



Bitlis Eren Üniversitesi
Fen Bilimleri Dergisi

Bitlis Eren University
Journal of Science

ISSN : 2147-3129
e-ISSN : 2147-3188

Cilt / Volume: 8

Sayı / Number: 2

Yıl / Year: 2019

Yazışma Adresi

Bitlis Eren Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
13000, Merkez, Bitlis/TÜRKİYE
Tel: 0 (434) 2220071

fbe@beu.edu.tr
<http://dergipark.gov.tr/bitlisfen>

Yayın Kurulu / Editorial Board

Sahibi / Owner	Prof. Dr. Erdal Necip YARDIM
Sorumlu Müdür / Director	Doç. Dr. Fatih Ahmet ÇELİK
Baş Editör / Editor in Chief	Doç. Dr. Fatih Ahmet ÇELİK
Yardımcı Editörler / Associate Editors	Doç. Dr. Yunus Levent EKİNCİ Dr. Öğr. Üyesi Kubilay TOYRAN
Dizgi / Typographic	Dr. Öğr. Üyesi Kubilay TOYRAN Bilgisayar İşletmeni Ahmet UĞUR

Danışma Kurulu / Advisory Board

Prof. Dr. Atilla ARSLAN	Selçuk Üniversitesi
Prof. Dr. Nurtaç ÖZ	Sakarya Üniversitesi
Prof. Dr. Saim ÖZDEMİR	Sakarya Üniversitesi
Prof. Dr. Soner ÖZGEN	Fırat Üniversitesi
Prof. Dr. Hasan SEVGİLİ	Ordu Üniversitesi
Prof. Dr. Mahmut BÖYÜKATA	Kırıkkale Üniversitesi
Prof. Dr. Esvet AKBAŞ	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Prof. Dr. Mikail ET	Fırat Üniversitesi
Prof. Dr. Özdemir ADIZEL	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Bayram GÜNDÜZ	Muş Alparslan Üniversitesi
Doç. Dr. Orhan Taner CAN	Bursa Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Sait İZGİ	Siirt Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Serhat Berat EFE	Bandırma Onyediy Eylül Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Murat ÇELTEK	Trakya Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Tarkan YORULMAZ	Çankırı Karatekin Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Cem KOŞAR	Gaziantep Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Can BALCI	Batman Üniversitesi

Hakem Kurulu / Reviewer Board

Prof. Dr. Cafer SAKA	Siirt Üniversitesi
Prof. Dr. Figen MERT	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Prof. Dr. Hasan TÜRKEZ	Erzurum Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Mehmet KAYA	Bandırma Onyedli Eylül Üniversitesi
Prof. Dr. Hüseyin Metin ERTUNÇ	Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Mehmet ZOR	Dokuz Eylül Üniversitesi
Prof. Dr. Murat BAYDOĞAN	İstanbul Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Murat UTKUCU	Sakarya Üniversitesi
Prof. Dr. Mustafa Nuri DOLMAZ	Süleyman Demiral Üniversitesi
Prof. Dr. Mustafa ÖZYÜREK	İstanbul Üniversitesi
Prof. Dr. Sefa KAZANÇ	Fırat Üniversitesi
Prof. Dr. Seyfettin ÇAKMAK	Süleyman Demiral Üniversitesi
Doç. Dr. Ahmet Regaib OĞUZ	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Ayşe Dilek ATASOY	Harran Üniversitesi
Doç. Dr. Ayşe Dilek ÖZŞAHİN KİREÇCİ	Bitlis Eren Üniversitesi
Doç. Dr. Bayram GÜNDÜZ	Muş Alparslan Üniversitesi
Doç. Dr. Cevat Bora DERİN	İstanbul Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Ercan İZGİ	Yıldız Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Erdal BAŞ	Fırat Üniversitesi
Doç. Dr. Hülya DEMİRÖREN	Fırat Üniversitesi
Doç. Dr. Mucip GENİŞEL	Ağrı İbrahim Çeçen Üniversitesi
Doç. Dr. Muhammed Fatih TALU	İnönü Üniversitesi
Doç. Dr. Muhittin DOĞAN	Gaziantep Üniversitesi
Doç. Dr. Mustafa Emre KANSU	Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Doç. Dr. Mustafa GENÇOĞLU	İstanbul Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Orhan Taner CAN	Bursa Teknik Üniversitesi
Doç. Dr. Süleyman EDİZ	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Tanfer TANRIVERDİ	Harran Üniversitesi
Doç. Dr. Turgay ÇAKMAK	İstanbul Medeniyet Üniversitesi
Doç. Dr. Yılmaz DURĞUN	Çukurova Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Abdulrezzak BAKIŞ	Bitlis Eren Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Behzat BALCI	Çukurova Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ceyhan KAYIHAN	Başkent Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Esra TAŞTAN ÖZKAN	Bitlis Eren Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Fethi İŞSEVER	Bingöl Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Gonca KESER	Adıyaman Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Gonca ÖZMEN KOCA	Fırat Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Hakan ALLI	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Hatice KUŞAK SAMANCI	Bitlis Eren Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Kubilay KARACİF	Hitit Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Emin ÖNCÜ	Dicle Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet ÜSTÜNDAĞ	Bingöl Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Mesut BEKİROĞULLARI	Siirt Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Bora AKIN	Çankırı Karatekin Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Murat ÇELTEK	Trakya Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Musa KILIÇ	Batman Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa NALBANTOĞLU	Kilis 7 Aralık Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Nihat AKGÜNEŞ	Necmettin Erbakan Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Oğuz Ayhan KİREÇCİ	Bitlis Eren Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Orhan BAYTAR	Siirt Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Sertaç GÜNGÖR	Selçuk Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Sinan AKTAŞ	Selçuk Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Sinan Mehmet TURP	Bitlis Eren Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Tekin YEKEN	Kocaeli Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Tuba BAYRAM	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Tuncay DEMİRER	Manisa Celâl Bayar Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Uğur ALBAYRAK	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ulaş MATİK	Karabük Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Yusuf TEMEL	Bingöl Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Zafer CÖMERT	Samsun Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Züleyha DEĞİRMENÇİ	Gaziantep Üniversitesi
Dr. Deniz KORKMAZ	Fırat Üniversitesi
Dr. Gülistan AKKAYA SELÇİN	Bitlis Eren Üniversitesi
Dr. Sinem TARSUSLU	Mersin Üniversitesi
Öğr. Gör. Recep YETİŞ	Bitlis Eren Üniversitesi

