğrusaldır.

Motorun transfer fonksiyonu, sistemin yüksek performansını iyileştirecek uygun kontrol cihazını tasarlamak için önemlidir.

PMDC motoru, sadece taban hızının altındaki motor hız kontrolünün gerekli olduğu ve elektronik yöntemlerle armatür voltaj kontrolü ile elde edildiği sistemlerde bulunabilir. Lineer ve lineer olmayan kontrol sistemlerinde en kullanışlı kontrol algoritmalarından biri PID kontrolüdür. PID kontrol cihazı, sadeliği ve sağlamlığı nedeniyle endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Motor hızı, hata hızını oluşturmak için referans hız ile karşılaştırılır. PID kontrol cihazının transfer fonksiyonu Denklem (3)'te verilmektedir.

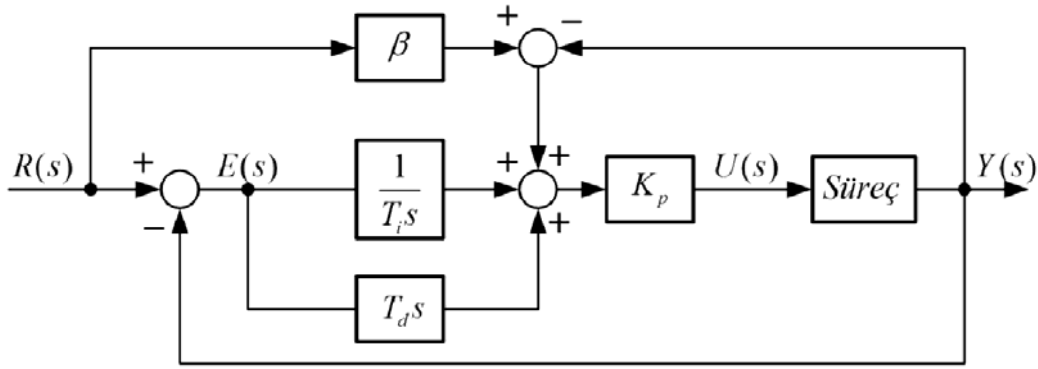
$$G_k(s) = K_p + \frac{K_I}{s} + K_D s \quad (3)$$

Burada, K_p sabit kazancı, K_I integral kazancını ve K_D ise türevsel kazancı ifade etmektedir.

2.3.2 – DOF PI Kontrolör

Mevcut endüstriyel kontrol uygulamalarının çoğunda olduğu gibi, kontrol edilen değişken veya ayar noktasının istenen değeri normalde sabit kalır ve değiştirilmesi gerekir. Bu kontrol tekniği esas olarak PID kontrol algoritmalarının iki serbest dereceli (2-DOF) uygulaması ile ilgilenmektedir. 2-DOF kontrol algoritmasının sağladığı ek parametre, regülatif kontrol performansı ve kapalı döngü kontrol sistemi dayanıklılığı göz önüne alındığında servo kontrol davranışlarını iyileştirmek için kullanılır [1-5]. Bu 2-DOF özelliği hem bir PI'ye hem de PID kontrol algoritmasına dahil edilebilir.

2-DOF kontrolör yapısı bir serbestlik dereceli (1-DOF) kontrolör yapısının yetersiz kaldığı durumlar için geliştirilmiştir. Kontrolör yapısına β parametresinin eklenmesiyle referans bozucu bastırma performansını koruma açısından ve geçici durum cevabı iyileştirilmesi açısından daha iyi performans sağlanmaktadır. 2-DOF PID kontrolör yapısı Şekil 2'de görülmektedir.



Şekil 2. 2-DOF PID yapısı.

2-DOF PI kontrolör için kontrol işareti Denklem (4)'te olduğu gibidir.

$$u(s) = K_p \left(\beta + \frac{1}{T_i s} \right) r(s) - K_p \left(1 + \frac{1}{T_i s} \right) y(s) \quad (4)$$

$$u(s) = C_r(s)r(s) - C_y(s)y(s) \quad (5)$$

Burada T_i integral zaman sabitini, K_p oransal kazancı, β referans ağırlık oranını, $C_r(s)$ referans işaret transfer fonksiyonunu ve $C_y(s)$ geri besleme transfer fonksiyonunu göstermektedir (Alfaro ve Vilanova, 2016).

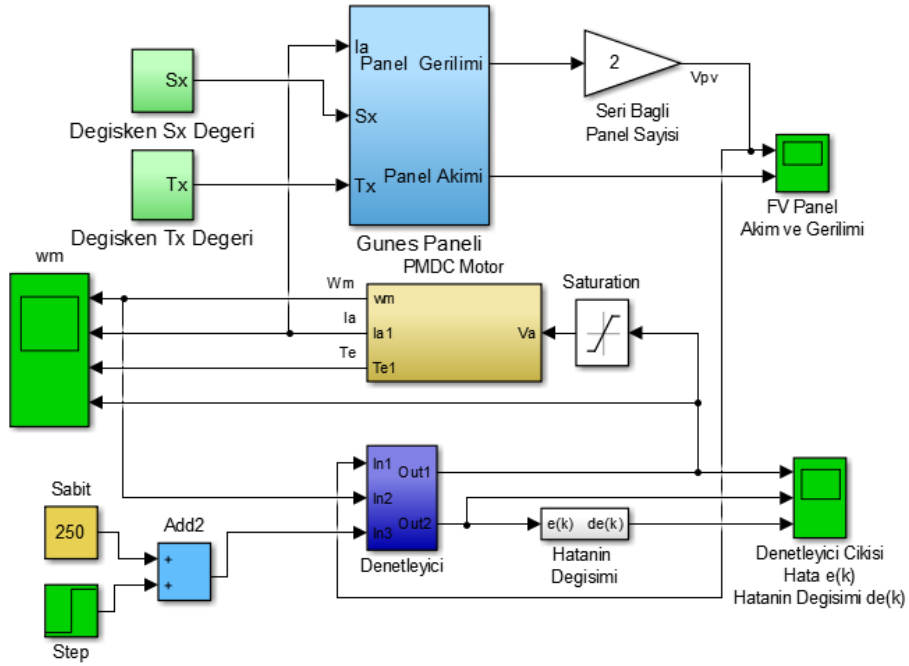
3. Bulgular ve Tartışma

Benzetimi yapılan sistemdeki motor parametreleri Tablo 1'de verilmektedir (Shahgholian ve Shafaghi, 2010).

Tablo 1. DC motor parametreleri.

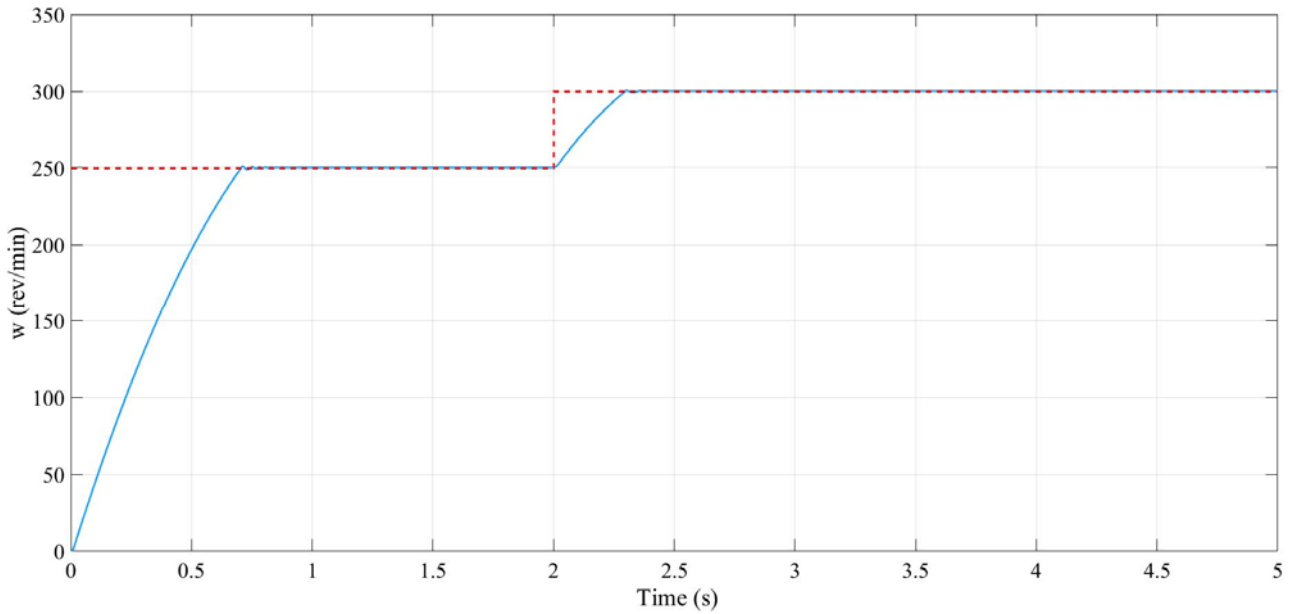
Parametre	Değer
Armatür direnci (R_a)	1.4 Ω
Armatür endüktansı (L_a)	0.0805 H
Gerilim sabiti (K_m)	0.095 V/rad
Tork sabiti (K_T)	0.095 Nm/A
Rotorun ataletini (J_m)	0.0007432 kgm ²
Sürtünme sabiti (B_m)	0.000431 Vs/rad
Armatür gerilimi (V_a)	36 V

Benzetimi yapılan sistemin Matlab/Simulink modeli Şekil 3'te görülmektedir.



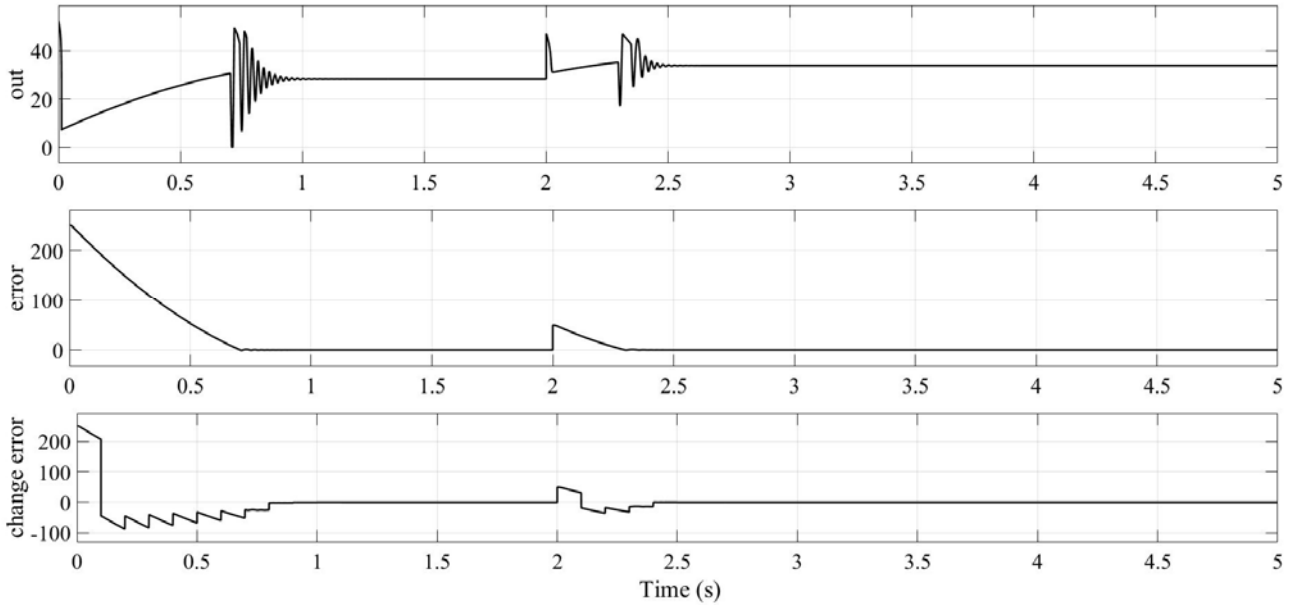
Şekil 3. Benzetimi yapılan sistemin Matlab/Simulink modeli.

Kullanılan denetleyici yapısında $K_p = 0.5534$, $T_i = 2.6728$ ve $\beta = 1.1$ değerleri alınmıştır. Şekil 4'te motor hızının referans değer ile karşılaştırılması verilmiştir. Referans değer ikinci saniyede 250 değerinden 300 değerine çıkarılmaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi bu sistem için tasarlanan kontrol devresi ile motor çıkış hız değerinin referans değeri başarılı bir şekilde izlediği net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4. Motor hızı ve referans değerleri değişimi.

Şekil 5'te kontrolör çıkışındaki işaretin dalga şekli, kontrol edilen hız ile referans değer arasındaki farkın oluşturduğu hata değeri ve hatadaki değişim grafikleri görülmektedir.



Şekil 5. Kontrolör çıkışı, hata ve hatadaki değişim.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Sürekli mıknatıslı doğru akım motorları hız kontrol uygulamalarında ve konum kontrolünün önemli olduğu durumlarda yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Güneş enerji sistemleri günümüzde yaygın olarak kullanılan ve gelecekte kullanımı artacak olan bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Çeşitli amaçlar için kullanılabilir olan, güneş pilleri ile birlikte kullanılan PMDC motor devresi hazırlanmış ve MATLAB/Simulink ortamında benzetimi yapılmıştır. PMDC motorun ayrıntılı matematiksel denklemlerinden yola çıkılarak benzetimi yapılmış ve iki serbestlik dereceli PI kontrolör devresi kullanılarak sistemin kontrolü gerçekleştirilmektedir. Elde edilen sonuçlar bu kontrol sisteminin bu tip uygulamalar için kullanışlı ve bu gibi uygulamalar için daha da geliştirilebilir olduğunu ortaya koymaktadır.

Kaynaklar

- Alfaro, V. M., ve Vilanova, R., (2016). *Model Reference Robust Tuning of PID Controllers*. Springer International Publishing.
- Altaş, I. H., ve Sharaf, A. M. (2008). A novel maximum power fuzzy logic controller for photovoltaic solar energy systems. *Renewable Energy*, 33(3), 388–399.
- Bianchi, N., Bolognani, S., ve Luise, F., (2006). High speed drive using a slotless PM motor. *IEEE Tran. On Pow. Elec.*, 21(4), 1083-1090.

- Damiano, A., Gatto, G., Pisano, A., ve Usai, E., (1999). Digital second order sliding mode control of PMDC motor. *IEEE International Symposium on Industrial Electronics (ISIE'99)*, Slovenia, 1, 322-329.
- Eminoğlu, İ., ve Altaş, İ. H., (1998). The effects of the number of rules on the output of a fuzzy logic controller employed to a PM d.c. motors. *Computers and Electrical Engineering*, 24(1998), 245-261.
- Masoum, M. A. S., Dehbonei, H., ve Fuchs, E. F., (2002). Theoretical and experimental analyses of photovoltaic systems with voltage and current-based maximum power-point tracking. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 17(4), 514-522.
- Mengi, O. Ö. (2018). A Five-Level H-Bridge STATCOM for an Off-Grid PV Solar Farm under Two Controllers PI and PI^λ-MPC Hybrid. *International Journal of Photoenergy*, 2018, 1-14.
- Okonkwo, R. C., (2006). Design and performance of permanent magnet DC linear motors. *IEEE Trans. On Magn.*, 42(9), 2179-2183.
- Saab, S. S., ve Kaed-Bey, R. A., (2001). Parameter Identification of a DC Motor: An Experimental Approach. *IEEE International Conf. on Elec. Circuit and Systems. (ICECS '01)*, 4, 981-984.
- Shahgholian, G., ve Shafaghi, P., (2010). State Space Modeling and Eigenvalue Analysis of the Permanent Magnet DC Motor Drive System. *2nd International Conference on Electronic Computer Technology*, 7-10 May 2010, Kuala Lumpur, Malaysia, 63-67.
- Yildiz, A. B., (2012). Electrical equivalent circuit based modeling and analysis of direct current motors. *Electrical Power and Energy Systems*, 4, 1043-1047.
- Zenk, H., (2016). A Comparative Application of Performance of the SEPIC Converter Using PI, PID and Fuzzy Logic Controllers for PMDC Motor Speed Analysis. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies (JMESS)*, 2(12), 1226-1231.
- Zenk, H., Akpinar, A., S., (2014). Dynamic Performance Comparison of Cúk Converter with DC Motor Driving and Using PI, PID, Fuzzy Logic Types Controllers. *Universal Journal of Electrical and Electronic Engineering*, 2 , 90 - 96. doi: 10.13189/ujeee.2014.020206.

Epoksiisindol Türevi bir Bileşiğin Moleküler Modelleme Çalışmaları

Ersin TEMEL^{1*}, Can ALAŞALVAR¹

¹Giresun Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, Giresun, Türkiye

*Sorumlu Yazar: ersin.temel@giresun.edu.tr

Geliş Tarihi: 02.12.2018

Kabul Tarihi: 18.12.2018

Öz

Bu çalışmada epoksiisindol türevi olan 2-metil-3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-4,7-epoksiisindol-1,3(2H)-dion bileşiği kuramsal olarak incelenmiştir. Literatürde söz konusu bileşiğin endo ve ekso izomerleri mevcuttur. Bu izomerler başlangıç noktası alınarak moleküller optimize edildi. Optimize yapılar kullanılarak moleküllerin HOMO-LUMO orbitalleri ve elektrostatik potansiyel yüzeyleri (EPS) çizdirildi. İlave olarak moleküllerin paketlenme davranışlarını anlamak için Hirshfeld yüzeyleri ve parmak izi diyagramları çizdirildi. Hesaplamalarda DFT B3LYP/6-311 baz seti kullanıldı.