Dergi Hakkında / About Journal

Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, mühendislik ve temel bilimler alanlarındaki gelişmeleri ve yenilikleri takip etmek, meslek kuruluşlarının, araştırmacıların ve bireylerin ulusal ve uluslararası gelişimlerine katkıda bulunmak ve bu alanlarda elektronik bir kaynak oluşturmak amacıyla yayımlanmaktadır. Derginin yazım dili Türkçe veya İngilizcedir. Fen Bilimleri Dergisi, Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü yayını olup, 2012 yılından bu yana ücretsiz ve açık erişimli olarak yayın hayatına devam etmektedir. Mühendislik ve temel bilimlerin bilgi tabanına ve teknolojik gelişmelere ışık tutması amacıyla bu alanlarda yapılmış deneysel ve teorik ilerlemeleri konu alan özgün araştırma makalelerine, derlemelere ve teknik notlara yer verilmektedir. Dergiye gönderilen çalışmaların benzerlik oranı %15'i geçmemelidir. Yazım kurallarına uymayan makaleler, hakemlere gönderilmeden önce düzeltilmek üzere yazara geri gönderilir. Bu nedenle, derginin yazım kuralları dikkate alınmalıdır. Ayrıca, editörlerden yazarlara iletilen düzeltmelere veya taleplere 15 gün içerisinde cevap verilmediği takdirde ilgili makaleler reddedilir. Makaleler şekiller ve tablolar dâhil 20 sayfayı geçmemelidir. Dergiye yayın için gönderilen makaleler en az iki hakem tarafından değerlendirilir. Yazarlardan hakem önerisi talep edilmemektedir. Makalelerin dergide yayımlanabilmesi için hakemler tarafından olumlu görüş bildirilmesi gerekmektedir. Dergi Editör Kurulu, hakem raporlarını (iki hakemin değerlendirmeleri geldikten sonra) dikkate alarak makalelerin yayımlanmak üzere kabul edilip edilmemesine karar verir. Fen Bilimleri Dergisi, yılda iki defa (Haziran, Aralık) yayımlanmaktadır. **Dergimiz Tübitak-Ulakbim Mühendislik ve Temel Bilimler Veri Tabanı Dergi Listesinde taranmaktadır.**

Araştırma Makaleleri (Temel Bilimler) / Research Articles (Basic Science)		
1.	Zernek Barajı Çevresi (Gürpınar-Van/Türkiye)'nin Florası <i>The Flora of Zernek Dam Surrounding (Gürpınar-Van/Turkey)</i> İ. Demir, L. Behçet	336-360
2.	m. Dereceden Cebir Üzerine Bir Not <i>A Note on Algebra of Degree m</i> A. Akpınar, F. Özen Erdoğan	361-375
3.	Mısır (<i>Zea mays</i> L.) Fidelerinde Kadmiyum Toksisitesi ile Nitrik Oksit Arasındaki Biyokimyasal İlişkiler <i>Investigation of The Relationship Between Cadmium's Toxicity and Nitric Oxide in Corn (<i>Zea mays</i> L.) Plants</i> S S. Çanakcı Güleğül, D. Deveci, F. Karabulut	376-386
4.	Macrofungal Biodiversity of Pazar (Tokat) District <i>Pazar (Tokat) İlçesi Makromantar Biyoçeşitliliği</i> M.S. Yıldız, İ. Türkekul, H. Işık	387-395
5.	Mısır Fidelerinin Büyüme ve Gelişmesi Üzerine Progesteron ve Mifepristonun Etkilerinin Kıyaslamalı Olarak Değerlendirilmesi <i>Comparative Evaluation of the Effect of Progesterone and Mifepristone on Growth and Development of Maize Seedlings</i> H. Türk	396-405
6.	<i>Mentha longifolia</i> (L.) Hudson subsp. <i>typhoides</i> (Briq.) Harley var. <i>typhoides</i>'in Hidroksil Radikali ve Hipokloröz Asit Süpürme Aktiviteleri <i>Hydroxyl Radical and Hypochlorous Acid Scavenging Activity of Mentha longifolia (L.) Hudson subsp. typhoides (Briq.) Harley var. typhoides</i> M. Bayramoğlu Akkoyun, F. Candan	406-412
7.	Moleküler Dinamik Benzetim Yöntemi ile Isıtma İşlemi Sırasında Platin Metalinin Yapısal Gelişimi ve Erime Noktası Üzerine Atomlar-arası Potansiyel Etkisinin Araştırılması <i>Investigation of the Effect of Interatomic Potential on the Structural Development and Melting Point of Platinum Metal During the Heating Process by Molecular Dynamic Simulation Method</i> M. Celtek, U. Domekeli, S. Sengul	413-427
8.	Ag Katkılı NaPO₃ Camları: Sentez ve Karakterizasyon <i>Ag-doped NaPO₃ Glasses: Synthesis and Characterization</i> T. Ateş, S. Keser, Ö. Kaygılı	428-434
9.	Bazı önemli tıbbi bitkilerin antioksidan ve antikanser etkilerinin araştırılması <i>The investigation of antioxidant and anticancer effects of some importance medical plants</i> R. Top, Y. Erden, S. Tekin	435-442
10.	New Results on the Exponential Stability of Class Neural Networks with Time-Varying Lags <i>Zaman Değişken Gecikmelerle Sınıfsal Sinir Ağlarının Üstel Kararlılığı Üzerine Yeni Sonuçlar</i> Y. Altun	443-450
11.	Approximate Solutions of Singularly Perturbed Nonlinear Ill-posed and Sixth-order Boussinesq Equations with Hybrid Method <i>Hibrit Metot ile Singüler Pertürbe Nonlinear Ill-posed ve Altıncı Mertebe Boussinesq Denklemlerinin Yaklaşık Çözümleri</i> D. Arslan	451-458

12. **Arabidopsis thaliana ile Pseudomonas putida Arasındaki Etkileşimin in vitro Koşullarda Belirlenmesi** 459-465
Determination of Interaction between Arabidopsis thaliana and Pseudomonas putida Under in vitro Conditions
Ö. Akkaya
13. **Çoklu Doğrusal Regresyon Kullanılarak Monokarboksilik Asitlerin Bazı Termodinamik Özelliklerin Belirlenmesi** 466-471
Determination of Some Thermodynamic Properties of Monocarboxylic Acids using Multiple Linear Regression
Ö. Çolakoğlu Havare
14. **3-Boyutlu Minkowski Uzayında İnvolut-Evolüt Eğrilerinin T^*B^* ve N^*B^* -Smarandache Eğrileri** 472-483
 *T^*B^* and N^*B^* -Smarandache Curves of Involute-Evolute Curves in Minkowski 3-space*
Ö. Boyacıoğlu Kalkan, D. Zeybek
15. **Early Bronze Age Plain Simple Wares (Tripod Vessels) of Tilbeshar (Turkey): Archaeometric Characterization** 484-495
Tilbaşar Erken Tunç Çağı Yalın Basit Üç Ayaklı Kapları: Arkeometrik Karakterizasyon
H. Şenol, Ü. Açikel

Araştırma Makaleleri (Mühendislik) / Research Articles (Engineering)

16. **0-12 Yaş Grubu İçin Giysi Koleksiyonu Hazırlama ve Ürün Maliyetlendirme Aşamalarının İncelenmesi** 496-505
A Research about the Preparation and Costing Processes of 0-12 Age Garment Collection
A. Çetmeli, O. Pamuk
17. **Mikro Kirlenici Naproksenin Atık Sulardan *Spirulina platensis* ile Modifiye Edilmiş Kitosan-Polivinilalkol Biyokompozitleri ile Adsorpsiyonu** 506-520
Micro Pollutant Naproxen Adsorption from Waste Water using Modified Chitosan-Poly (vinyl alcohol) with Spirulina platensis
D. Saloglu
18. **Yüksek Sıcaklık Hacim Yanma Sentezi ile Üretilen Fe_3Al Malzemede Presleme Basıncının ve Isıtma Hızının Gözeneklilik ve Mikro Sertlik Üzerine Etkisinin Araştırılması** 521-532
Investigation of the Effect of Pressing Pressure and Heating Rate on Porosity and Microhardness of Fe_3Al Material Produced by High Temperature Volume Combustion Synthesis
N. Öztürk Körpe, B.C. Yücel, N. Koç
19. **Çoklu Hedeflerin Çoklu Robotlara Paylaştırılması İçin Bir Yük Dengeleme Sistemi** 533-548
A Load Balancing System for Sharing Multiple Targets to Multiple Robots
E. Dönmez, A. F. Kocamaz
20. **Perlit ve Pomzadan Üretilen Filtrelerin İş Partikülleri Üzerine Etkisinin Deneysel Araştırılması** 549-560
Experimental Investigation of the Effect of Filters Produced from Perlite and Pumice on Soot Particles
H. Turhan, E. Yüksel
21. **Elazığ Keban Baraj Gölü Pertek Bölgesi Su Kalitesinin Bazı Parametrelerle Belirlenmesi** 561-568
Determination of the Water Quality with some Parameters in Elazığ Keban Dam Lake Pertek Region
M. Topal
22. **Çerçeve Türü Betonarme Binaların Periyod Hesaplarının Farklı Ampirik Bağıntılara Göre İrdelenmesi** 569-581
Investigation of Periods of Frame Type Reinforced Concrete Buildings According to Different Empirical Approach
C. Aksoylu, M.H. Arslan
23. **Adli Bilişim Alanında Ağ Analizi** 582-594
Network Analysis in Digital Forensics
N.S. Atalay, Ş. Doğan, E. Akbal, T. Tuncer

- 24 **Katı Atıklar için Optimum Güzergâh Tespiti ve Alansal Dağılım Haritalarının CBS Ortamında Oluşturulması: Suruç (Şanlıurfa) Örneği** 595-603
Determination of the Optimum Routes and Performing of the Spatial Distribution Maps for Solid Waste Using GIS: A case of study from Suruç (Şanlıurfa)
M.E. Çakır, A. Demir Yetiş, M.İ. Yeşilnacar, M. Ulukavak
- 25 **Atıktan Türetilmiş Yakıtın Demineralizasyonu** 604-616
Demineralization of Refuse-Derived Fuel
S.B. Kabakcı, G. Genç Çelikçi
- 26 **Some Remarks on Positive Real Functions and Their Circuit Applications** 617-627
Pozitif Reel Fonksiyonlar ve Devre Uygulamaları Üzerine Bazı Sonuçlar
B.N. Örnek, T. Düzenli
- 27 **Static Analysis of Orthotropic Euler-Bernoulli and Timoshenko Beams With Respect to Various Parameters** 628-641
Çeşitli Parametrelere Göre Ortotrop Euler-Bernoulli ve Timoshenko Kirişlerinin Statik Analizi
M.H. Saraçoğlu, G. Güçlü, F. Uslu
- 28 **Gaziantep-Kahramanmaraş Bölgesinde Meydana Gelen Deprem ve Taş Ocağı Patlatmalarının Zaman ve Frekans Ortamı Yöntemleri ile Sınıflandırılması** 642-651
Classification of Quarry Blasts and Tectonic Events with Time and Frequency Domain Methods in Gaziantep-Kahramanmaraş Region, Turkey
E. Yavuz, F. Sertçelik, H. Livaoğlu, T.S. Irmak
- 29 **Böbrek-İlhamlı Algoritma ile Ayarlanan PID Kontrolör Kullanarak DC Motor Hız Kontrolü** 652-663
Speed Control of DC Motor Using PID Controller Tuned via Kidney-inspired Algorithm
B. Hekimoğlu
- 30 **Büyük Ölçekli Elektrik Kesintilerinin İncelenmesi** 664-676
Investigation of Large Scale Power Blackouts
Ö. Tuttokmağ, A. Kaygusuz
- 31 **Dondurularak ve Püskürterek Kurutulmuş Süt Tozlarının Bazı Mikrobiyolojik ve Fizikokimyasal Özelliklerinin Karşılaştırılması** 677-687
Comparison Some Microbiological and Physicochemical Properties of Freeze Dried and Spray Dried Milk Powder
S. Yerlikaya, H. Şen Arslan
- 32 **Doğu Anadolu Bölgesi'nde Thornthwaite tipi aylık su bilançosu analizi** 688-705
An analysis of Thornthwaite type monthly water balance in Eastern Anatolia Region
E. Topçu

Derleme Makaleleri / Review Articles (Basic Science)

33. **Güncel Gelişmeler Işığında Kütleçekimsel Alan Denklemlerinin Gözden Geçirilmesi** 706-712
A Review of Gravitational Field Equations in Consideration of the New Developments
Ş. Baturay, F. Binbay
34. **Platin ve Bakır Temelli N-Heterosiklik Karben (NHC) Komplekslerinin Antikanser Özellikleri ve Etki Mekanizmaları** 713-724
Platinum and Copper Based N-Heterocyclic Carbene (NHC) Complexes as Anticancer Properties and Mechanisms of Effect
A. Aktaş

Derleme Makaleleri / Review Articles (Engineering)

35. **Buğdayın Biyoetanol Üretimindeki Önemi** 725-730
The Importance of Wheat in Bioethanol Production
Z. Ö. Özdemir, Z. Kayı

Araştırma Makalesi / Research Article

Zernek Barajı Çevresi (Gürpınar-Van/Türkiye)'nin Florası

İbrahim Demir^{1*}, Lütfi BEHÇET²

¹Bitlis Eren Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Bitlis

²Bingöl Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Bingöl
(ORCID: 0000-0003-1533-556) (ORCID: 0000-0001-8334-7816)