Anahtar Kelimeler: Epoksiisindol, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, Hirshfeld Yüzeyi.

Molecular Modelling Studies of an Epoxyisindole Derivative Compound

Abstract

In this study, 2-methyl-3a, 4,7,7a-tetrahydro-1H-4,7-epoxyisindole-1,3 (2H) -dione compound, which is an epoxyisindole derivative, has been studied theoretically. In the literature, the endo and exo isomers of the compound are present. These isomers were taken as starting geometry to optimize the molecules. HOMO-LUMO orbitals and electrostatic potential surfaces (EPS) of molecules were drawn by using optimized structures. Additionally, Hirshfeld surfaces and fingerprint diagrams were drawn to understand the packaging behavior of the molecules. DFT B3LYP/ 6-311 base set was used in the calculations.

Keywords: Epoxyisindole, Density Functional Theory, Hirshfeld Surface.

1. Giriş

Norkantiridin, geleneksel Çin tıbbında çok farklı türde kanser türlerini özellikle karaciğer karsinomunu tedavi etmek için kullanılan kantaridinin demetile edilmiş türevidir (Chen *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2017). Norkantaridin önemli bir anti kanser aktiviteye sahip olduğu gibi aynı zamanda kemik iliğini uyararak lökosit sayısını artırır ve diğer ajanların neden olduğu lökopeni üzerinde antagonistik etkiye sahiptir (Gurven and Hill, 2010; Yang *et al.*, 2011). Klinik olarak norkantiridin esas olarak serin / treonin protein fosfataz 1 ve 2A'nın (PP1 ve PP2A) bir inhibitörü olarak etki eder ve oral veya intravenöz yolla uygulanabilir (Tarleton *et al.*, 2012; Kadioglu *et al.*, 2014). Ancak tüm avantajlarına rağmen norkantiridin klinik uygulamaları çeşitli nedenlerden dolayı sınırlıdır (Zeng and Sun, 2009; Zhao *et al.*, 2015). Norkantiridin çeşitli türevleri yan etkileri azaltmak ve terapötik etkiyi artırmak için araştırılmıştır. Araştırmacılar protein fosfataz enzimine ve daha az toksisite profillerine karşı yüksek aktiviteye sahip yeni ve daha güçlü türevler üzerine çalışmaya devam etmektedir (Cheng *et al.*, 2016). Son elli yıl boyunca norkantiridin-platin kompleks içeren binlerce analog ve türev sentezlendi. Bu analoglar her türlü anti tümör aktivitesini göstermiştir ve her birinin kendine özgü aktivitesi vardır. Azotla modifiye edilen kantiridin/norkantiridin türevleri anti kanser ajanı olarak potansiyel olarak kullanışlıdır.

Bildiğimiz gibi, köprüdeki ve anhidrit döngüsündeki heteroatomların türü çok önemlidir, ancak çift bağın varlığı aktivitede çok az etkiye sahiptir. Bu çalışmada norkantiridin yapısal olarak benzeri olan norkantirimid türevi olan 2-methyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1H-4,7-epoxyisoindole-1,3(2H)-dione molekülü kuramsal olarak incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

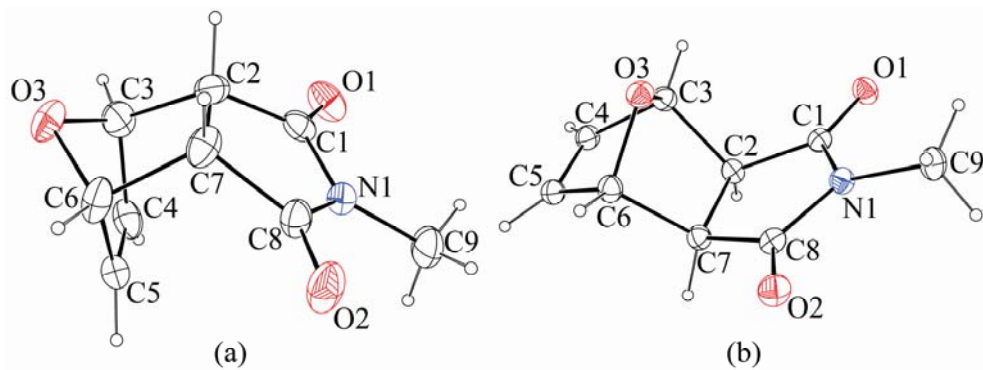
Çalışmaya konu olan molekülün kristal yapısı Goh ve arkadaşları tarafından 2008 tarihinde sunulmuştur (Yit, Pool and White, 2008). Bu çalışmaya göre molekülün endo ve ekzo olmak üzere iki izomeri vardır. Bu izomerlere ait kristalografik bilgi dosyaları (cif) Cambridge Kristalografik Data Merkezinden (CCDC) elde edilmiştir (CCDC numaraları: 666549, 666551). Hesaplamalar için başlangıç noktası olarak cif dosyalarından elde edilen geometriler kullanılmıştır. Moleküllere ait kuramsal hesaplamalarda, molekülün gaz fazındaki kararlı yapısı, enerjisi ve birçok moleküler özelliklerinin belirlenmesi amaçlandı. Kuantum mekaniksel hesaplamalarda, Gaussian 09W (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.; Sonnenber, 2009) yazılımı içinde bulunan Yoğunluk Fonksiyoneli Kuramı (YFK) yöntemiyle geometri optimizasyonu yapıldı. Optimize edilecek

molekül GaussView 05 programı kullanılarak görselleştirildi (Dennington, Keith and Milliam, 2009). YFK hesaplamaları 6-311 baz seti yardımıyla gerçekleştirildi ve bu hesaplamalarda, yerel olmayan Lee-Yang-Parr (LYP) korelasyon fonksiyoneliyle (Lee, Yang and Parr, 1988) sistemin etkileşimsiz temsiline ait HF kesin çözümlerinden elde edilen ve geleneksel yerel spin yoğunluk değiş-tokuş enerji fonksiyoneli harmanlayan Becke'nin üç parametrelili melez değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli (B3LYP) (Becke, 1992) kullanıldı. Optimizasyon süresince Berny optimizasyon algoritması kullanıldı. Hesaplamalara YFK yöntemiyle konformasyonel analiz yapılarak devam edildi ve elektrostatik potansiyel yüzeyleri çizdirildi. Molekülün HOMO-LUMO orbitalleri çizdirildi ve enerji değerleri hesaplandı. Sonuçları görselleştirmek ve yorumlamak için GaussView 05 yazılımı kullanıldı (Dennington, Keith and Milliam, 2009). Moleküller arası etkileşimleri incelemek için CrystalExplorer yazılımı yardımıyla Hirshfeld yüzeyleri ve parmak izi histogramları çizdirildi (Wolff *et al.*, 2012).

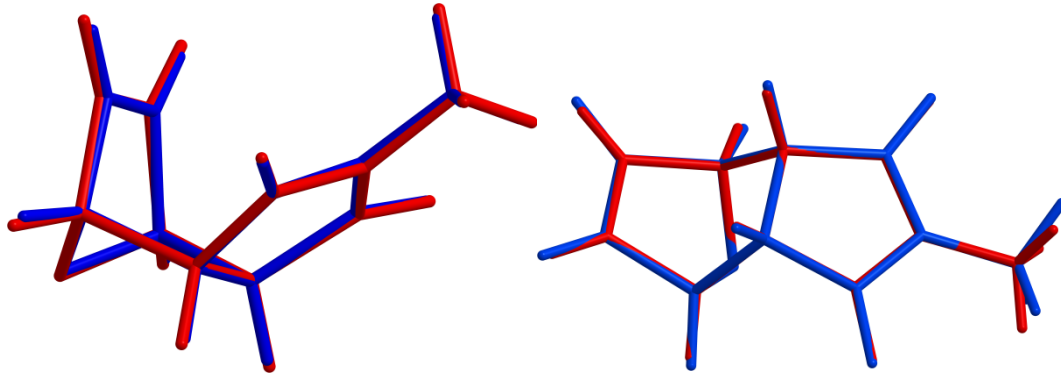
3. Bulgular ve Tartışma

3.1 2-methyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1H-4,7-epoxyisoindole-1,3(2H)-dione molekülünün optimize yapısı

Literatür çalışmalarında molekülün iki adet izomerinin olduğu görülmektedir (Yit, Pool and White, 2008). Endo ve ekso izomerlere ait X-ışını kırınımı metodu sonucunda elde edilmiş moleküler yapılar Şekil 1'de görülmektedir. Moleküle ait bazı geometrik parametreler karşılaştırmalı olarak Tablo 1'de verilmiştir. Ayrıca X-ışını verisinden elde edilen yapı ile optimize edilen yapı üst üste örtüştürülmüştür (Şekil 2). Örtüşme sonucunda ekso izomerde RMSE değeri 0.050 elde edilirken endo izomerde bu değer 0.034 olarak hesaplanmıştır. Şekil 1-2 ve Tablo 1 incelendiğinde deneysel olarak elde edilen yapı ile optimize edilen yapı arasında oldukça iyi bir uyum olduğu görülmektedir.



Şekil 1. Bileşiğin moleküler yapısı (a) endo izomer (b) ekso izomer



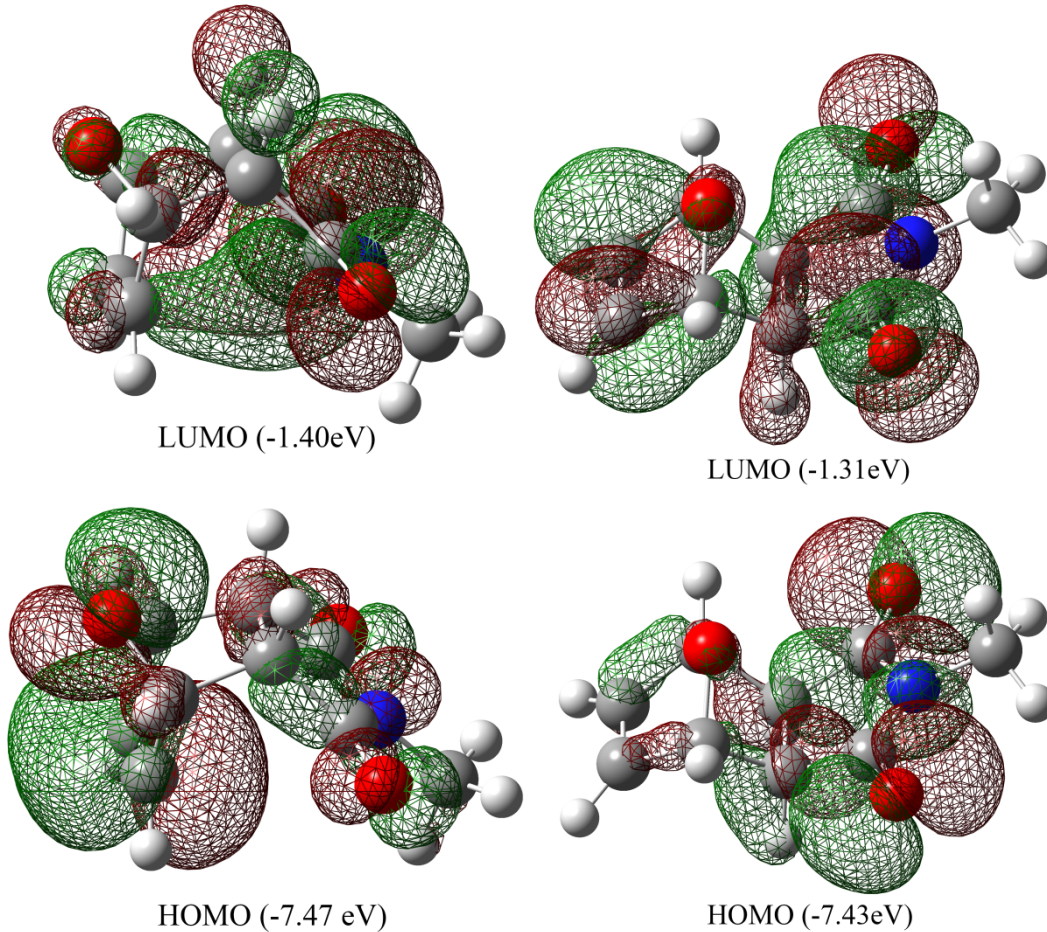
Şekil 2. Endo ve ekso izomerler için X-ışını verisinden elde edilen yapı ile optimize edilen yapının üst üste örtüştürülmesi (kırmızı, X-ışını kırınımı yöntemiyle elde edilen yapı; mavi, optimize edilen yapı)

Tablo 1. Bazı geometrik parametrelerin karşılaştırmalı tablosu.

Bağ uzunlukları (Å)				
	Ekso izomer		Endo izomer	
Bağ	X-ışını	Hesaplama	X-ışını	Hesaplama
C1-C2	1.503(3)	1.519	1.505(2)	1.515
C1-N1	1.381(2)	1.396	1.3855(19)	1.4005
C1-O1	1.212(2)	1.236	1.2100(19)	1.3687
C2-C3	1.571(2)	1.573	1.564(2)	1.579
C2-C7	1.526(2)	1.557	1.543(2)	1.553
C3-C4	1.500(3)	1.524	1.514(2)	1.523
C3-O3	1.438(2)	1.487	1.4425(19)	1.4876
C4-C5	1.322(3)	1.339	1.323(2)	1.339
C5-C6	1.498(3)	1.524	1.515(2)	1.523
C6-O3	1.435(2)	1.487	1.4430(19)	1.4876
C6-C7	1.568(3)	1.573	1.564(2)	1.579
C7-C8	1.512(2)	1.519	1.511(2)	1.515
C8-O2	1.210(2)	1.236	1.2119(19)	1.2369
C8-N1	1.380(2)	1.396	1.383(2)	1.400
N1-C9	1.457(2)	1.461	1.4550(19)	1.4605
Bağ açıları (°)				
	Ekso izomer		Endo izomer	
Açı	X-ışını	Hesaplama	X-ışını	Hesaplama
C1-C2-C3	115.45(15)	111.74	111.37(12)	116.19
C4-C3-C2	107.63(14)	107.17	105.81(12)	108.52
O3-C3-C2	99.77(14)	99.60	100.91(11)	98.80
C6-O3-C3	95.60(12)	95.38	95.96(11)	95.33
O3-C3-C4	102.27(15)	101.45	102.10(12)	101.39
O3-C6-C5	102.32(14)	101.45	101.99(12)	101.39
C5-C6-C7	107.15(14)	107.19	106.06(13)	108.52
C8-C7-C6	115.47(15)	111.72	111.10(12)	116.19

3.2 2-methyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1H-4,7-epoxyisoindole-1,3(2H)-dione molekülünün HOMO ve LUMO analizi

Kimyasal reaksiyonda yer alan ana orbitaller olan en yüksek işgal edilmiş orbital (HOMO) ve en düşük işgal edilmemiş orbital (LUMO) sınır orbitalleri olarak ta adlandırılır. Bu nedenle HOMO elektronlarla dolu olan en dış orbitali ifade eder ve bir elektron vericisi olarak davranırken LUMO elektronlarla dolu olmayan en iç orbital olarak düşünülebilir ve bir elektron alıcısı olarak davranır. HOMO enerjisi doğrudan iyonizasyon potansiyeli ile ilgilidir ve elektron verme yeteneğini temsil eder. LUMO enerjisi ise doğrudan elektron ilgisi ile ilgilidir ve elektron kabul etme yeteneğiyle ilişkilidir. HOMO ve LUMO arasında oluşan enerji aralığı moleküler kimyasal kararlılığa işaret eder. HOMO-LUMO arasındaki bu enerji aralığı moleküler elektriksel iletim özelliklerini belirlemek için kritik bir parametredir. Büyük bir HOMO-LUMO enerji aralığına sahip olan moleküller sert olarak adlandırılırken küçük bir HOMO-LUMO enerji aralığına sahip olan moleküller yumuşak moleküller olarak adlandırılır. HOMO ve LUMO görüntüleri Şekil 4'te görülmektedir. Endo izomerde HOMO-LUMO enerji aralığı -6.07eV olarak hesaplanırken bu veri ekso izomer için -6.12eV olarak hesaplanmıştır. HOMO-LUMO enerji aralığının ekso izomerde çok az büyüktür.