Öz

Yapılan çalışmada; Zernek Barajı Çevresi'nin (Gürpınar - Van) Florası araştırılmıştır. 2007-2009 yılları arasında arazi çalışmaları yapıldı ve 1856 bitki örneği toplanmıştır. Yapılan teşhis sonucunda; 60 familya'ya ait 723 tür ve türaltı takson tespit edildi. 723 taksonun 2'si *Pteridophyta*, 721'ü *Spermatophyta*'ya aittir. *Spermatophyta* üyelerinden 1'i *Gymnospermae* ve 720'si *Angiospermae* alt divisiosuna dâhildir. *Angiospermae*'lerin 632'si *Dicotyledoneae* ve 91'i *Monocotyledoneae* sınıfında yer almaktadır. *Astragalus guzelsuensis* F. Ghahrem. – Nejad, L. Behçet & İ. Demir taksonu araştırma alanımızdan tarafımızdan toplanıp, bilim dünyasına kazandırılmıştır. Tip toplamadan bilinen ve Van'ın Çaldıran ilçesinin kuzey doğusunda toplanıp 1987 yılında yeni bir tür olarak dünyaya tanıtılan *Clinopodium caroli-henricanum* (Kit Tan & Sorger) Govaerts taksonu, ikinci defa alanımızdan tespit edilmiştir. Tespit edilen taksonlardan 12 tanesi B9 karesinde ilk defa kaydedilmiştir. Alandan toplam 60 endemik takson tespit edilmiştir. Endemizm oranı ise % 8.26'dır. Endemik ve nadir olan taksonların tehlike kategorilerine dağılımları şu şekildedir: 2 takson kritik "CR", 3 takson tehlikede "EN", 17 takson zarar görebilir "VU", 16 takson tehdit altına girebilir "NT", 34 takson az endişe verici "LC" ve 1 takson veri yetersiz "DD" şeklindedir.

Anahtar kelimeler: Zernek Barajı, Flora, Gürpınar, Van, Türkiye.

The Flora of Zernek Dam Surrounding (Gürpınar-Van/Turkey)

Abstract

This research covers the flora of Zernek Dam Surrounding (Gürpınar - Van). Work done; Flora of Zernek Dam Environment (Gürpınar - Van) has been researched. Between 2007-2009, a field survey was conducted and 1856 plant samples were collected. As a result of the the taxonomical investigation; 723taxon belonging to 57 families were determined. 723 taxa have been collected from the area. 2 species of the total 723 taxa are belonging to *Pteridophyta* and 721 taxa are belonging to *Spermatophyta* division. *Gymnospermae* and *Angiospermae* subdivisions have 1 and 720 taxa respectively. In *Angiospermae*, *Dicotyledoneae* and *Monocotyledoneae* include 632 and 91 taxa respectively. *Astragalus guzelsuensis* F. Ghahrem. – Nejad, L. Behçet & İ. Demir was collected in our study region and described as new species. *Clinopodium caroli-henricanum* (Kit Tan & Sorger) Govaerts taxa known only from type locality collected from N.E of Van – Çaldıran and described (in 1987) to the world from this region. Collected second time from this study. Out of these taxa, 12 of them are new for the B9 grid square. A total of 60 (8.26%) endemic species have been determined from the area. The distribution of the endemic and rare taxa according to the red data is as follows: 2 taxa in critically "CR", 3 taxa in endangered "EN", 17 taxa in vulnerable "VU", 16 taxa in near threatened "NT", 34 taxa in least concern "LC" and 1 taxa in data deficient "DD".

Keywords: Zernek Dam, Flora, Gürpınar, Van, Turkey.

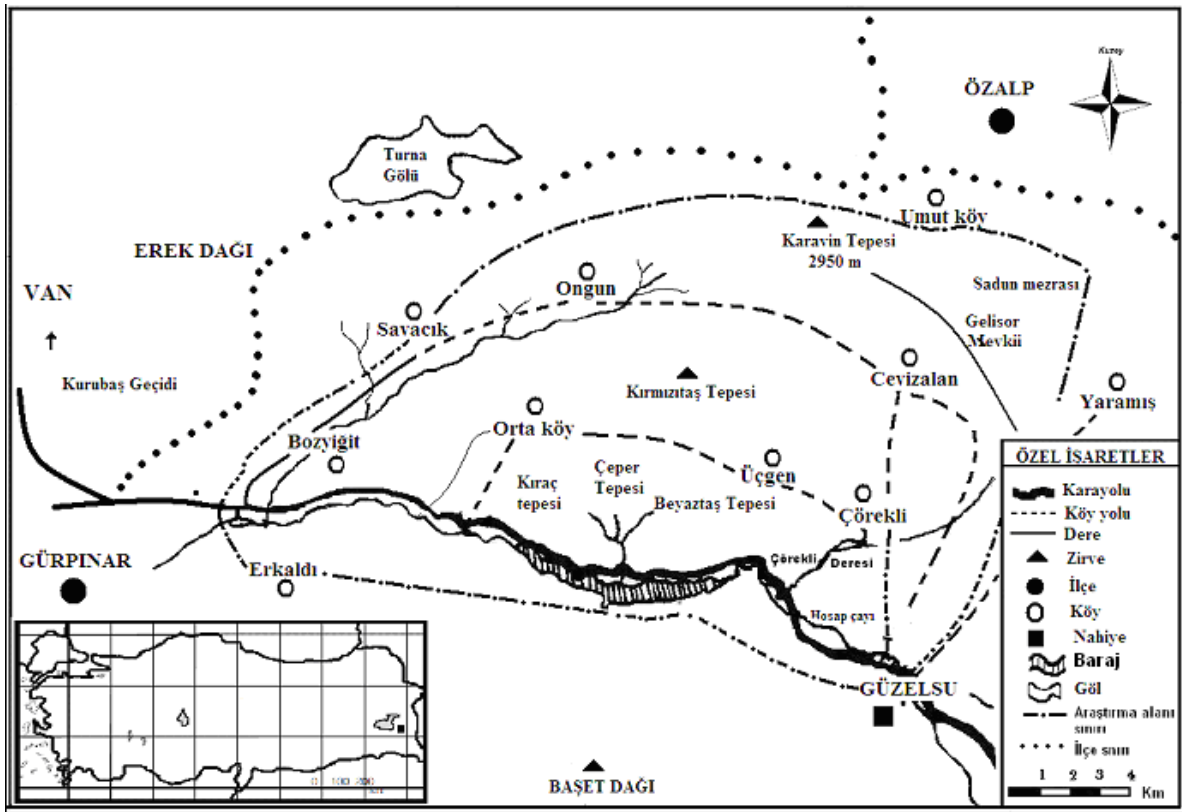
*Sorumlu yazar: hosap65@gmail.com

Geliş Tarihi: 25.05.2018, Kabul Tarihi: 13.03.2019

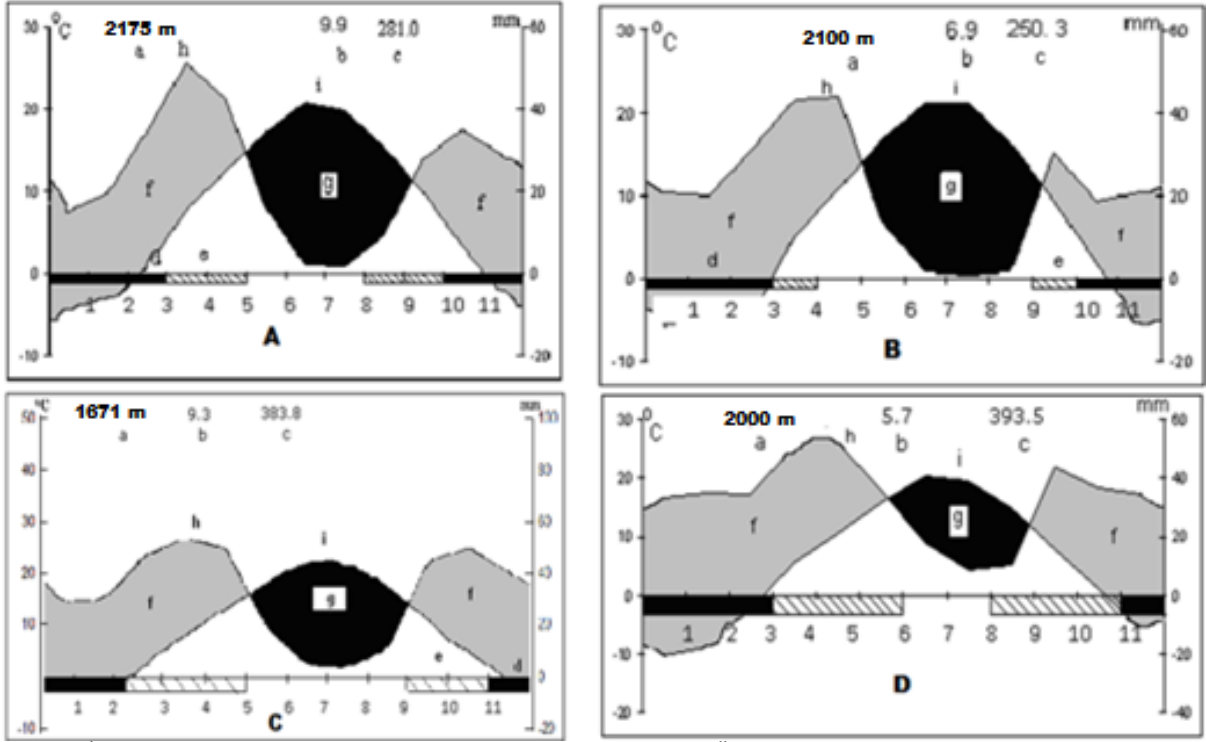
1. Giriş

Yapılan bu çalışma ile Doğu Anadolu Bölgesi'nde yer alan Van ilinin, Gürpınar ilçesi sınırları içerisinde bulunan, Zerne Barajı Çevresi'nin Florası'nı araştırmak amaçlanmıştır. Bir ülkenin flora zenginliği, o ülkede yetişen türlerin sayısının fazlalığı ile ilgilidir. Ülkemiz, sahip olduğu bitki türleri açısından dünyada zengin ülkeler arasında yer almaktadır. Bu durum; Türkiye'nin değişik iklim çeşitlerine sahip olması, jeolojik yapısı, coğrafik durumu ve üç farklı fitocoğrafik bölgenin kesişim yeri olmasından kaynaklanmaktadır. Türkiye'nin sahip olduğu takson sayısı, yaklaşık olarak tüm Avrupa ülkelerinin sahip olduğu takson sayısına yakındır [1].

Doğu Anadolu Bölgesinde yer alan araştırma alanı, Van ilinin güneydoğusunda bulunan, Gürpınar ilçesi sınırları içerisinde yer almaktadır (Şekil 1). Bir bölgenin iklimi, coğrafik ve biyolojik bir çevre içinde yapılmış olan meteorolojik rasatlar yorumlanarak belirlenir. Araştırma alanımızın iklimi Van, Gürpınar, Güzelsu, Özalp istasyonlarından alınan meteorolojik veriler dikkate alınmıştır. Başbakanlık Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü'nün verileri kullanılmıştır [2]. Araştırma alanı çevresindeki meteoroloji istasyonlarının Gaussen metoduna göre [3], yağış-sıcaklık diyagramları grafik üzerinde gösterilmiştir (Şekil 2).



Şekil 1. Araştırma sahasının coğrafi haritası.



Şekil 2. İklim diyagramları (A: Gürpınar, B: Güzelsu, C: Van, D: Özalp) **a:** yükseklik **b:** yıllık ortalama sıcaklık (°C), **c:** yıllık ortalama yağış (mm), **d:** Mutlak donlu aylar, **e:** Muhtemel donlu aylar, **f:** Yağışlı devre, **g:** Kurak devre, **h:** Yağış eğrisi, **i:** Sıcaklık eğrisi

2. Materyal ve Metot

Araştırmanın materyalini, 2007 – 2009 yılları arasında toplanan bitki örnekleri meydana getirmektedir. Üç yıllık (2007–2009) sürede belirli periyotlar ile araştırma alanına gidilerek bitki örnekleri alınmıştır. Toplanan bu örneklerin lokalite bilgileri yazılarak numaralandırılmış ve herbaryum tekniğine göre pres edilerek kurutulmuştur. Teşhis için temel kaynak olarak Türkiye Florası [4,5]’ndan yararlanılmıştır. Bunun yanı sıra; Flora Iran Floraları [6,7], Avrupa Florası[8], Irak Florası [9], Filistin Florası[10], Rusya Florası [11] kitapların yanısıra Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler) [12] adlı eserden de faydalanılmıştır. Ayrıca teşhis edilen örnekler VANF herbaryumu örnekleri ile karşılaştırılmıştır.

Her bir taksonun yazarı; Author of Plant Names isimli eserden kontrol edilerek yazılmıştır [13]. Araştırma Alanındaki Bitki Toplama İstasyonları’nda verilen lokalite bilgilerinde, araştırma alanı B9 karesinde yer aldığı için ayrıca Van ve Gürpınar yazılmamıştır. Verilen foristik listede sıra ile şu bilgiler yer almaktadır; takson ismi, lokalite numarası, endemiklik durumu, fitocoğrafik bilgileri, Raunkiaer [14]’e göre hayat formu (Fanerofit= Fa., Kamefit= Ka., Hemikriptofit= Hk., Kriptofit= Kr. ve Terofit= T.) yazılmıştır. Ayrıca endemik ve ender bitkilerin tehlike kategorileri, Türkiye Bitkileri Kırmızı Kitabı [15] kitabına göre yazılmıştır. B9 karesi için yeni kayıt olan taksonların başına (▲) işareti konularak belirtilmiştir.

Türkiye Bitkileri Kırmızı Kitabı’na göre taksonların tehlike kategorileri için; “CR”, tehlikede “EN”, zarar görebilir “VU”, tehdit altına girebilir “NT”, az endişe verici “LC” veri yetersiz “DD” şeklinde vermiş. Familya sıralaması Türkiye Florası’na göre sıralanmış, fakat familya içerisindeki taksonlar alfabetik sıralamaya göre düzenlenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Araştırma Alanındaki Bitki Toplama İstasyonları

Zernek Barajı ile Hacıköy arası, step, 01 iv 2007, 38° 21'319" N 043° 37'477" E, 2001 m.