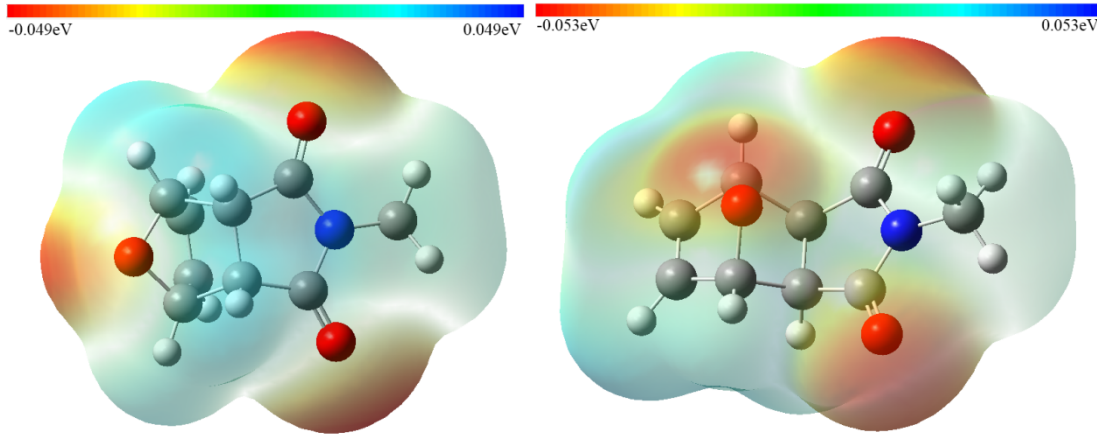


Şekil 4. Moleküllerin HOMO-LUMO çizimleri

3.3 2-methyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1H-4,7-epoxyisoindole-1,3(2H)-dione molekülünün moleküler elektrostatik potansiyeli

Molekülde olası moleküller arası etkileşimlerin yerlerini bulmak için moleküler elektrostatik potansiyeller (MEPs) kullanılabilir. Son zamanlarda MEP'ler, elektrofilik ve nükleofilik reaksiyonlar için bağıl reaktivliğin tahmin edilmesi, moleküller arası bağlanma etkileşimlerini, moleküler istiflenme ve paketlenme ve çeşitli makroskopik özelliğin tahmini için kullanılmaktadır. MEP molekülün toplam yük dağılımı ile ilişkili olduğu için kısmi yükler, dipol momentler, moleküllerin elektronegatifliği ve kimyasal reaktivitesi gibi moleküler özellikler arasındaki korelasyonu sağlar.

Bu çalışmada yüzeydeki elektrostatik potansiyeller farklı renklerle temsil edilmektedir (Şekil 4). Kırmızı renk negatif elektrostatik potansiyel bölgesini temsil ederken mavi bölge pozitif elektrostatik potansiyeli temsil eder. Yeşil renkli bölgeler ise sıfır potansiyelli bölgeleri temsil eder. Potansiyelin negatif bölgeleri elektrofilik reaktivlik ile ilgiliyken pozitif olanlar nükleofilik reaktivlik ile ilgilidir. Şekil 5 incelendiğinde her iki izomerde de kırmızı bölgelerin oksijen atomlarının üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.

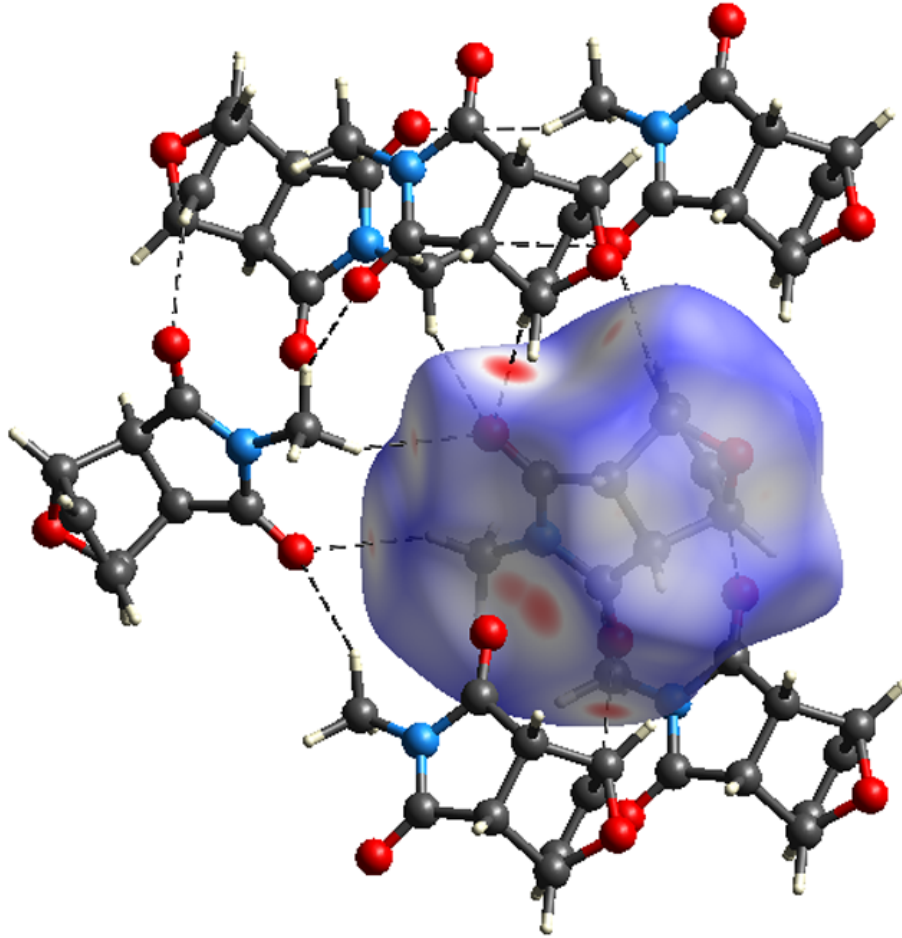
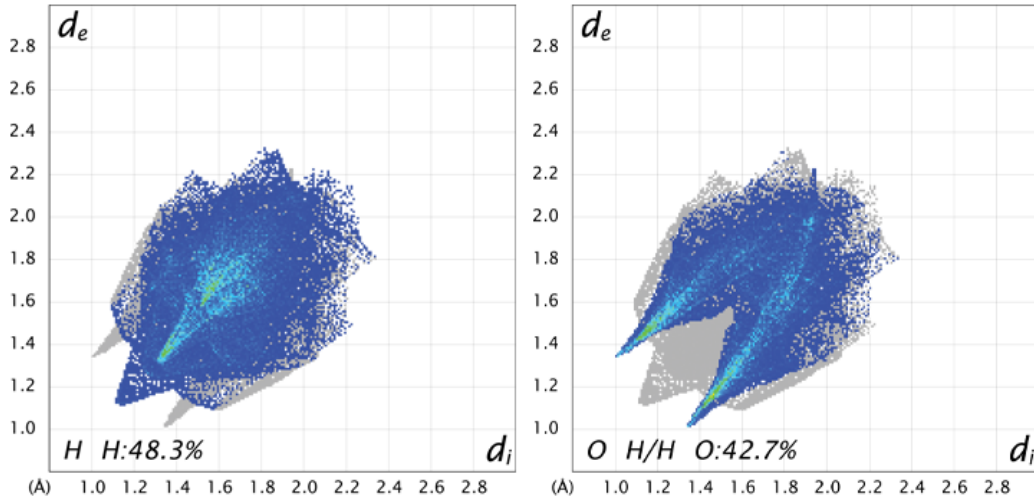


Şekil 5. Moleküllerin elektrostatik potansiyel yüzey haritaları

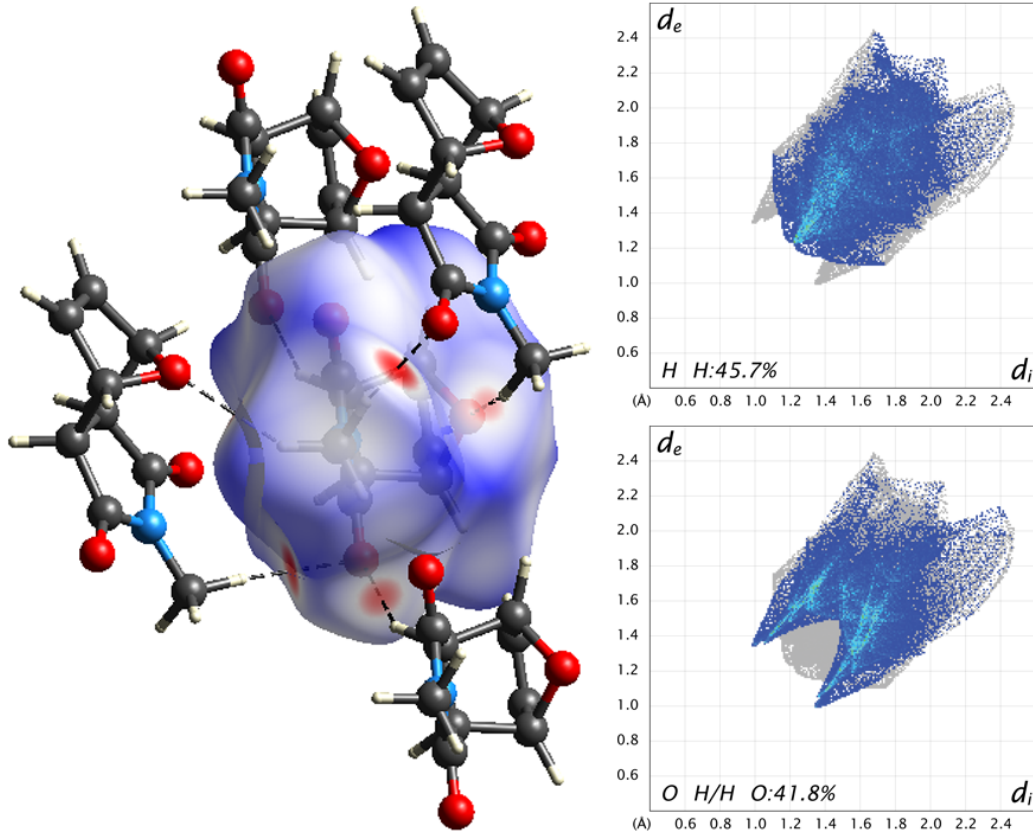
3.4 2-methyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-1H-4,7-epoxyisoindole-1,3(2H)-dione molekülünün Hirshfeld Yüzeyi

Hirshfeld yüzey analizi bir kristalde moleküller arası etkileşimler hakkında bilgi elde etmek için oldukça yararlı bir araçtır. Hirshfeld yüzeyleri van der Waals mesafelerini görselleştirmek için ve moleküller arası etkileşim noktalarını belirlemek için kullanılır. Yüzeyler d_{norm} fonksiyonuna göre haritalandırıldı. d_{norm} değeri d_i , d_e parametreleri ve van der Waals yarıçapları ile ilişkilidir. d_i , Hirshfeld yüzeyinden yüzey içindeki en yakın atoma olan uzaklığı temsil ederken d_e bu yüzeyden

yüzeyin dışındaki en yakın atoma olan mesafeyi temsil etmektedir. Yüzey üzerinde dikkat çeken üç renk vardır (kırmızı, mavi, beyaz). Kırmızı renkli bölgeler van der Waals yarıçapı toplamından daha kısa olan temas bölgelerini göstermektedir ve negatif d_{norm} değerine sahiptir. Mavi renkli bölgelerde ise moleküller arası mesafe van der Waals yarıçapları toplamından daha uzundur. Beyaz bölgelerde moleküller arası mesafeler van der Waals yarıçapları toplamına eşittir ve d_{norm} sıfıra eşittir. Şekil 6 ve 7'de görüldüğü gibi kırmızı bölgeler oksijen atomlarının, epoksi halkasındaki hidrojen atomları ve metil hidrojen atomları üzerinde bulunmaktadır. Ayrıca pirol halkasının ortasında da kırmızı bir bölge bulunmaktadır. Şekilden anlaşılacağı gibi paketlenme C-H...O tipi hidrojen bağlarıyla sağlanmaktadır. 3 boyutlu Hirshfeld yüzeyi d_i ve d_e mesafeleri kullanılarak 2 boyutlu histogramlara indirgenebilir. Bu histogramlar parmak izi çizimleri olarak adlandırılır ve moleküller arası etkileşimlerin bağıl katkıları ve tipleri hakkında bilgi verir. Histogramlar incelendiğinde her iki izomerde de en baskın etkileşimin H-H etkileşmelerinden geldiği görülmektedir (endo izomer için %48.3 ve ekso izomer için %45.7). Ardından en baskın etkileşim endo izomer için %42.7 ve ekso izomer için %41.8 ile O-H/H-O etkileşmelerinden kaynaklanmaktadır. Histogramlar incelendiğinde sivri piklerin olduğu bölgelerin O-H/H-O yaklaşmalarının olduğu bölgelere karşılık geldiği ve buralarda moleküller arası yaklaşmaların en yakın olduğu bölgelere karşılık geldiği görülebilir. Bu da O-H tipi bağlanmaların olduğunu göstermektedir.



Şekil 6. Endo izomer için Hirshfeld yüzeyi ve parmak izi histogramları (en büyük katkıya sahip olan etkileşmelere ait histogramlar gösterilmektedir).



Şekil 7. Ekso izomer için Hirshfeld yüzeyi ve parmak izi histogramları (en büyük katkıya sahip olan etkileşmelere ait histogramlar gösterilmektedir).

4. Sonuçlar ve Öneriler

Çalışmaya konu olan bileşik bir epoksiizoidol türevidir. Bileşiğin moleküler yapısı 2008 yılında Goh ve arkadaşları tarafından yayınlanan makalede aydınlatılmıştır (Yit, Pool and White, 2008). Bizim çalışmamızda molekül teorik olarak incelenmiştir. Elde edilen geometrik bulgular deneysel bulgularla karşılaştırılmıştır. X-Işını kırınımı metodu sonucunda elde edilmiş olan geometrik parametrelerle optimizasyon sonucunda elde edilen geometrik parametreler arasında önemli farklar görülmemektedir. Her iki izomer için HOMO-LUMO enerjileri hesaplanmıştır. HOMO-LUMO enerji aralığı endo izomer için -6.07eV , ekso izomer için -6.12eV olarak hesaplanmıştır. Elektrostatik potansiyel yüzeyleri incelendiğinde negatif elektrostatik potansiyel bölgelerinin oksijen atomlarının üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Hirshfeld yüzeyleri ve parmak izi histogramları moleküller arası yaklaşmaların oksijen atomlarının olduğu bölgede olduğunu ve dolayısıyla kristal yapının oluşmasında C-H...O tipi hidrojen bağlarının önemli bir rol oynadığını göstermektedir.

Tesekkür

Bu çalışma Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Ofisi tarafından desteklenmiştir (FEN-BAP-A-140316-36).

Kaynaklar

- Becke, A. D. (1992) 'Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew–Wang generalized-gradient correlation correction', *The Journal of Chemical Physics*, 97(12), p. 9173. doi: 10.1063/1.463343.
- Chen, Y. J., Chang, W. M., Liu, Y. W., Lee, C. Y., Jang, Y. H., Kuo, C. D. and Liao, H. F. (2009) 'A small-molecule metastasis inhibitor, norcantharidin, downregulates matrix metalloproteinase-9 expression by inhibiting Sp1 transcriptional activity in colorectal cancer cells', *Chemico-Biological Interactions*, 181(3), pp. 440–446. doi: 10.1016/j.cbi.2009.07.004.
- Cheng, S. S., Shi, Y., Ma, X. N., Xing, D. X., Liu, L. D., Liu, Y., Zhao, Y. X., Sui, Q. C. and Tan, X. J. (2016) 'Synthesis, crystal structure, spectroscopic properties and potential anti-cancerous activities of four unsaturated bis-norcantharimides', *Journal of Molecular Structure*. Elsevier B.V, 1115, pp. 228–240. doi: 10.1016/j.molstruc.2016.02.093.
- Dennington, R., Keith, T. and Milliam, J. (2009) 'GaussView, Version 5', *Semichem Inc., Shawnee Mission, KS*.
- 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.; Sonnenber, D. J. (2009) 'Gaussian 09', *Gaussian, Inc. Wallingford CT*, pp. 2–3. doi: 111.
- Gurven, M. and Hill, K. (2010) 'Moving beyond Stereotypes of Men's Foraging Goals', *Current Anthropology*, 51(2), pp. 265–267. doi: 10.1016/j.ijpharm.2013.05.052.
- Kadioglu, O., Kermani, N. S., Kelter, G., Schumacher, U., Fiebig, H. H., Greten, H. J. and Efferth, T. (2014) 'Pharmacogenomics of cantharidin in tumor cells', *Biochemical Pharmacology*. Elsevier Inc., 87(3), pp. 399–409. doi: 10.1016/j.bcp.2013.10.025.
- Lee, C., Yang, W. and Parr, R. G. (1988) 'Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density', *Physical Review B*, 37(2), pp. 785–789. doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- Li, M., Xu, X., Lu, F. and Guo, S. (2014) 'Primary in vitro and in vivo evaluation of norcantharidin-chitosan/poly (vinyl alcohol) for cancer treatment', *Drug Delivery*, 21(4), pp. 293–301. doi: 10.3109/10717544.2013.840692.
- Liu, X., Han, M., Xu, J., Geng, S., Zhang, Y., Ye, X., Gou, J., Yin, T., He, H. and Tang, X. (2017) 'Asialoglycoprotein receptor-targeted liposomes loaded with a norcantharimide derivative for hepatocyte-selective targeting', *International Journal of Pharmaceutics*. Elsevier B.V., 520(1–2), pp. 98–110. doi: 10.1016/j.ijpharm.2017.02.010.
- Tarleton, M., Gilbert, J., Sakoff, J. A. and McCluskey, A. (2012) 'Synthesis and anticancer activity of a series of norcantharidin analogues', *European Journal of Medicinal Chemistry*. Elsevier Masson SAS, 54, pp. 573–581. doi: 10.1016/j.ejmech.2012.06.010.
- Wolff, S. K., Grimwood, D. J., McKinnon, J. J., Turner, M. J., Jayatilaka, D. and Spackman, M. A. (2012) 'CrystalExplorer (Version 3.1)'. University of Western Australia.
- Yang, P. Y., Chen, M. F., Kao, Y. H., Hu, D. N., Chang, F. R. and Wu, Y. C. (2011) 'Norcantharidin induces apoptosis of breast cancer cells: Involvement of activities of mitogen activated protein kinases and signal transducers and activators of transcription', *Toxicology in Vitro*. Elsevier Ltd, 25(3), pp. 699–707. doi: 10.1016/j.tiv.2011.01.011.
- Yit, W. G., Pool, B. R. and White, J. M. (2008) 'Structural studies on cycloadducts of furan, 2-methoxyfuran, and 5-trimethylsilylcyclopentadiene with maleic anhydride and N-methylmaleimide', *Journal of Organic Chemistry*, 73(1), pp. 151–156. doi: 10.1021/jo7018575.
- Zeng, Q. and Sun, M. (2009) 'Poly(lactide-co-glycolide) nanoparticles as carriers for norcantharidin', *Materials Science and Engineering C*. Elsevier B.V., 29(3), pp. 708–713. doi: 10.1016/j.msec.2009.01.004.