Zernek Barajı’nın kuzey batısı, nemli alanlar, 23 iv 2007, 38° 21'520" N 043° 41'477" E, 1950 m.

Zernek Barajı ile Üçgen Köyü arası, nemli alanlar, 12 v 2007, 38° 21'538" N 043° 41'107" E, 2070 m.

- Zernek Barajı ile Üçgen köyü arası, hareketli yamaçlar, 12 v 2007, 38° 21'538" N 043° 41'107" E, 2070 m.
- Zernek Barajı kuzeyi, step, 12 v 2007, 38° 21'538" N 043° 41'321" E, 2250 m.
- Zernek Barajı kuzeyi, kayalık yamaç, 12 v 2007, 38° 21'538" N 043° 41'321" E, 2250 m.
- Zernek Barajı'nın kuzeyi, step, 28 v 2007, 38° 20'794" N 043° 21'371" E, 1950 m.
- Zernek Barajı'nın kıyısı, step, 28 v 2007, 38° 20'715" N 043° 41'626" E, 1920 m.
- Zernek Barajı'nın kuzey yamaçları, kayalık yamaçlar, 28 v 2007, 38° 21'617" N 043° 39'340" E, 1900 - 2000 m.
- Zernek Barajı'nın kuzey yamaçları, eğimli yamaçlar, 28 v 2007, 38° 21'617" N 043° 39'340" E, 1900 - 2000 m.
- Zernek Barajı ile Üçgen köyü arası, dere kenarı, 10 vi 2007, 38° 21'230" N 043° 40'001" E, 1700 - 1900 m.
- Zernek Barajı ile Üçgen köyü arası, taşlı yamaçlar, 10 vi 2007, 38° 21'230" N 043° 40'001" E, 1700 - 1900 m.
- Zernek Barajı ile Üçgen köyü arası, dere kenarı, 10 vi 2007, 38° 21'230" N 043° 40'001" E, 1700-1900 m.
- Zernek Barajı ile Üçgen köyü arası, dere kenarı, 10 vi 2007, 38° 21'230" N 043° 40'001" E, 1700-1900 m.
- Zernek Barajı'nın kuzey yamaçları, step, 30 vi 2007, 38° 21'047" N 043° 44'402" E, 1700 m.
- Zernek Barajı'nın kuzey yamaçları, step, 30 vi 2007, 38° 21'047" N 043° 44'402" E, 1700 m.
- Zernek Barajı İle Hoşap arası, kayalık-taşlı yamaçlar, 30 vi 2007, 38° 20'819" N 043° 45'040" E, 1850 m.
- Zernek Barajı ile Hoşap arası, çayırılık alan, 30 vi 2007, 38° 20'819" N 043° 45'040" E, 1850 m.
- Zernek Barajı İle Hoşap arası, step, 30 vi 2007, 38° 20' 819" N 043° 45' 040" E, 1850 m.
- Zernek Barajı ile Hoşap arası, step, 30 vi 2007, 38° 20'819" N 043° 45'040" E, 1850 m.
- Zernek Barajı ile Hoşap arası, kayalık - taşlık alanlar 26 vii 2007, 38° 20'819" N 043° 45'040" E, 1850m.
- Zernek Barajı İle Çörekli köyü arası, kayalık - taşlık alanlar, 26 vii 2007, 38° 21'421" N 043° 45'119" E, 1980 m.
- Zernek Barajı ile Çörekli köyü arası, step, 26 vii 2007, 38° 21'421" N 043° 45'119" E, 1980 m.
- Zernek Barajı İle Çörekli köyü arası, taşlı yamaçlar, 26 vii 2007, 38° 21'421" N 043° 45'119" E, 1980 m.
- Zernek Barajı'nın kıyısı, kumluk alan, 08 ix 2007, 38° 21'047" N 043° 44'402" E, 1700-1800 m
- Savacık köyünün çevresi, taşlı yamaç - step, 17 v 2008, 38° 24'009" N 43° 36'044" E, 2030 m.
- Savacık köyünün çevresi, taşlı yamaç, 17 v 2008, 38° 24'009" N 43° 36'044" E, 2030 m.
- Savacık ile Ongun köyleri arası, step, 17 v 2008, 38° 25'039" N 43° 39'055" E, 2200 m.
- Savacık ile Ongun köyleri arası, yol kenarı, 17 v 2008, 38° 36'001" N 43° 40'054" E, 2295 m.
- Savacık ile Ongun köyleri arası, dere kenarı, su içi, 17 v 2008, 38° 36'001" N 43° 40'054" E, 2295 m.
- Ongun Köyüne 3 km. kala, taşlı yamaçlar, 17 v 2008, 38° 25'030" N 43° 41'004" E, 2265 m.
- Ongun köyünün doğusu, step, 17 v 2008, 38° 26'17" N 43° 43'054" E, 2500 m.
- Ongun köyünün doğusu, step, 17 v 2008, 38° 26'17" N 43° 43'054" E, 2500 m.
- Zernek Barajı ile Hoşap arası, çayırılık, 07 vi 2008, 38° 20'819" N 043° 45'040" E, 1830 m.
- Zernek Barajı kıyısı, kumluk alanlar, 07 vi 2008, 38° 21'047" N 043° 44'402" E, 1750 m.
- Zernek Barajı'nın kıyısı, kumluk alan, 07 vi 2008, 38° 21'047" N 043° 44'402" E, 1750 m.
- Zernek Barajı ile Hoşap arası, kayalık, 11 vi 2008, 38° 20'819" N 043° 45'040" E, 1890 m.
- Cevizalan ile Umut köyleri arası, Karavin tepesi mevki, çayırılık alan, buğday tarlası kenarı, 21 vi 2008, 38° 27'916" N 043° 48'490" E, 2500 m.
- Cevizalan ile Umut köyleri arası, Karavin Tepesi mevki, kayalık yamaçlar, 21 vi 2008 38° 27'916" N 043° 48'490" E, 2700 – 2950 m.
- Cevizalan ile Umut köyleri arası, Karavin tepesi mevki, tarla kenarı, su içi, 21 vi 2008, 38° 27'916" N 043° 48'490" E, 2500 m.
- Cevizalan köyünün kuzeydoğusu, Gelisor mevki, step – kayalık yamaçlar, 21 vi 2008, 38° 26'337" N 043° 48'336" E, 2200 - 2300 m.
- Çörekli Köyü, Kırağı mezrası, çayırılık - dere kenarı, 22 vi 2008, 38° 21'245" N 043° 48'134" E, 2000 m.
- Üçgen köyünün kuzeybatısı, step, 22 vi 2008, 38° 23'848" N 043° 44'121" E, 2500 m.
- Üçgen ile Çörekli köyleri arası, dere kenarındaki kumluk alanlar, 22 vi 2008, 38° 21'691" N 043° 46'175" E, 2000 - 2100 m.
- Üçgen köyü, bahçe içi, 22 vi 2008, 38° 22'954" N 043° 44'743" E, 2100 m.