Zhao, J., Guan, X. W., Chen, S. W. and Hui, L. (2015) ‘Synthesis and biological evaluation of norcantharidin derivatives as protein phosphatase-1 inhibitors’, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. Elsevier Ltd, 25(2), pp. 363–366. doi: 10.1016/j.bmcl.2014.11.032.

Effect of EDTA on the removal Cd from artificially contaminated water by *Tradescantia fluminensis*

Seydahmet CAY^{1*}, Mehmet Soner ENGIN²

¹Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Giresun University, 28200 Gure, Giresun, Turkey

²Department of Food Engineering, Faculty of Engineering, Giresun University, 28200 Gure, Giresun, Turkey

Received: 07.12.2018

Accepted: 19.12.2018

*Corresponding Author: seydahmet.cay@giresun.edu.tr

Abstract

Heavy metal polluted water is a great threat to sustainable marine, agriculture and environment. Plants can have the natural ability to absorb essential metals in its tissues from water solution, and this ability of plants can be advantage to extract trace metals from the polluted water. In this study, Cd(II) accumulation and distribution in the *Tradescantia fluminensis* were investigated, with a focus on the role of ethylenediaminetetracetic acid (EDTA) as a chelating agent in hydroponics. The results showed that in plant, EDTA, addition to media produced the highest major increase in Cd(II) accumulation but significantly decreased biomass of the plant. Also the Enrichment Coefficient (EC) and Translocation Factor (TF) values were calculated to evaluate the removal efficiency of the EDTA. Based on higher BCF ($9.95 \pm 0.54 - 12.06 \pm 0.40$) and TF ($1.03 \pm 0.11 - 1.27 \pm 0.10$) values, the high Cd(II) accumulation in the stems and leaves indicated that *Tradescantia fluminensis* has the potential of hyperaccumulation under EDTA enhanced treatments in removal for Cd(II) contaminated water.

Keywords: *Tradescantia fluminensis*, cadmium, EDTA, water.

***Tradescantia fluminensis* Bitkisi Kullanılarak Sulardan Cd Uzaklaştırılmasına EDTA'nın Etkisi**

Öz

Ağır metaller ile kirlenmiş sular sürdürülebilir tarım ve çevre için büyük bir tehdittir. Bitkiler, beslenmeleri için ihtiyacı olan elementleri sulardan bünyelerine alma yeteneğine sahiptir ve bitkilerin bu yeteneği, kirlenmiş sulardan ağır metalleri uzaklaştırmak için kullanılabilir. Bu çalışmada, *Tradescantia fluminensis* bitkisinin Cd(II) biriktirme ve bünyesindeki dağılımı incelenmiş ve etilen diamintetrasetik asit (EDTA) 'nın şelatlaştırıcı madde olarak bunlara etkisi araştırılmıştır. Sonuçta, EDTA'nın ortama ilave edilmesinin Cd(II) birikiminde yüksek artışa neden olduğu ancak bitkinin biyokütlesini önemli ölçüde azalttığı görülmüştür. Ayrıca, EDTA'nın giderim etkinliğini değerlendirmek için Biriktirme Katsayısı (EC) ve Taşıma Faktörü (TF) değerleri hesaplanmıştır. Yüksek BCF ($9.95 \pm 0.54 - 12.06 \pm 0.40$) ve TF ($1.03 \pm 0.11 - 1.27 \pm 0.10$) değerlerine bakılarak, gövde ve yapraklardaki yüksek Cd birikimi, *Tradescantia fluminensis* bitkisinin Cd(II) ile kirlenmiş sular için yardımcı kimyasal EDTA kullanıldığında hiperakümülatör bitki potansiyeline sahip olduğunu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Tradescantia fluminensis*, Kadmiyum, EDTA, su.

1. Introduction

Rapid increases in world population and industrialisation have seriously contributed to highly toxic heavy metal pollution in ecosystems. Due to the shortage of freshwater for irrigation, municipal and industrial sewage water is being used for irrigation in various countries including Turkey (Anwar et al., 2016).

Heavy metals are well known risk elements for the environment, and cadmium (Cd) is the one of the most toxic of the heavy metals. Once in the water, Cd is highly persistent and maybe come available or uptake by fishes and plants and it is a threat to food security (H. W. Liu, Wang, Ma, Wang, & Shi, 2016). Phytoremediation refers to cleaning pollutants from contaminated waters by plants, and it has attracted much attention since it is an environmentally friendly and relatively cheap technique (Cay, 2016; Sidhu, Singh, Batish, & Kohli, 2017). Each plant species has different levels of tolerance toward different contaminants. The plants have evolved different mechanisms to maintain physiological collections of essential metals and to minimize exposure to nonessential heavy metals and to minimize the damage caused in plants by heavy metals (Bouchama, Rouabhi, & Djebar, 2016; Cay, Uyanik, & Engin, 2016). Excess Cd can interfere with numerous biochemical and physiological processes in plants by forming unspecific complex compounds in the cells. There is a need for the development of inexpensive and environmentally friendly new methods to extract heavy metals, thus improving water quality. Thanks to its cost effectiveness and environmentally friendly nature, phytoextraction (the use of green plants for remediation) of heavy metal contaminated water has become increasingly popular currently.

Spiderwort (*Tradescantia fluminensis*) is a monocotyledonous plant with soft fleshy leaves and a fleshy body belonging to the Commelinaceae family, native to southwestern Brazil and Northern Argentina. To date, spiderwort is also presented in Portugal, Italy, New Zealand, Russia, Japan, and south – eastern regions of Australia and USA, growing in damp and shaded places not like the bulk areas of forests but such as banks, parks, gardens, streamsides, and forest edges (R. Y. Liu et al., 2016). The aim of the present study was, therefore, to explore the Cd uptake capacity phytoremediation potential of *Tradescantia fluminensis* and effect of EDTA for Cd removal from wastewater.

2. Materials and methods

2.1. Experiment Design

Tradescantia fluminensis seedling was used for this study. When the seedlings reached 10 cm in length and reached about 15 cm in length with mature roots, fidelities of similar shape and size were selected and washed three times with tap water to remove adhering particles. These plants were then used for experiments and separated into the beaker containing 100 ml of the nutrient solution for 2 days preculture. The feed medium was a modified half-strength Hoagland nutrient solution (pH 5.5) made with the following salts (J. Y. Liu & Schnoor, 2008). 1 mmol L⁻¹ KNO₃, 5 mmol L⁻¹ Ca(NO₃)·4H₂O, 5 mmol L⁻¹ KH₂PO₄, 2 mmol L⁻¹ MgSO₄·7H₂O, 46.26 μmol L⁻¹ H₃BO₃, 9.15 μmol L⁻¹ ZnSO₄·7H₂O, 0.77 μmol L⁻¹ MnCl₂·4H₂O, 0.32 μmol L⁻¹ H₃MoO₄·H₂O, 0.12 μmol L⁻¹ CuSO₄·5H₂O, 20.01 μmol L⁻¹ FeSO₄·7H₂O, 20.03 μmol L⁻¹ EDTA-2Na· 2H₂O). Three rebuilds for each treatment with two *Tradescantia fluminensis* seedling in each beaker. The seven treatments were set as follows: Cd concentrations (CdCl₂·2H₂O (Merck, Germany) (0, 25, 50, and 100 mg kg⁻¹) and EDTA concentrations (EDTA (Merck, Germany) (0.5, 1.0 and 1.5 mmolL⁻¹) (See table 1). The plants were harvested after being grown for 21 days. Plant samples were carefully washed, dried, separated and weighed into roots, stems and leaves.

Table 1. Concentrations of Cd and EDTA

Treatment	Cd (mg kg ⁻¹)	EDTA (mmol kg ⁻¹)	Treatment	Cd (mg kg ⁻¹)	EDTA (mmol kg ⁻¹)
C0	-	-	EC0	25	-
Cd1	10	-	ECd1	25	0.5
Cd2	25	-	ECd2	25	1.0
Cd3	50	-	ECd3	25	1.5
Cd4	100	-			

E: EDTA, C0: Control

2.2. Measurement methods

After 21 days for hydroponics plants were harvested and divided into roots, stems and leaves. The separated pieces were then used to identify the accumulated Cd. Harvested plants were first washed with tap water and than washed with distilled water. The clean parts were dried in an oven at 70–80°C until constant weight was achieved. The dried plant samples were finely pulverized and their dry weights were measured. For the preparation of plant samples for analysis, microwave wet digestion technique was used. The aqueous phase was separated from the rest of the plant by centrifugation (Engin, Uyanik, Cay, & Icbudak, 2010). The concentration of heavy metals in plant

tissues was determined by a Bruker (820-MS) Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS).

2.3.Data Analysis

In addition to the cumulative concentration, BCF (Bioconcentration Factor) and TF (Translocation Factor) were used to assess the Cd accumulation capacity of *Tradescantia fluminensis*. BCF is the ratio of metal concentration to soil or water in the plant collection site (root, stem or leaf) (Zayed, Lytle, Qian, & Terry, 1998). TF shows the ability to transport shoots defined as the ratio of the root of a plant to the concentration of metal in plant roots at plant roots (Mattina, Lannucci-Berger, Musante, & White, 2003).

$BCF = \text{Dry weight (dw) Cd concentration in plant tissue} / \text{The initial concentration of Cd in the medium}$

$TF = \text{Cd concentration in stem or leaf (dw)} / \text{Cd concentration in root (dw)}$ (Chanu & Gupta, 2016).

The metal concentrations of water and plants were reported as mg kg^{-1} dry weight, and each result was the vehicle of three replicates. Anova was implemented with SPSS®16.0 statistical package Microsoft Excel® 2010 was used to draw the charts.

3. Results and discussion

Cd addition level of 10 and 50 mg kg^{-1} can be tolerated by *Tradescantia fluminensis* as there is a marginal decrease in the plant dry matter and no inhibitory symptoms appeared at this Cd addition level. As shown in Table 2, greater Cd addition into the water led to a significant decrease in plant dry matter. A similar trend was observed in plants treated with EDTA.

Table 2. Effects of Cd and EDTA on *Tradescantia fluminensis* dry weight

Treatment	Dry weight (g)	Treatment	Dry weight (g)
C0	1.67±0.37	ECd0	1.89±0.31
Cd1	1.36±0.36	ECd1	1.22±0.28
Cd2	1.89±0.31	ECd2	1.16±0.27
Cd3	1.23±0.30	ECd3	1.08±0.25
Cd4	1.05±0.33		

E: EDTA, C0: Control (Values within the same column and followed by the same letter are not different at $P < 0.05$ by an ANOVA-protected LSD test)

Cd accumulation in plant increased significantly with increasing Cd concentration. The greatest Cd accumulation was observed when 100 mg kg⁻¹ Cd was applied (See Fig. 1).

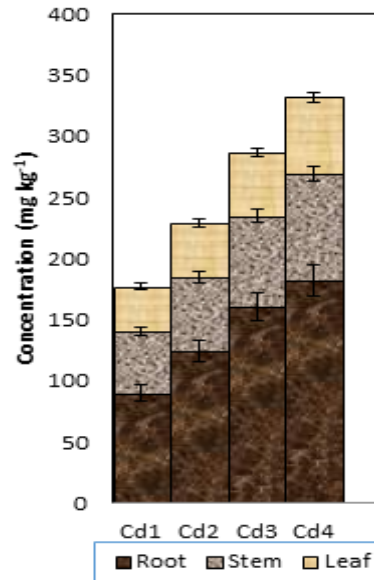


Figure 1. Concentration of Cd in root, stem and leaf of *Tradescantia fluminensis*.

It was found that plants supplemented with EDTA showed significantly greater uptake of Cd as compared to control plants without EDTA (See Fig. 2). This is because EDTA has the potential to mobilize Cd in the water and Cd-EDTA also absorbed by plants. Cd accumulation in roots was affected by EDTA so that the greatest accumulation was obtained when EDTA was applied. EDTA lead to a greater uptake of metals into the plant root and through the cell membrane.

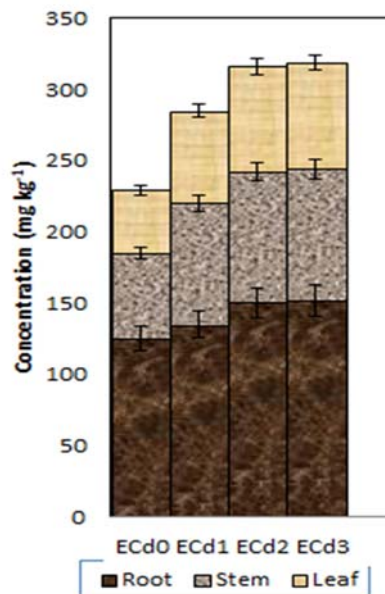


Figure 2. Comparison of Cd accumulation in each part of *Tradescantia fluminensis* with EDTA

The Cd Bioconcentration Factor (BCF) and Translocation Factor (TF) of *Tradescantia fluminensis* was calculated by dividing the lead content in the various parts of the corn by the total Cd concentration in the Cd (See Table 3). The BCF values of Cd in the plant were lower if the water Cd concentrations were higher. The translocation factor (TF) values shown in Table 3 denote the ratio of the Cd concentration in the plant parts to that in the roots. The TF of the plant was the highest (1.27) when EDTA was added. TF values less than 1.0 indicate that a plant can tolerate Cd content, whereas TF values greater than 1.0 indicate that a plant is a Cd hyperaccumulator.

Table 3. Bioconcentration factors and Translocation Factors under different treatments

Treatment	BCF	TF	Treatment	BCF	TF
Cd1	11.17±1.47	0.87±0.15	ECd1	9.95±0.54	1.03±0.11
Cd2	9.83±0.68	0.80±0.12	ECd2	11.70±0.61	1.15±0.14
Cd3	7.85±0.42	0.69±0.09	ECd3	12.06±0.40	1.27±0.10
Cd4	3.43±0.36	0.52±0.10			

E: EDTA (Values within the same column and followed by the same letter are not different at $P < 0.05$ by an ANOVA-protected LSD test)

4. Conclusion

This study demonstrates the ability to store excess Cd in water and to store excess Cd in the stem and lower stem at high Cd exposure. The plant could well tolerate up to 100 mg kg^{-1} Cd concentration levels, no visual symptom was observed in *Tradescantia fluminensis*. The plants with high efficiency for Cd accumulation may be exploited in extracting metals from polluted water individually or in combination with chelating agent as EDTA based treatment system involving interdisciplinary approach.

Acknowledgements

This study was supported by Giresun University Scientific Research Project No: FEN-BAP-A-160317-40.

References

- Anwar, S., Nawaz, M. F., Gul, S., Rizwan, M., Ali, S., & Kareem, A. (2016). Uptake and distribution of minerals and heavy metals in commonly grown leafy vegetable species irrigated with sewage water. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(9).

- Bouchama, K., Rouabhi, R., & Djebar, M. R. (2016). Behavior of *Phragmites australis* (CAV.) Trin. Ex Steud used in phytoremediation of wastewater contaminated by cadmium. *Desalination and Water Treatment*, 57(12), 5325-5330.
- Cay, S. (2016). Enhancement of cadmium uptake by *Amaranthus caudatus*, an ornamental plant, using tea saponin. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(6).
- Cay, S., Uyanik, A., & Engin, M. S. (2016). EDTA Supported Phytoextraction of Cd from Contaminated Soil by Four Different Ornamental Plant Species. *Soil & Sediment Contamination*, 25(3), 346-355.
- Chanu, L. B., & Gupta, A. (2016). Phytoremediation of lead using *Ipomoea aquatica* Forsk. in hydroponic solution. *Chemosphere*, 156, 407-411.
- Engin, M. S., Uyanik, A., Cay, S., & Icbudak, H. (2010). Effect of the Adsorptive Character of Filter Papers on the Concentrations Determined in Studies Involving Heavy Metal Ions. *Adsorption Science & Technology*, 28(10), 837-846.
- Liu, H. W., Wang, H. Y., Ma, Y. B., Wang, H. H., & Shi, Y. (2016). Role of transpiration and metabolism in translocation and accumulation of cadmium in tobacco plants (*Nicotiana tabacum* L.). *Chemosphere*, 144, 1960-1965.
- Liu, J. Y., & Schnoor, J. L. (2008). Uptake and translocation of lesser-chlorinated polychlorinated biphenyls (PCBs) in whole hybrid poplar plants after hydroponic exposure. *Chemosphere*, 73(10), 1608-1616.
- Liu, R. Y., Dong, X. C., Gu, W. T., Yu, L. X., Jin, W. J., Qu, Y., . . . Li, W. J. (2016). Variation in the phenotypic features and transcripts of thermo-sensitive leaf-color mutant induced by carbon ion beam in Green wandering jew (*Tradescantia fluminensis*). *Scientia Horticulturae*, 213, 303-313.
- Mattina, M. I., Lannucci-Berger, W., Musante, C., & White, J. C. (2003). Concurrent plant uptake of heavy metals and persistent organic pollutants from soil. *Environmental Pollution*, 124(3), 375-378.
- Sidhu, G. P. S., Singh, H. P., Batish, D. R., & Kohli, R. K. (2017). Tolerance and hyperaccumulation of cadmium by a wild, unpalatable herb *Coronopus didymus* (L.) Sm. (Brassicaceae). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 135, 209-215.
- Zayed, A., Lytle, C. M., Qian, J. H., & Terry, N. (1998). Chromium accumulation, translocation and chemical speciation in vegetable crops. *Planta*, 206(2), 293-299.

An Effective Flyback Converter Design for PMDC Motor Control

Hilmi ZENK

Giresun University, Engineering Faculty, Department of Electrical – Electronics Engineering, Giresun, Turkey

Received: 11.12.2018

Accepted: 23.12.2018

***Corresponding Author:** hilmi.zenk@giresun.edu.tr

Abstract

In this study, a low cost, small size and flexible Flyback DC converter has been developed. The designed system has high power quality, superior dynamic performance, galvanic isolation and high efficiency. It has been decided to develop a reactive type system as a transformer which operates a permanent magnet direct current (SMDA) motor with high power and high efficiency. In order to achieve high power and low noise levels in return architecture, mathematical equations have been obtained by performing flyback transducer circuit analysis. System design was made according to the parameters of a selected SMDA engine, and the converter was simulated by modeling in Matlab / Simulink digital environment.

Keywords: Flyback Converter, PMDC Motor, DC Converter, Matlab / Simulink simulation

SMDA Motor Kontrolü için Etkili bir Flyback Dönüştürücü Tasarımı

Öz

Bu çalışmada, düşük maliyetli, küçük boyutlu ve esnek bir Flyback DC dönüştürücü geliştirilmiştir. Tasarlanan sistem, yüksek güç kalitesi, üstün dinamik performans, galvanik izolasyon ve yüksek verime sahiptir. Kalıcı Mıknatıslı Doğru Akım (SMDA) motoru yüksek güç ve yüksek verimlilikle çalıştıran dönüştürücü olarak tepkili tipte bir sistem geliştirilmesine karar verilmiştir. Geri dönüş mimarisinde yüksek güç ve düşük gürültü seviyelerine ulaşmak için, Flyback dönüştürücü devre analizi yapılarak matematiksel eşitlikleri elde edilmiştir. Seçilen bir SMDA motorunun parametrelerine göre sistem tasarımı yapılmış, Matlab/Simulink ortamında modelleme yapılarak konvertörün benzetimi yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Tepkili (Flyback) konvertör, SMDA Motoru, DA Çevirici, Matlab/Simulink Simülasyonu

1. Introduction

A DC chopper, also known as DC/DC converters, converts DC directly into DC (Yanmaz, 2018). A converter can also be considered the equivalent DC circuit of an AC transformer with a continuously switchable winding ratio. As the transformer can increase or decrease the AC voltage, the DC/DC converter can also increase or decrease the voltage value of a DC source (Rashid, 2016).

Switch mode DC/DC converters are non-linear and time-varying systems. The appropriate protective properties of the converter application are indicated together with the design criteria. DC/DC converters can be classified as Buck Converter (Step-Down), Boost Converter (Step-Up), Buck-Boost Converter (Step (Down / Up), Cúk Converter, Zeta Converters, Sepic Converters, Interleaved Buck Converter, Push-Pull Converters, Flyback Converter (Mohan et al., 1995).

2. Flyback Converter

Figure 1 shows the circuit shape of the flyback converter, which is one of the insulated converter types. In flyback transducers, the polarity of the windings is such that current does not flow from one another to the other (Çoruh, N.). Therefore, a transformer movement is not realized. Accordingly, the V_{in} voltage is applied to the primary winding when the S switch is in communication. Due to the inverse polarization of the secondary winding relative to the primary winding, the D diode is also polarized and therefore no current flows from the secondary. The load current is supplied by capacitor C (Figure 2.a). Increased primary current due to constant voltage at L_p tips will be linear (Zhang et al., 2003) When the switch Q is cut, the energy stored in the air gap and the magnetic core is transmitted to the load via the coil L_s . (Figure 2.b). Since there is a constant voltage at the ends of L_s , the current decreases linearly. The energy stored in the air range is obtained from the primary inductance and the primary current according to Equation (1);

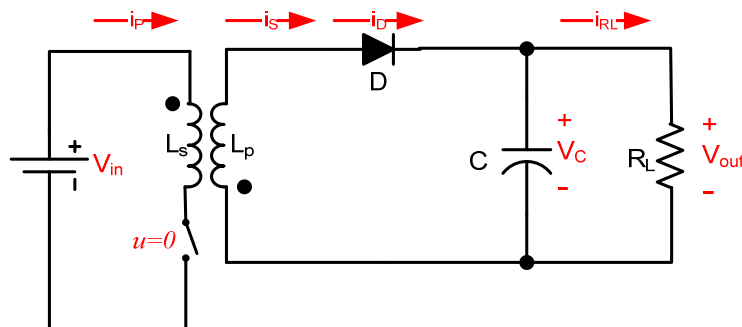


Figure 1. The block diagram of the Flyback converter

$$V_{Lp} = \frac{L_p I_p^2}{2} \tag{1}$$

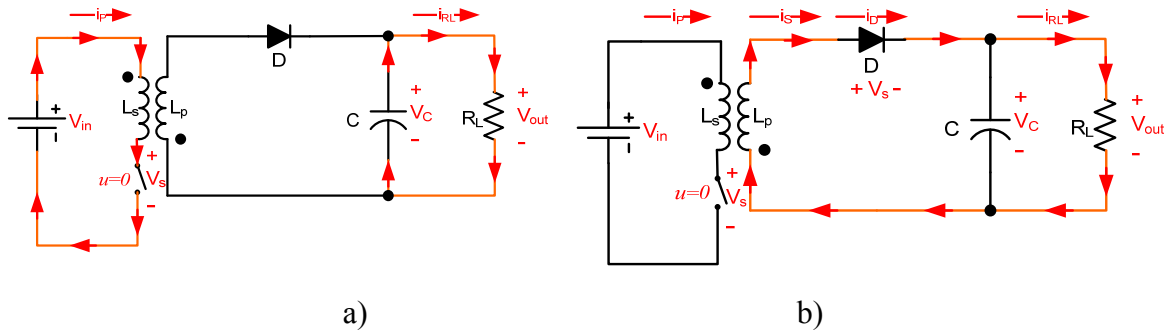


Figure 2. Flyback converter operating modes, a) switch on status, b) switch off status

As with other transducers, there are continuous, discontinuous and boundary operating conditions in flyback transducers (Zhang et al., 2003). In the case of a discontinuous state, the secondary current drops to zero and the switch remains at zero for a certain time before the next transmission state is reached. The sum of T_{on} and T_{off} times is about 80% of the period. The remaining 20% is called dead time (t_d) (Pressman A.I.). In the case of continuous, there is no TD. The secondary current does not drop to zero until the next transmission state. Since the average voltage drop on the transformer winding inductances in steady state will be zero. In the equation, V_{in} : Input voltage, V_{out} : Output voltage, T_{on} : Transmission time of the semiconductor, T_{off} : Breakdown time of the semiconductor, V_d : Transmission voltage drop of the diode, V_s : Voltage drop in the conduction state of the semiconductor, a : Winding ratio between transformer windings, definitions.

$$(V_{in} - V_s)T_{on} = (V_{out} + V_d) \frac{L_p I_p^2}{2} T_{off} a \tag{2}$$

$$T = T_{off} + T_{on} + T_d \tag{3}$$

$$T_{on} = \frac{(V_{out} + V_d)Ta}{(V_{in} + V_s) + (V_{out} + V_d)a} \tag{4}$$

Since the values outside the input voltage are constant in Equation (4), the maximum value of the switching time is obtained with the smallest input voltage.

$$T_{on_{max}} = \frac{(V_{out} + V_d)Ta}{(V_{in_{min}} + V_s) + (V_{out} + V_d)a} \tag{5}$$

The primary current will increase linearly as the switch has a constant voltage on the primary coil in the transmission state. The current reaches its maximum value, the largest transmission time reaches t_{onmax} . It should be noted that the largest transmission time is possible at the smallest input voltage. According to this, the maximum prime r current I_{pmax} value is given in equation (6).

$$I_{pmax} = \frac{(V_{inmax} + V_s) T_{onmax}}{L_p} \quad (6)$$

Here, L_p is the primary inductance. This current value is stored in the primary winding (in the magnetic core and air gap) for transfer to the secondary winding;

$$P_{in} = \frac{L_p + I_{pmax}^2}{2T} \quad (6)$$

When equality (5) is replaced in equality (6), input power equality (7) is obtained.

$$P_{in} = \frac{[V_{inmin} + T_{onmax}]}{2TL_p} \quad (7)$$

3. Permanent Magnet DC Motor

A DC motor, armature circuit diagram of the electrical circuit and the mechanical rotor shown in Figure 3. In this model, the engine torque T_e , I_A armature current, armature construction constant (K_t) by multiplying the ($T_e = K_t \cdot i_a$) is obtained. Armature voltage (e_a), the rotational speed (ω_m) and motor construction constant (K_e) by multiplying ($e_a = K_e \cdot \omega_m$) are available. Rotational speed of the motor shaft, the position change over time, sewage, equation (8) is expressed. Mechanical and electrical components of the motor equations, equations (9) and (10) are expressed (Akyazi and Sesli, 2011).

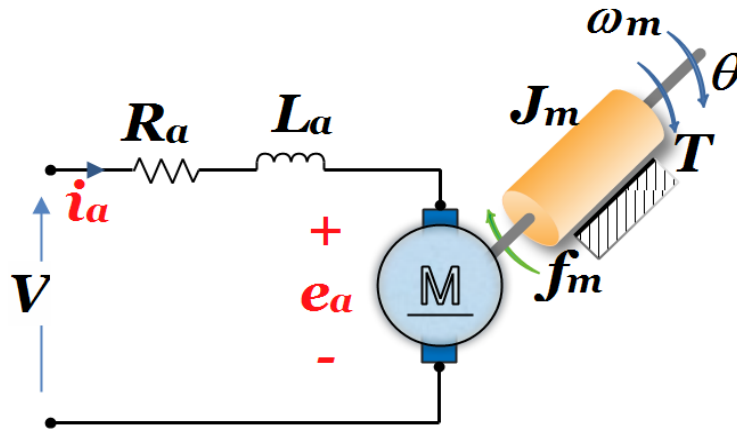


Figure 3. PMDC motor equivalent circuit.

$$d\theta/dt = \dot{\theta} = \omega_m \quad (8)$$

$$J_m d\omega_m/dt = K_m \cdot \phi \cdot I_a - f_m \cdot \omega_m - M_{load} \quad (9)$$

$$L_a di_a/dt = V - R_a \cdot i_a - K_b \cdot \phi \cdot \omega_m \quad (10)$$

4. Control Systems Models

A DC converter output voltage for a given input voltage, the value of the switch is controlled by setting the duration of the transmission and cutting. In these periods, Pulse Width Modulation (PWM) method is called is set (Elmas et al., 2007). DC converters, the input voltage and output load are changed, even if the desired average value of the output voltage that is requested. It is designed for different control models (Şekkeli et al., 2010). The most important of these is the PI, PID and Fuzzy Logic control (Zadeh, 1963). This control models desired, and comparing the actual voltage values are the error and the error change (Zenk, 2016). These two values form input control models (Yanmaz et al, 2017). The output of the model is used for switching the PWM control voltage (V_k). Control model, the inverter sets the value of the actual output voltage V_k in order to deliver the desired voltage.

5. Simulation of the Main System

In Figure 4, shown the whole system, in turn, is connected to the PI and FLC. These controllers, variable voltage error between the reference and the output signal audited by the flyback converter is PMDC motor actual speed with PWM method determines the position of the

MOSFET or ideal switches. Flyback converter determines the output voltage of the switch position. This voltage determines the speed of the motor.

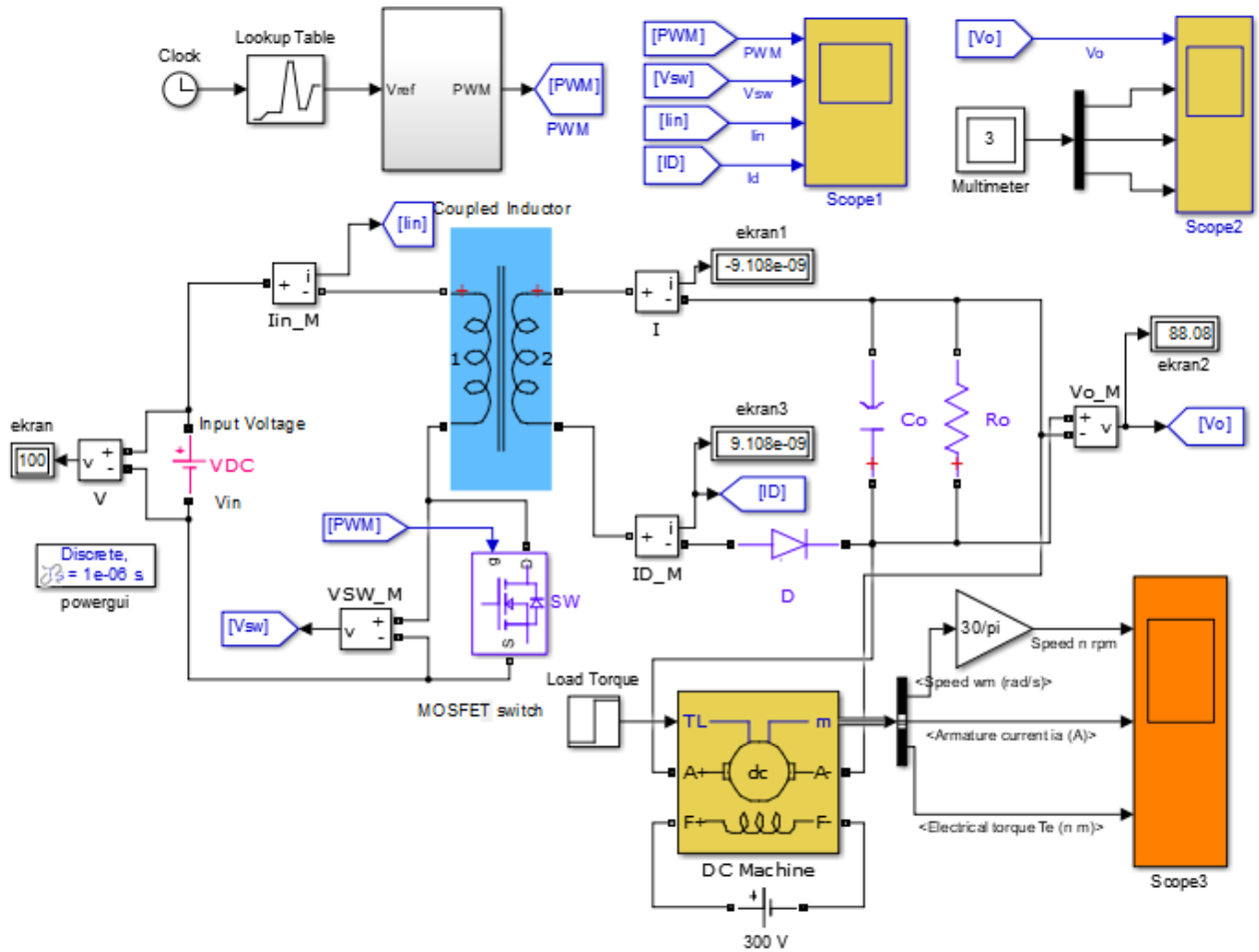


Figure 4. The block diagram of the whole system

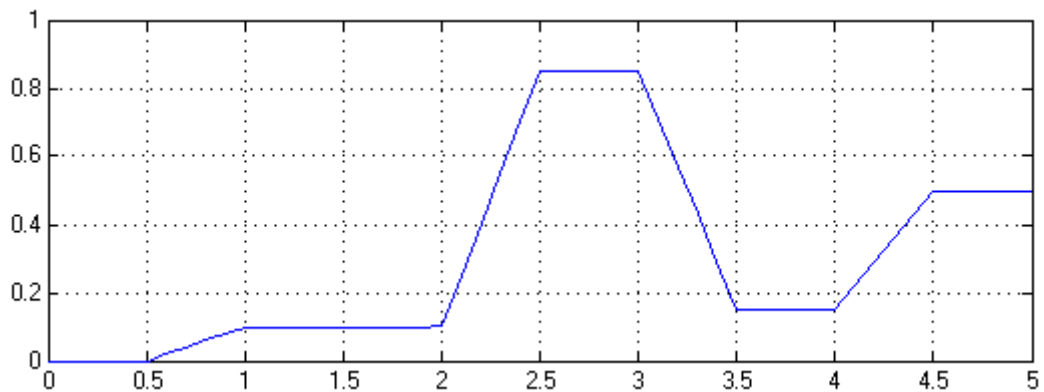


Figure 5. A variable duty cycle reference signal applied to the flyback converter.