- Üçgen köyünün kuzeybatısı, step, 22 vi 2008, 38° 23'848" N 043° 44'121" E, 2350 m.
Yaramış Köyü, Sadun mezrası, Daht dağı çevresi, step, 25 vii 2008, 38° 25'580" N 043° 50'297" E, 2500-2550 m.
Cevizalan köyü ile Karavin tepesi arası, dere kenarı, 25 vii 2008, 38° 27'112" N 043° 47'056" E, 2435 m.
Cevizalan köyü ile Karavin tepesi arası, dere kenarı - çayırılık, 25 vii 2008, 38° 27'112" N 043° 47'056" E, 2435 m.
Karavin tepesi mevki, step, 25 vii 2008, 38° 27'369" N 043° 46'218" E, 2564 m.
Cevizalan köyünün kuzeyi, Karavin tepesi mevki, dere kenarı, 25 vii 2008, 38° 27'483" N 043° 46'240" E, 2500 m.
Erkaldı köyünün kuzeyi, dere kenarı, 18 viii 2008, 38° 21'433" N 043° 32'480" E, 1750 - 1800 m.
Bozyiğit köyünün kuzey yamaçları, eğimli yamaçlar, 18 viii 2008, 38° 21'433" N 043° 32'480" E, 1750 - 1850 m.
Bozyiğit köyünün kuzey yamaçları, eğimli yamaçlar, 18 viii 2008, 38° 25'035" N 43° 35'016" E, 2300 - 2400 m.
Erkaldı köyünün kuzeyi, dere kenarı, 18 viii 2008 38° 21'433" N 043° 32'480" E, 1750 - 1800 m.
Cevizalan köyünün kuzeydoğusu, Gelisor mevki, dere kenarı, 20 viii 2008 38° 26'673" N 043° 48'285" E, 2325 m.
Cevizalan köyü, bahçe içi, 20 viii 2008 38° 24'056" N 043° 48'062" E, 2180 m.
Cevizalan köyünün çevresi, dere kenarı, 03 v 2008, 38° 24'056" N 043° 48'062" E, 2280 m.
Cevizalan Köyü ile Karavin tepesi arası, step, 20 viii 2008 38° 28'056" N 043° 47'600" E, 2560 m.
Cevizalan köyü ile Karavin tepesi arası, dere kenarı, 20 viii 2008, 38° 27'112" N 043° 48'670" E, 2300 m.
Zernek Barajı'nın kuzey yamaçları, yol kenarı, 08 ix 2007, 38° 21'047" N 043° 44'402" E, 1700 - 1800 m.
Üçgen Köyünün çevresi, step, nemli yamaçlar, 26 iv 2008, 38° 22'043" N 043° 44'073" E, 2164m.
Üçgen Köyünün çevresi, su içi, sulak alanlar, 26 iv 2008, 38° 22'043" N 043° 44'073" E, 2164m.
Üçgen Köyünün kuzeybatısı, Kırmızıtaş mevki, kayalık, 26 iv 2008, 38° 22'043" N 043° 44'073" E, 2164m.
Cevizalan Köyü ile Gelisor mevki arası, çayırılık, 03 v 2008, 38° 25'737" N 043° 48'251" E, 2260 m.
Gelisor mevki arası, step, 03 v 2008, 38° 25'737" N 043° 48'251" E, 2300 m.
Cevizalan köyünün kuzeydoğusu, Gelisor mevki, dere kenarındaki çakıllı alanlar, 03 v 2008, 38° 26'530" N 043° 48'373" E, 2260 m.
Cevizalan köyünün kuzeydoğusu, Gelisor mevki, step, 03 v 2008, 38° 25'737" N 043° 48'251" E, 2260 m.
Cevizalan köyünün kuzeydoğusu, Gelisor mevki, kayalık yamaç, 03 v 2008, 38° 25'757" N 043° 48'251" E, 2400 m.
Cevizalan köyü ile Sadun mezrası arası, çayırılık - nemli yamaçlar, 03 v 2008, 38° 26'340" N 043° 48'306" E, 2280 m.
Savacık köyünün çevresi, dere kenarı, taşlık yamaçlar, 17 v 2008, 38° 24'009" N 43° 36'044" E, 2030 m.

3.2. Floristik Liste

EQUISETACEAE

Equisetum arvense L., [32], Kr.

Equisetum ramosissimum Desf. [41], Kr.

EPHEDRACEAE

Ephedra major Host., [32], Ka.

RANUNCULACEAE

Adonis aestivalis L. subsp. *aestivalis*, [8], T.

Adonis aestivalis L. subsp. *parviflora* (Fisch ex DC.) Busch., [40], T.

Ceratocephalus falcatus (L.) Pers., [1], T.

Ceratocephalus testiculatus (Crantz) Roth, [31], T.

Clematis orientalis L., [65], Hk.

Consolida scleroclada (Boiss.) Schröd. var. *rigida* (Freyn & Sint.) P. H. Davis, [26], T.

Delphinium albiflorum DC., [62], Hk.
Delphinium cyphoplectrum Boiss. var. *pallidiflorum* (Freyn.) P.H. Davis, [53], Hk.
Delphinium cyphoplectrum Boiss. var. *vanense* (Rech. f.) P.H. Davis, [50], Hk.
Delphinium orientalis (Gay.) Schröd., [55], T.
Nigella segetalis M. Bieb., [46], K, T.
Ranunculus arvensis L., [14], T.
Ranunculus cuneatus Boiss., 8, Hk.
Ranunculus illyricus L. subsp. *illyricus* [4], Hk.
Ranunculus kochii Ledeb., [1], Ir.- Tur. Elm., Kr.
Ranunculus kotschyi Boiss., [40], Hk.
Ranunculus oxyspermus Willd., [8], Kr.
Ranunculus polyrhizos Steph. ex Willd., 40, Hk.
Ranunculus trichophyllus Chaix, [51], Hk.
Thalictrum isopyroides C. A. Mey., [13], Hk.
Thalictrum minus L. var. *majus* (Crantz) Crép., [18], Kr.
Thalictrum minus L. var. *microphyllum* Boiss., [29], Kr.
Thalictrum simplex L., [62], Kr.

PAPAVERACEAE

Corydalis oppositifolia DC. subsp. *oppositifolia*, [28], Kr.
Fumaria asepalata Boiss., [40], T.
Fumaria macrocarpa Boiss ex Hausskn., [40], T.
Glacium grandiflorum Boiss. & A. Huet var. *grandiflorum*, [14], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Glacium haussknechtii Bornm & Fedde, [24], “LC” Ir.- Tur. Elm., Hk.
Hypecoum pendulum L., [14], T.
Papaver fugax Poir. var. *fugax*, [13], Hk.
Papaver fugax Poir. var. *platydiscus* Cullen, [20], Ir.- Tur. Elm. Hk. END.- “LC”
Papaver macrostomum Boiss. & A. Huet ex Boiss., [47], Ir.- Tur. Elm., T.
Papaver orientale L. var. *orientale*, [51], Hk.
Papaver persicum Lindl. subsp. *fulvum* Kit – Tan & Sorger, [50], Hk.
Roemeria hybrida (L.) DC. subsp. *hybrida*, [14], T.