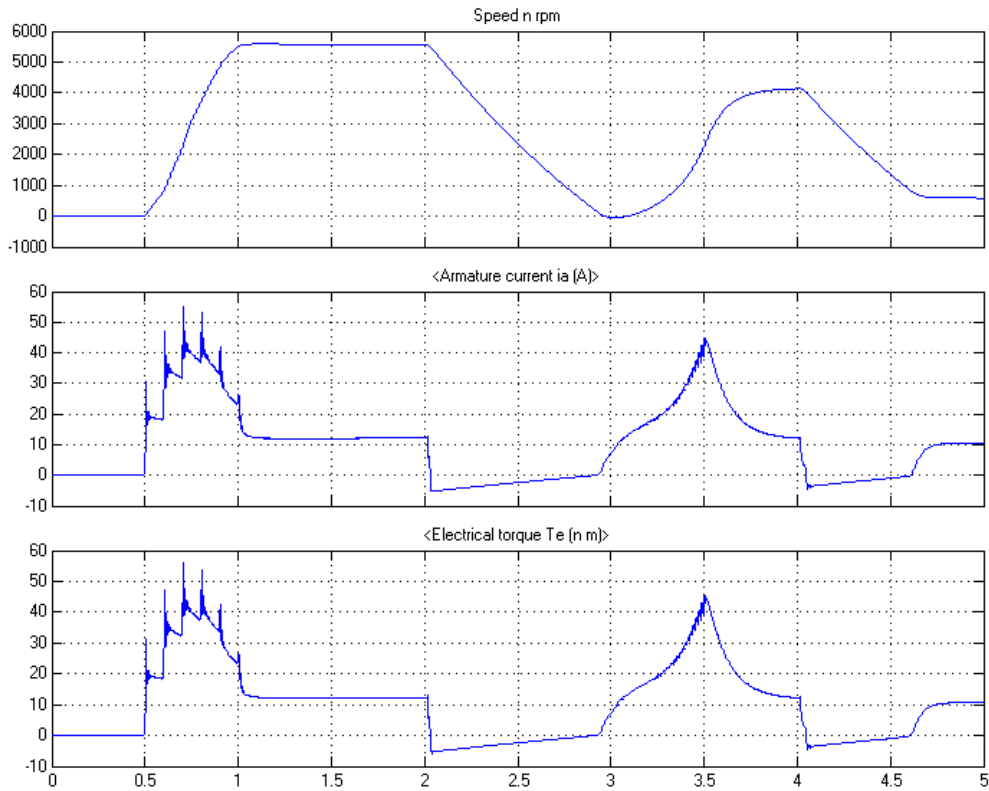


Figure 6. Graph of a 5-second variable duty cycle reference signal applied to a flyback converter as a result of a change in PMDC output speed (rpm), armature current (A), and output torque (Nm) parameters

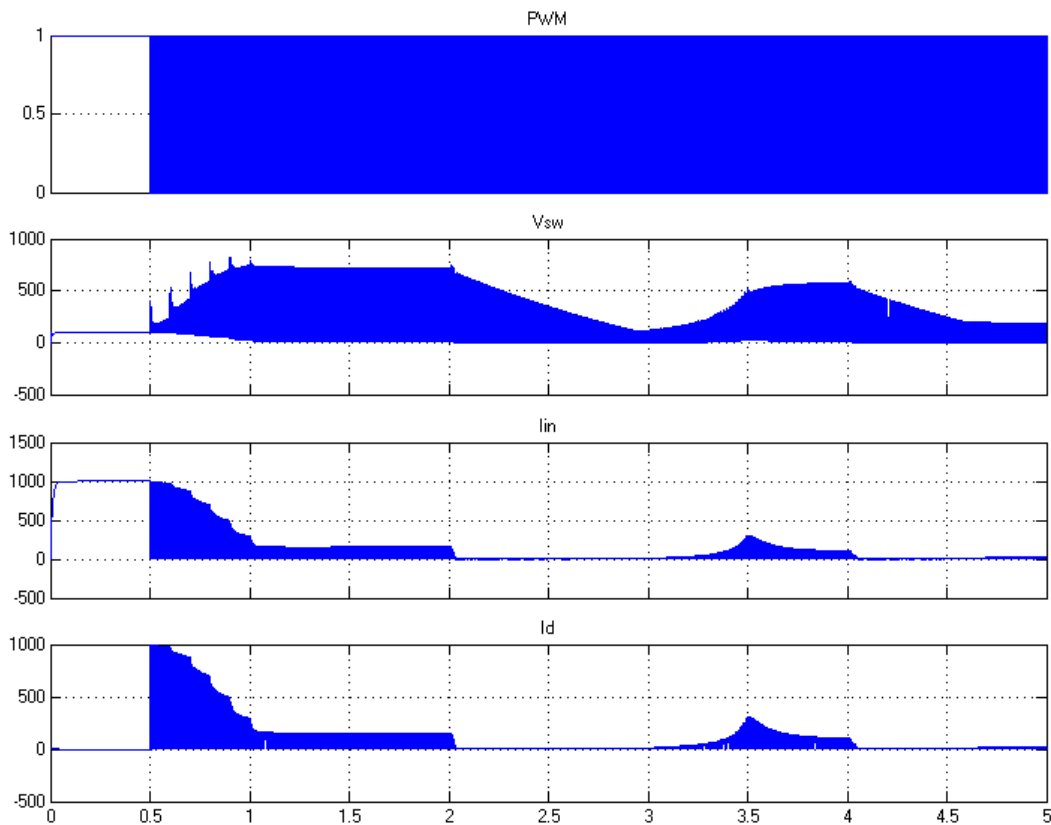


Figure 7. The result is a 5-second variable duty cycle reference signal applied to the flyback converter; PWM signals, MOSFET switch voltage (V_{sw}), welding current (I_n), and diode current (I_d) change graph.

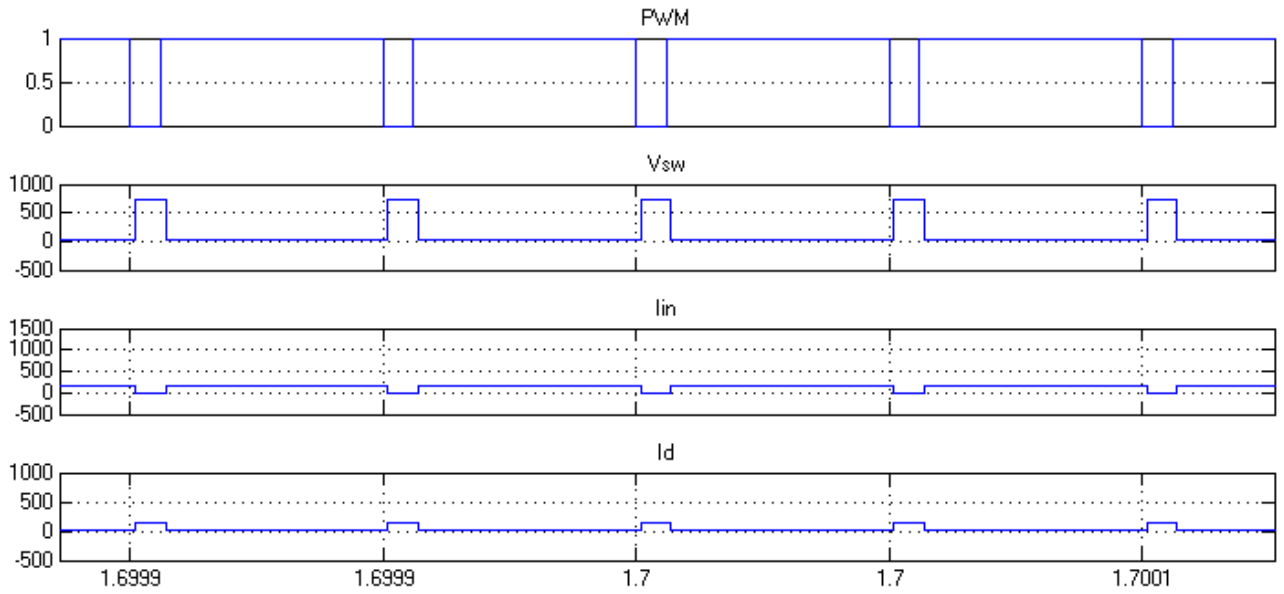


Figure 8. Flyback converter system 1.7. detailed graph of the PWM signal in seconds, the voltage of the MOSFET switch (V_{sw}), the welding current (I_n), and the change of the diode current (I_d).

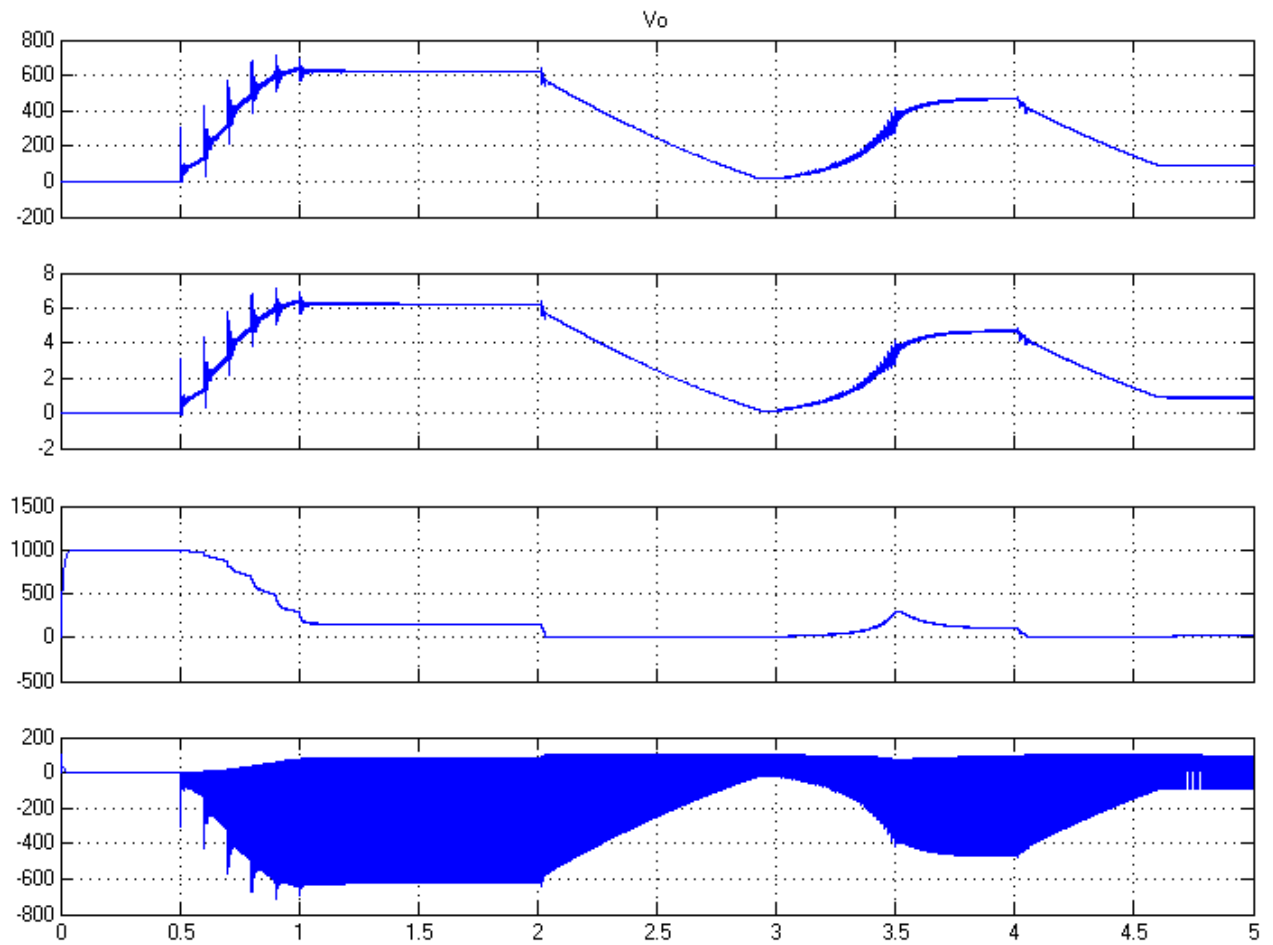


Figure 9. The result is a 5-second variable duty cycle reference signal applied to the flyback converter; Graph of the change of the output voltage (V_o) and current (I_b) signals of the transformer magnetizing current (I_{mag}) and primary winding voltage (U_{wb}).

Conclusion

A flyback converter designed in this study has a 5-second variable duty cycle reference signal followed by the electrical parameters in the system. One of the most important of these parameters is the output voltage (V_o) and its current (I_b) have been observed to follow the reference successfully. Although there are some fluctuations in other parameters in the given graph, the system reacts fast and works in harmony with the control systems. In the studies, Matlab / Simulink has been tested in computer program.

References

- Akyazi Ö., Sesli E. (2011). DA-DA Boost Dönüştürücülerde Çıkış Gerilimi ve Endüktans Akımının Bulanık Mantık ve Oransal İntegral Denetleyicilerle Karşılaştırılması. *II. Elektrik Tesisat Ulusal Kongresi, İZMİR, TÜRKİYE*, Page(s):435-440, EMO.
- Çoruh, N., et al. Flyback Dönüştürücü Tasarımı ve Analizi. *EMO yayınları*, s 297.
- Elmas, C., Akcayol, M.A., Yigit, T., (2007). Fuzzy PI Controller For Speed Control of Switched Reluctance Motor, *J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univercity*, 22(1), 65-72.
- Sekkeli, M., Yıldız C., Özçalık, H. R., (2010). Bulanık Mantık ve PI Denetimli DA-DA Konvertör Modellenmesi ve Dinamik Performans Karsılaştırması, K.S.Ü., Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Elektrik-Elektronik Bölümü, K.Maraş.
- Mohan, Ned, William P. Robbins, and Tore Undeland. (1995). *Power electronics: converters, applications and design*. Literatür Yayınevi.
- Pressman A.I. (1998). *Switching Power Supply Design*, (Second Ed.) McGraw-Hill.
- Rashid, Muhammad H. (2016). *Power Electronics: Circuits, Devices, and Application*(4th ed.). Pearson Education India-Nobel Yayınevi.
- Yanmaz, K., (2018). Simulation of a Boost Chopper for Photovoltaic Power System. *International Conference on Agriculture, Technology, Engineering and Sciences (ICATES 2018)*, (pp. 261-267). Lviv, Ukraine.
- Yanmaz, K., Altaş, İ., H., Mengi, O., Ö., (2017). Five Level Cascaded H-Bridge D-STATCOM using a new Fuzzy and PI Controllers model for Wind Energy Systems. *Advances in Electrical and Computer Engineering*, 17(4), 49-58.
- Zadeh, L.A., (1963). Outline of a new approach of the analysis of complex system and decision processes, *IEEE Trans. Syst.*, 3(1), 28–44.
- Zenk, H., (2016). A Comparative Application of Performance of the SEPIC Converter Using PI, PID and Fuzzy Logic Controllers for PMDC Motor Speed Analysis, *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies (JMESS)*, 2(12), 1226-1231.
- Zhang, Xiangjun, Hankui Liu, and Dianguo Xu. Analysis and design of the flyback transformer. Industrial Electronics Society, 2003. IECON'03. The 29th Annual Conference of the IEEE. Vol. 1. IEEE, 2003.
- Zhang X., Liu H., Xu D. (2003, Nov.), Analysis and design of the flyback transformer, *IECON '03. The 29th Annual Conference of the Page(s):715 – 719 IEEE*.

Ağır Metal Analizlerinde Kullanılan Bazı Karayosunu Türlerinin Demir Absorplama Yetenekleri

Bahadır Koz

Giresun Üniversitesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, 28049, Giresun, Türkiye

Sorumlu Yazar: bahadır.koz@giresun.edu.tr

Geliş Tarihi: 16.10.2018

Kabul Tarihi: 29.11.2018

Öz

Karayosunlarının bütün dünyada 23000 türü vardır ve ağır metal kirlilik çalışmalarında indiktor olarak çok fazla kullanılmaktadır. Bu çalışmada, biz EDXRF spektrometre yöntemini kullanarak altı farklı karayosunu türünün demir absorplama kapasitesini ilk kez analiz ettik. 400 mesh'lik eleklerden elenerek 40 mg'lık tablet haline getirilen karayosunu örnekleri ²⁴¹Am radyoaktif kaynağından yayılan 59,5 keV'lik fotonlara maruz bırakıldı. Numunelerden geçen fotonlar Ultra LEGe dedektörü ve buna bağlı çok kanallı analizör kullanılarak sayıldı. Altı farklı karayosunu türünün absorplama kapasiteleri, sırasıyla şu şekilde azaldığı bulunmuştur; *Eurhynchium striatum*, *Hypnum cupressiforme*, *Pleurozium schreberi*, *Eurhynchium striatulum*, *Homalothecium sericeum* ve *Thuidium tamariscinum*. Daha sonra, Türkiye'nin önemli sahil otoyollarında biri olan, Sarp-Samsun otoyolu boyunca farklı bölgelerden elde edilmiş karayosunu türleri için belirlenen Fe absorpsiyon seviyelerindeki muhtemel değişimlerle düzenledik.

Anahtar Kelimeler: Karayosunu, Demir, Absorpsiyon, EDXRF

Iron adsorption capacity of some moss species used for heavy metal analysis

Abstract

Mosses, covering about 23000 species of all land plants in the world, have been widely used as an indicator of heavy metal pollution in many studies. In this study, we have first analyzed the Iron adsorption capacities of six different moss species by means of using EDXRF spectrometry method. For analysis with EDXRF, the 40 mg tablets which were prepared from lichen and moss samples by sieving with 400 mesh, were irradiated by ²⁴¹Am radioactive sources emitting 59,5 keV photons. Photons passed through the samples were counted by Ultra LEGe detector with multi channel analyser. The adsorption capacities of the studied six mosses are found in descending order as *Eurhynchium striatum*, *Hypnum cupressiforme*, *Pleurozium schreberi*, *Eurhynchium striatulum*, *Homalothecium sericeum* and *Thuidium tamariscinum*. Then, we have regularized the Fe adsorption levels for the moss species obtained from different regions along one of the important coast highway in Turkey, namely Sarp-Samsun highway, with respect to the determined adsorption capacities.

Key words: Moss, Iron, Adsorption, EDXRF

1. Giriş

Son yıllarda meydana gelen şehirleşme ve sanayideki artıştan dolayı, birçok ülkede karasal çevre üzerinde ciddi çevre bozulmaları meydana geldi. Şehir havasındaki ağır metallerin monitörlenmesi, dünyanın bir çok yerindeki çevre planlarının ve kontrol programlarının esasını oluşturdu. Biyomonitörleme; Biyosferin özellikleri hakkındaki bilginin elde edilmesi amacıyla biyomateriyallerin veya canlı organizmaların kullanılma tekniğidir (Wolterbeek, 2002). Karayosunları, atmosferik kirliliğin biyomonitörlenmesi amacıyla en uygun canlı organizmalardan birisidir. Karayosunlarının, yüksek bitkilerde bulunan gibi kökleri ve kütikula tabakası bulunmaz, bu yüzden de mineral emilimini bütün yüzeyleri ile yaparlar. Lee ve ark. (2005)'na göre karayosunları, havadaki iz elementlerin ve ağır metallerin belirlenmesinde mükemmel biyomonitör bitkilerdir. Onların dokularında, bu ağır metaller büyük oranlarda birikirler. (Grodzinska ve Szarek-Lukaszewska, 2001; Uyar ve ark., 2007)

İndikatör bitkiler olarak kullanılan karayosunları birkaç avantaja sahiptirler: 1. Azı karayosunları, endüstriyel bölgelerde ve şehirlerin çevrelerinde doğal olarak bulunabilir 2. Onlar epidermis ya da kütikülaları sahip değildirler, bu yüzden metal iyonlarını bütün yüzeyleriyle emerler 3. Karayosunlarında, yüksek bitkiler olduğu gibi kök gövde yaprak farklılaşması görülmez, bu yüzden de havadaki her şeyi emerler 4. İletim demetleri olmadığından dolayı mineral taşınması zayıftır 5. Karayosunları metalleri pasif olarak biriktirirler 6. Karayosunları, atmosferik birikim miktarının bir fonksiyonu olarak, çoğu metallerin yoğunluklarını gösterirler (Grodzinska ve Szarek-Lukaszewska, 2001)

Demir yeryüzünde çok bulunur fakat bununla birlikte de araçların motor ve kaporta gibi bölümlerinde de kullanılmaktadır, dolayısıyla trafikle ilişkili ağır metallerden birisidir. Çevre korumasına az bütçe ayıran bazı ülkeler için demir emisyonlarının monitörlenmesi, üzerinde önemle durulması gereken bir konudur (Harrison ve ark., 1996; Kristensson ve ark., 2004; Zechmeister ve ark., 2005).

Bu çalışmada, biz EDXRF (Enerji Ayırmalı X-Işınları Floresans Spektrometresi) spektrometresi kullanarak, çevre kirliliğinin biyomonitörlenmesinde kullanılan altı farklı karayosunu türünün demir biriktirme kapasitelerini ilk kez inceledik. Daha sonra, Sarp-Samsun sahil karayolu (Koz ve ark., 2008) çevresindeki karayosunlarının analiz edilmesi sonucu elde edilen demir konsantrasyonları ile bu çalışmadan elde ettiğimiz sonuçları değerlendirerek, bu karayolu çevresindeki demir konsantrasyonlarının muhtemel değişiminin kıyaslamasını yaptık.

Bu çalışmada kullanılan altı karayosunu türü Pleurokarp (Halı şeklinde olan karayosunları) türlerden seçilmiştir, bu Pleurokarp türler analiz çalışmalarında çok kullanılan ve Akrokarp türlerden daha geniş bir yaprak yüzeyine sahiplerdir; *Homalothecium sericeum*, *Thuidium*

tamariscinum, *Eurhyncnium striatulum*, *Eurhyncnium striatum*, *Hypnum cupressiforme* ve *Pleurozium schreberi*' dir. Karayosunu numuneleri insan kaynaklı çevre kirliliğinden uzak olan Giresun ili Kümbet yaylasından 2006 yılında toplanmıştır. Elde edilen sonuçlar; Koz ve ark., (2008) tarafından yapılan Sarp-Samsun makalesinden elde edilmiş demir konsantrasyon değerleri üzerinde normalizasyon yapılarak gösterilmiştir nasıl bir değişim olabileceği. Böyle bir analizle ve normalizasyon işlemiyle bizim amacımız; altı farklı karayosununun absorpsiyon kapasitelerini belirlemek ve anatomik ve morfolojik farklılıklarının bu kapasiteyle ilişkilerini ortaya koymaktır. İkinci amacımız ise; Çevre kirliliğinin ortaya konulması için yapılan bu tür analiz çalışmalarındaki muhtemel değişimleri belirlemektir.

2. Materyal ve Metot

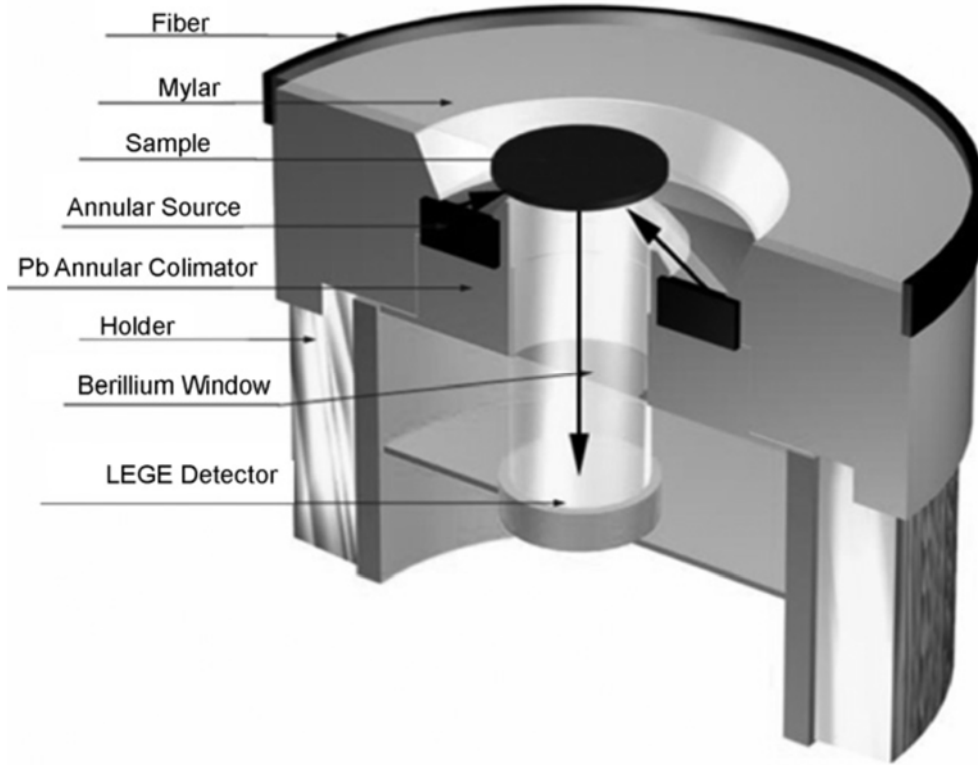
Örneklerin Toplanması, Hazırlanması ve Demir absorpsiyon deneyi

Bu araştırmada kullanılan karayosunu örnekleri, insan kaynaklı kirlilikten uzak olan Giresun ili Kümbet yaylasından toplanmıştır. Karayosunlarının tür teşhisi, Introduction to Bryology (Schofield, 2001), Die Moos-und Farnpflanzen Europas (Frey ve ark., 1995), The Moss Flora of Britain and Ireland (Smith, 2004) and Flora Dei Muschi D'Italia (Pedrotti, 2001) gibi flora kitaplarından yararlanılarak gerçekleştirildi. Bu altı karayosununun (*Homalothecium sericeum* (Hedw.) B.S.G., *Thuidium tamariscinum* (Hedw.) B.S.G., *Eurhyncnium striatulum* (Spruce) B.S.G., *Eurhyncnium striatum* (Hedw.) Schimp., *Hypnum cupressiforme* Hedw., *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt), Fe absorplama yeteneklerini kıyaslayabilmek için $25 \times 36 \times 55 \text{ cm}^3$ ebatındaki kutulara yerleştirildi. Bu karayosunları; bizim çalışmalarımızda sıklıkla kullandığımız ve arazide de bol bulunan türlerdir. Bu altı tür dört gruba bölündü. Birinci gruba hiç demir çözeltisi verilmedi. İkinci gruba 0.005 % Fe'lik demir çözeltisi, Üçüncü gruba 0.05 % Fe'lik demir çözeltisi ve dördüncü gruba 0.5 % Fe'lik demir çözeltisi verildi. Hazırlanan çözeltiler Atomizer denilen aletle, her seferinde 100 ml olmak üzere, 10 gün boyunca ve her 24 saatte bir tekrarlanarak numunelere püskürtüldü. Üç farklı çözelti aşağıdaki şekilde hazırlandı.

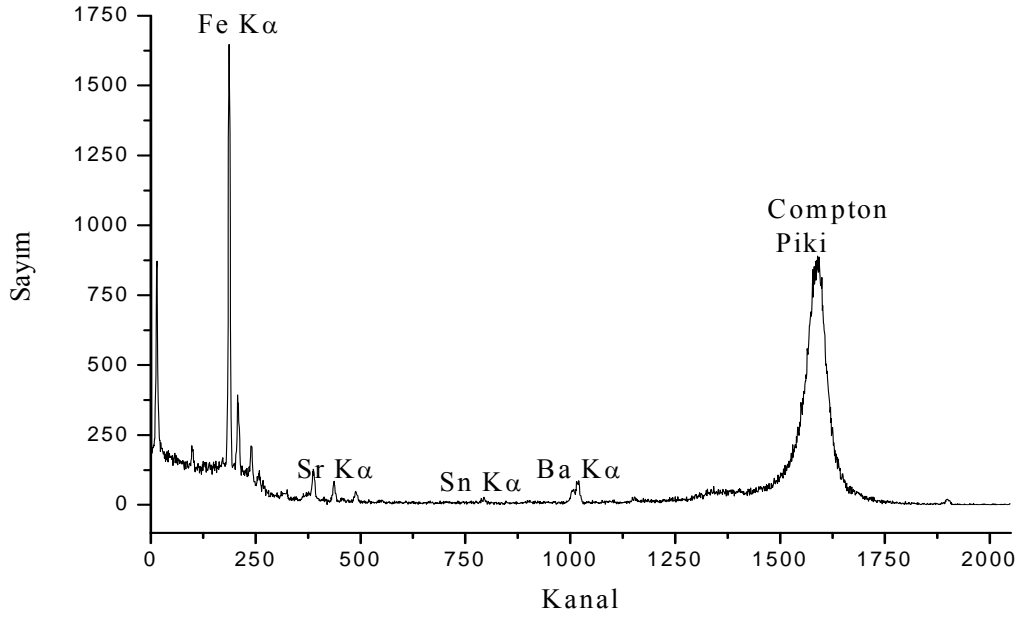
1. 0.5% Fe çözeltisi $\rightarrow 7.85 \text{ g Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 1 \text{ L saf su}$
2. 0.05% Fe çözeltisi $\rightarrow 100 \text{ ml } 0.5\% \text{ Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 1 \text{ L saf su}$
3. 0.005% Fe çözeltisi $\rightarrow 100 \text{ ml } 0.05\% \text{ Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 1 \text{ L saf su}$

Daha sonra numuneler kutulardan alındı ve $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 20 saat İnkubator'de kurutuldu. Kurutulan örnekler Spex değirmeninde öğütüldü. Toz haline getirilen numuneler parçacık büyüklüğü etkisini ihmal etmek için 400 Mesh'lik elekte elendi, $38\mu\text{m}$ çapında parçacıklar oluştu. Toz haline getirilen numuneler 10^{-4} hassasiyete sahip Sartorius Bp 110s terazisi yardımıyla 40 mg

tartıldı ve press yardımıyla basınç uygulanarak 13 mm çapında tabletler oluşturuldu. Oluşturulan tabletler EDXRF (Enerji Ayrımlı X Işını Floresans Spektrometresi)'de sayıma hazır hale getirildi. Tablet haline getirilen numuneler Şekil 1'de gösterilen deney geometrisinde 100 mCi'lik ^{241}Am radyoaktif halka kaynağından çıkan 59,543 keV'lik fotonlar ile bütün numuneler 2000 sn bombardımana tabi tutuldu. Şekil 2'deki gibi demir pikleri elde edildi.



Şekil 1. Deney düzeneğinin geometrisi.



Şekil 2. ^{241}Am Radyoaktif kaynağı tarafından uyarılmış numunenin tipik bir K-X ışını spektrumu.

EDXRF'deki ölçümlerimizde sayma sistemimizden kaynaklanan hatalar %0,5-5 arasındadır. Numune tartımından kaynaklanan hatalar, kaynak şiddeti ve sistem geometrisinden kaynaklanan hatalar %4'tür. Bizim sonuçlarımızdaki toplam hata yaklaşık %8 civarındadır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tablo 1'de karayosunu numunelerinin, bahsedilen grupların her biri için demir absorpsiyon sonuçları verilmiştir. Buna göre; *Thuidium tamariscinum*'da 12.36 kat artış olurken, *Homalothecium sericeum*'da 13.95 kat, *Eurhynchium striatulum*'da 14.07 kat, *Pleurozium schreberi*'de 17.75 kat, *Hypnum cupressiforme*'de 19.92 kat, *Eurhynchium striatum*'da 31.2 kat artış olmuştur. Tablodan da görüldüğü gibi, karayosunlarının absorpsiyon kapasitesi şu şekildedir; *Eurhynchium striatum* > *Hypnum cupressiforme* > *Pleurozium schreberi* > *Eurhynchium striatulum* > *Thuidium tamariscinum* > *Homalothecium sericeum*. Böyle bir çalışma, karayosunlarının Fe absorpsiyonunun doğasını anlamak için gereklidir.

Tablo 1. Karayosunu örneklerinin Fe absorpsiyon kapasitesi sonuçları.

Örnek Adı	0% Fe (mg/g)	0.005% Fe (mg/g)	0.05% Fe (mg/g)	0.5% Fe (mg/g)	Artış Oranı	Yaprak uzunluğu (Yaprağın en uzun kısmı) (mm), (Smith, 2004)	Yaprak genişliği (Yaprağın en geniş kısmı) (mm), (Smith, 2004)
<i>Thuidium tamariscinum</i>	11±0.88	34±2.72	64±5.2	136±10.88	12.36	1.4	1.15
<i>Homalothecium sericeum</i>	24±1.92	61±4.88	136±10.88	335±26.8	13.95	4	1.32
<i>Eurhynchium striatulum</i>	14±1.12	37±2.96	78±6.24	197±15.76	14.07	1.87	0.97
<i>Pleurozium schreberi</i>	12±0.96	38±3.04	84±6.72	213±17.04	17.75	2.6	1.4
<i>Hypnum cupressiforme</i>	28±2.24	58±4.64	227±18.16	558±44.6	19.92	2	0.93
<i>Eurhynchium striatum</i>	15±1.2	46±3.68	134±10.72	468±37.4	31.2	3.25	2.1

Bizim deneylerimizde, karayosunu türleri içinde en yüksek absorpsiyon kapasitesi *Eurhynchium striatum*'da, en düşük absorpsiyon kapasitesi ise *Thuidium tamariscinum*'da belirlenmiştir. Konsantrasyon değişimindeki en önemli faktörlerden birisi, karayosunu türlerinin yaprak yüzeylerinin ölçüsüdür. Tablo 1'e göre; deneyde kullanılan altı tür içinde, en geniş yaprak yüzeyine *Eurhynchium striatum* sahipken, en dar yaprak yüzeyine *Hypnum cupressiforme* sahiptir. Diğer taraftan bu altı tür içinde, en uzun yaprağa *Homalothecium sericeum* sahipken, en kısa yaprağa *Thuidium tamariscinum* sahiptir (Smith, 2004).

Tablo 2'de 2008 yılında bizim ilk yaptığımız çalışma ile şimdiki sonuçların kıyaslaması verilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak, Sarp-Samsun sahil karayolu boyunca karayosunlarındaki muhtemel değişimleri belirledik ve altı karayosununun muhtemel durumlarını tabloda özetledik. Tablo 2'de, bu çalışmada kullanılan bütün türler, eğer *Eurhynchium striatum* olsaydı her bir bölgedeki yeni konsantrasyon değerleri hesaplandı. Eğer *Hypnum cupressiforme* yerine *Eurhynchium striatum* olsaydı, absorpsiyon kapasitesindeki farklılıktan dolayı *Hypnum cupressiforme*'nin konsantrasyon değeri 1.56 kat artmış olacaktı. Eğer *Pleurozium schreberi* yerine *Eurhynchium striatum* olsaydı, *Pleurozium schreberi*'nin konsantrasyon değeri 1.75 kat artmış olacaktı. Benzer şekilde, eğer *Homalothecium sericeum* yerine *Eurhynchium striatum* olsaydı, *Homalothecium sericeum*'un konsantrasyon değeri 2.21 kat artmış olacaktı. Aynı şekilde *Thuidium tamariscinum* 2.23 kat ve *Eurhynchium striatum*'da 2.52 kat artmış olacaktı. Bu çalışmanın sonucu olarak, Tablo 2'deki sonuçlar bu şekilde değişecektir.

Tablo 2. Sarp-Samsun karayolundaki karayosunlarındaki Fe düzeylerindeki değişiklikler Tablo 1'de verilen adsorpsiyon kapasitelerine göre aşağıdaki şekilde değişim gösterir.

Karayosunu türleri	Fe (mg/g)	Eğer bütün örnekler <i>Eurhynchium striatum</i> olsaydı (mg/g)	Muhteme l artışla yeni değer (mg/g)	Eğer bütün örnekler <i>Thuidium tamariscinum</i> olsaydı (mg/g)	Muhtemel azalışla yeni değer (mg/g)
<i>Calliergonella cuspidata</i>	33.5±2.68				
<i>Brachythecium albicans</i>	26.0±2.08				
<i>Plagiothecium succulentum</i>	28.0±2.24				
<i>Homalothecium sericeum</i>	38.9±3.1	2.23 kat artış	86.74	0,88 kat azalış	34.23
<i>Hypnum cupressiforme</i>	34.3±2.74	1.56 kat artış	53.5	0,62 kat azalış	21.26
<i>Pleurozium schreberi.</i>	35.3±2.82	1.75 kat artış	49.77	0,69 kat azalış	24.35
<i>Pleurozium schreberi</i>	47.6±3.8	1.75 kat artış	83.3	0,69 kat azalış	32.84
<i>Scleropodium purum</i>	29.7±2.36				
<i>Homalothecium sericeum</i>	43.2±3.44	2.23 kat artış	96.33	0,88 kat azalış	38.01
<i>Eurhyncnium striatum .</i>	55.3±4.42			0,39 kat azalış	21.56
<i>Leptodictyum riparium</i>	104±8.2				
<i>Eurhyncnium hians</i>	24.5±1.96				
<i>Homalothecium sericeum</i>	13.1±1.04	2,23 kat artış	29.21	0,88 kat azalış	11.52
<i>Eurhyncnium striatum</i>	41.8±3.34			0,39 kat azalış	16.3
<i>Hypnum cupressiforme</i>	42.5±3.4	1.56 kat artış	70.51	0,62 kat azalış	26.35
<i>Eurhyncnium striatum</i>	26.5±2.12			0,39 kat azalış	10.33
<i>Homalothecium sericeum</i>	44.2±3.52	2.23 kat artış	98.56	0,88 kat azalış	38.89
<i>Hypnum resupinatum</i>	10.1±0.8				
<i>Homalothecium sericeum</i>	34.6±2.76	2.23 kat artış	77.15	0,88 kat azalış	30.44
<i>Amblystegium varium</i>	7.8±0.62				
<i>Calliergonella cuspidata</i>	39.2±3.36				
<i>Tortella fragilis</i>	42.2±3.36				
<i>Homalothecium sericeum</i>	37.1±2.96	2.23 kat artış	82.73	0,88 kat azalış	32.64
<i>Eurhyncnium striatum</i>	45.1±3.6			0,39 kat azalış	17.58
<i>Homalothecium sericeum</i>	36.6±2.92	2.23 kat artış	81.61	0,88 kat azalış	32.2
<i>Hypnum cupressiforme</i>	38.4±3.06	1.56 kat artış	59.9	0,62 kat azalış	23.8
<i>Pleurozium schreberi</i>	25.2±2.0	1.75 kat artış	44.1	0,69 kat azalış	17.38

<i>Eurhynchium striatum</i>	72.4±5.6			0,39 kat azalış	28.23
<i>Hypnum cupressiforme</i>	41.6±3.2	1.56 kat artış	64.89	0,62 kat azalış	25.79
<i>Eurhynchium striatum</i>	49±3.92			0,39 kat azalış	19.11
<i>Hypnum cupressiforme</i>	59.9±4.8	1.56 kat artış	93.44	0,62 kat azalış	37.13
<i>Homalothecium sericeum</i>	41.5±3.2	2.23 kat artış	92.54	0,88 kat azalış	36.52
<i>Homalothecium sericeum</i>	72.8±5.8	2.23 kat artış	162.34	0,88 kat azalış	
<i>Brachythecium albicans</i>	35.1±2.8				
<i>Ctenidium molluscum</i>	65±5.2				
<i>Calliergonella cuspidata</i>	23.2±1.84				
<i>Hypnum cupressiforme</i>	6.1±0.48	1.56 kat artış	9.51	0,62 kat azalış	3.78
<i>Rhynchostegium murale</i>	24.9±1.98				
<i>Bryum capillare</i>	8.3±6.64				
<i>Eurhynchium striatum</i>	15.6±1.24			0,39 kat azalış	6.08
<i>Amblystegium varium</i>	7.7±0.6				
<i>Hypnum resupinatum</i>	28.9±2.3				
<i>Brachythecium albicans</i>	46.6±3.72				
<i>Eurhynchium striatum</i>	25.9±2.06			0,39 kat azalış	10.1
<i>Hypnum cupressiforme</i>	45.8±3.66	1.56 kat artış	71.44	0,62 kat azalış	28.39
<i>Rhytidiadelphus squarrosus</i>	47.1±3.76				
<i>Hypnum cupressiforme</i>	37±2.96	1.56 kat artış	57.72	0,62 kat azalış	22.94
<i>Hypnum cupressiforme</i>	35.9±2.86	1.56 kat artış	56.0	0,62 kat azalış	22.25
<i>Thuidium tamariscinum</i>	29±2.32	2.52 kat artış	73.08		
<i>Amblystegium varium</i>	44.4±3.44				
<i>Homalothecium sericeum</i>	38.4±3.06	2.23 kat artış	85.63	0,88 kat azalış	33.79
<i>Eurhynchium striatum</i>	47.9±3.82			0,39 kat azalış	18.68
<i>Scleropodium purum</i>	35.8±2.86				
<i>Plagiothecium succulentum</i>	47.5±3.8				
<i>Leucodon sciuroides</i>	47.5±3.8				
<i>Scleropodium purum</i>	53.8±4.3				
<i>Scleropodium purum</i>	42.0±3.36				
<i>Homalothecium sericeum</i>	49.7±3.96	2.23 kat artış	110.83	0,88 kat azalış	43.73
<i>Ctenidium molluscum</i>	51.6±4.12				
<i>Hypnum cupressiforme</i>	52.6±4.2	1.56 kat artış	82.05	0,62 kat azalış	32.61
<i>Eurhynchium striatulum</i>	23.2±1.84	2.21 kat artış	51.27	0,87 kat azalış	20.18
<i>Ctenidium molluscum</i>	39.5±3.16				
<i>Brachythecium mildeanum</i>	50.3±4.02				

<i>Ctenidium molluscum</i>	40.2±3.2				
<i>Ctenidium molluscum</i>	40.8±3.26				
<i>Homalothecium sericeum</i>	49.8±3.98	2.23 kat artış	11.05	0,88 kat azalış	43.82
<i>Leucodon sciuroides</i>	42.8±3.4				
<i>Brachythecium albicans</i>	46.1±3.68				
<i>Brachythecium mildeanum</i>	62.8±5.02				
<i>Pleurozium schreberi</i>	42.4±3.38	1.75 kat artış	74.2	0,69 kat azalış	29.25
<i>Amblystegium varium</i>	6.9±0.54				
<i>Eurhynchium striatum</i>	53.2±4.2			0,39 kat azalış	20.74
<i>Hypnum cupressiforme</i>	47.3±3.78	1.56 kat artış	73.78	0,62 kat azalış	29.32
<i>Tortella fragilis</i>	53.3±4.26				

Yukarıdaki durumun tersi olarak, bu altı tür içinde en düşük Fe absorpsiyon kapasitesinin *Thuidium tamariscinum* olduğu belirlendi. Eğer *Eurhynchium striatum* yerine *Thuidium tamariscinum* olsaydı, *Eurhynchium striatum*'un konsantrasyon değeri 0.39 kat azalmış olacaktı. Aynı şekilde, *Hypnum cupressiforme*, *Pleurozium schreberi*, *Eurhynchium striatum* ve *Homalothecium sericeum*'da 0.62, 0.69, 0.87 ve 0.88 kat azalmış olacaktı. Tablo 2'de bütün bu değişim oranları verilmiştir.

Maher ve ark., (2008) ve Rauch ve ark., (2001) bizim çalışmamıza paralel olarak yaptıkları çalışmalarda, trafik aktivitesinin yoğun olduğu yerlerde havadaki partiküllerin sayısı ile trafik yoğunluğu arasındaki ilişkiyi göstererek bizim çalışmamızı onayladılar. Havadaki partiküllerin yakalanmasındaki farklılıkların, yaprak yüzeyinin yapısındaki farklılıklar ile ilişkisi vardır (Freer-Smith ve ark., 2004, Kardel ve ark., 2012, Mitchell ve ark., 2010, Weijers ve ark., 2004).

Çevik ve ark., (2010), Türkiye'nin İskenderun körfezindeki demir analizleri için karayosunlarını kullanmışlardır. Zechmeister ve ark., (2005), araç trafiğinden kaynaklanan demir seviyesini belirlemek için karayosunlarını kullanmışlardır. Araç trafiği ile demir konsantrasyonu arasında güçlü bir ilişki vardır, karayolundan uzaklaştıkça demir konsantrasyonunda da azalma görülmüştür (Zechmeister ve ark., 2005).

Bryofitlerden sadece birkaç tür endüstriyel kirliliğe tolerans gösterebilmesine rağmen, genelde bryofitler kirliliğe duyarlı bitkilerdir yani indikator bitkilerdir ve kirli olan bölgelerde genelde az bulunurlar. Epifitik bryofitler özellikle hava kirliliğine karşı duyarlıdırlar. Bryofitler ağır metallerin pasif toplayıcısıdırlar. Karayosunları, ağır metalleri, tohumlu bitkilerden yaklaşık iki kat daha fazla depolayabilirler. Bunun sebebi; Dokularının kuru ağırlığının yüzey alanlarına oranı ile ilişkilidir. Bryofitlerin kimyasal analizleri, bir ekosistemdeki ağır metal konsantrasyonlarını hızlı ve masrafsız bir şekilde incelemek için en uygun yöntemlerden birisidir. (Schofield, 2001).

Sonuç olarak; Altı karayosunu türünün demir absorplama yetenekleri çalışılmıştır ve bunun sonucunda yaprak yüzey alanları ile absorplama yetenekleri arasında ilişki olduğu ortaya konulmuştur. Bu sıralama en çok absorplama yeteneği olandan az olana doğru şu şekilde sıralanmaktadır; *Eurhynchium striatum*, *Hypnum cupressiforme*, *Pleurozium schreberi*, *Eurhynchium striatulum*, *Thuidium tamariscinum* ve *Homalothecium sericeum*. Deneysel sonuçlar gösterdi ki; Karayosunlarının yaprak yüzey alanları ile demir absorplama yetenekleri arasında pozitif bir ilişki vardır. Ayrıca; bu çalışma ile, karayosunlarının ağır metal analizleri çalışmalarında iyi bir indikatör bitki oldukları da tekrar görülmüş oldu. Dünya da 23 000 türü bulunan karayosunlarının, biz sadece altı türünde böyle bir çalışma yaptık, bundan sonra diğer türlerde de böyle çalışmalar yapılması ve demir'den başka ağır metaller için de benzer çalışmalar uygulanmasında çevre kirliliğinin belirlenmesi açısından fayda vardır.

Kaynaklar

- Cevik, U., Koz, B., Makarovska, Y. (2010). Heavy Metal Analysis in Iskenderun Bay in Turkey. *X-Ray Spectrometry*, 39, 3, 202-207.
- Frey, W., Fram, J.P., Fischer, E., Lobin, W. (1995). *Die Moos-und Farnpflanzen Europas*, Stuttgart, Germany.
- Freer-Smith, P.H., El-Khatib, A.A., Taylor, G. (2004). Capture of particulate pollution by trees: a comparison of species typical of semi-arid areas (*Ficus nitida* and *Eucalyptus globulus*) within European and North American species. *Water Air & Soil Pollution*, 155, 173-187.
- Grodzinska, K., Szarek-Lukaszewska, G. (2001). Response of mosses to the heavy metal deposition in Poland-an overview. *Environmental Pollution*, 114, 443-451.
- Harrison, R.M., Smith, D.J.T., Luhana, L. (1996). Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. *Environmental Science and Technology*, 30, 825-832.
- Kardel, F., Wuyts, K., Maher, B.A., Samson, R. (2012). Intra-Urban spatial variation of magnetic particles: Monitoring via leaf saturation isothermal remanent magnetization(SIRM). *Atmospheric Environment*, 55, 111-120.
- Koz, B., Cevik, U., Ozdemir, T., Duran, C., Kaya, S., Gundogdu, A., Celik, N. (2008). Analysis of mosses along Sarp-Samsun highway in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 646-654.
- Kristensson, A., Johansson, C., Westerholm, R., Swietlicki, E., Gidhagen, L., Widequist, U., Vesely, V. (2004). Real-world traffic emission factors of gases and particles measured in a road tunnel in Stockholm, Sweden. *Atmospheric Environment*, 38(7), 657-673,
- Lee, C.S.L., Li, X., Zhang, G., Peng, X., Li, Z. (2005). Biomonitoring of trace metals in the atmosphere using moss (*Hypnum plumaeforme*) in the Nanling Mountains and the Pearl River Delta, Southern China. *Atmospheric Environment*, 39, 397-407.
- Maher, B.A., Moore, C., Matzka, J. (2008). Spatial variation in vehicle-derived metal pollution identified by magnetic and elemental analysis of roadside tree leaves. *Atmospheric Environment*, 42, 364-373.
- Mitchell, R., Maher, B.A., Kinnersley, R. (2010). Rates of particulate pollution deposition onto leaf surfaces: temporal and inter-species magnetic analyses. *Environmental Pollution*, 158, 1472-1478.
- Pedrotti, C.C. (2001). *Flora Dei Muschi D'Italia*, Roma, Italia.
- Rauch, S., Lu, M., Morrison, G.M. (2001). Heterogeneity of platinum group metals in airborne particles. *Environmental Science and Technology*, 35, 595-599.
- Schofield, W.B. (2001). *Introduction to Bryology*. The Blackburn Press, Cardwell, New Jersey: U.S.A., pp. 263-267.
- Smith, A.J.E. (2004). *The Moss Flora of Britain and Ireland*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K., pp. 748, 816, 846, 849, 902, 924.

- Uyar, G., Ören, M., İnce, M. (2007). Atmospheric Heavy Metal Deposition in Düzce Province by Using Mosses as Biomonitors. *Fresenius Environmental Bulletin*, 16, 145-153.
- Weijers, E.P., Khlystov, A.Y., Kos, G.P.A., Erisman, J.W. (2004). Variability of particulate matter concentrations along roads and motorways determined by a moving measurement unit. *Atmospheric Environment*, 38, 2993-3002.
- Wolterbeek, B. (2002). Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives. *Environmental Pollution*, 120(1), 11-21.
- Zechmeister, H.G., Hohenwallner, D., Riss, A., Hanus-İllnar, A. (2005). Estimation of element deposition derived from road sources by using mosses. *Environmental Pollution*, 138, 238-249.