BRASSICACEAE (CRUCIFERAE)

Aethionema arabicum (L.) Andr. ex DC., [61], T.
 ▲ *Aethionema eunomioides* (Boiss.) Bornm., [14], Hk. END, “LC”
Aethionema grandiflorum Boiss. & Hohen., [14], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Aethionema membranaceum DC., [14], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Aethionema speciosum Boiss. & Huet subsp. *speciosum*, [39], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Aethionema trinervium (DC.) Boiss., [14], Hk.
Alyssum dasycarpum Stephen ex Willd. subsp. *dasycarpum*, [19], T.
Alyssum desertorum Stapf var. *desertorum*, [40], T.
Alyssum heterotrichum Boiss., [55], T.
Alyssum linifolium Stephan ex Willd. var. *linifolium*, [37], T.
Alyssum meniocoides Boiss., [60], Ir.- Tur. Elm., T.
Alyssum minus (L.) Rothm. var. *micranthum* (C.A. Mey.) T.R. Dudley, [2], T.
Alyssum minus (L.) Rothm. var. *minus*, [33], T.
Alyssum pateri Nyár subsp. *pateri*, [50], Ir.-Tur. Elm., Hk. END. - “LC”
Alyssum murale Waldst. & Kit. subsp. *murale*, [59], T.
Alyssum szowitsianum Fisch. & C. A. Mey., [10], T.
Alyssum xanthocarpum Boiss., [39], T.
Anchonium elichrysifolium (DC.) Boiss. subsp. *villosum* Cullen & Coode, [50], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. -“VU”
Arabidopsis pumila (Stephan) Busch, [3], T.
Arabis montbretiana Boiss., [2], Ir.-Tur. Elm. T.
Arabis caucasica Willd. subsp. *caucasica*, [13], Hk.
Barbarea brachycarpa Boiss subsp. *robusta* (Coode & Cullen) Parolly & Eren [41], Hk. END. - “LC”
Barbarea plantaginea DC., [46], Hk.

- Barbarea vulgaris* R. Br., [51], Hk.
Boreava orientalis Jaub. & Spach, [14], T.
Brassica elongata Ehrh., [16], Hk.
Camelina laxa C. A. Mey., [8], T.
Camelina rumelica Velen., [53], T.
Capsella bursa-pastoris (L.) Medik., [14], T.
Cardamine uliginosa M. Bieb., [51], Hk.
Cardaria draba (L.) Desv. subsp. *chalepensis* (L.) O.E. Schulz, [19], Hk.
Chorispora tenella (Pall.) DC., [3], T.
Clypeola jonthlaspi L., [16], T.
Conringia orientalis (L.) Andr., [49], T.
Conringia perfoliata (C.A. Mey.) N. Busch, [49], T.
Conringia persica Boiss., [9], T.
Crambe orientalis L. var. *orientalis*, [19], Ir. -Tur. Elm. Hk.
Descurania sophia (L.) Webb ex Prantl, [32], T.
Draba bruniifolia Steven subsp. *bruniifolia*, [16], Hk.
Draba nemorosa L., [4], T.
Drabopsis verna K. Koch[2], Ir.- Tur. Elm., T.
Eruca sativa R.R. Mill., [18], T.
Erysimum crassipes Fisch. & C.A. Mey., [50], Hk.
Erysimum cuspidatum (M. Bieb.) DC., [59], Hk.
Erysimum gelidum Bunge, [50], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Erysimum hakkiaricum Cullen, [50], Hk.,
Erysimum leptocarpum Gay., [54], Hk. END. - “EN”
Erysimum leptophyllum (M.Bieb.) Andr., [24], Hk.
Erysimum leucanthemum (Steph.) B.Fedtsch, [57], Hk.
Erysimum smyrnaeum Boiss. & Balansa, [16], Hk.
Euclidium syriacum (L.) R. Br., [14], T.
Euclidium tenuissimum (Pall.) B. Fedtsch, [14], T.
Fibigia suffruticosa (Vent.) Sweet, [10], Hk.
Golbachia laevigata (M. Bieb.) DC., [66], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Hesperis persica Boiss., [12], T. Ir.- Tur. Elm.? Hk.
Isatis aucheri Boiss., 50, Ir.-Tur. Elm., Hk. END. - “LC”
Isatis buschiana Schischkin, [15], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Isatis tinctoria L. subsp. *tomentella* (Boiss.) P.H. Davis, [12], Hk.
Isatis undulata Aucher ex Boiss., [14], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - “EN”
Lepidium latifolium L., [14], Hk.
Lepidium vesicarium L., [20], T., Ir.- Tur. Elm. T.
Lepidium perfoliatum L., [2], T.
Malcolmia africana (L.) R. Br., [47], T.
▲ *Mathiola odoratissima* (Pall.) R. Br., [12], Hk.“DD”
Peltaria planisiliqua (Boiss.) Busch, [6], Ir.- Tur. Elm. T.
Raphanus raphanistrum L., [68], T.
Sameraria armena (L.) Desv., [14], Ir.- Tur. Elm. Hk.
Sinapis arvensis L., [63], T.
Sisymbrium loeselii L., [37], T.
Sterigmostemum incanum M.Bieb., [52], Hk.
Sterigmostemum sulphureum (Banks & Solander) Bornm. subsp. *glandulosum* Hub.-Mor. & Resse, [14], Ir.-Tur. Elm. Hk. END. - “VU”
Thlaspi arvense L., [14], T.
Thlaspi ceratocarpon Murray, [14], Hk.
Thlaspi kotschyanum Boiss. & Hohen., [14], T.
Thlaspi kurdicum Hedge, [14], Ir.- Tur. Elm. Ka.
Thlaspi oxyceras (Boiss.) Hedge, [14], Hk.
Thlaspi perfoliatum L., [14], T.

Torulularia torulosa (Desf.) Schulz, [2], T.

CLEOMACEAE

Cleome ornithopodioides L., [20], T.

RESEDACEAE

Reseda lutea L. var. *lutea*, [58], Hk.

VIOLACEAE

Viola modesta Fenzl, [42], T.

Viola occulta Lehm., [14], T.

POLYGALACEAE

Polygala anatolica Boiss. & Heldr., [49], Hk.

CARYOPHYLLACEAE

Acanthium acerosum Sosn., [22], Ir. - Tur. Elm., Ka.

Acanthium microcephalum Boiss [63], Ir.- Tur. Elm., Ka.

Acanthium mucronatum C. A. Mey., [24], Ir.- Tur. Elm., Ka.

Arenaria blepharophylla Boiss. var. *blepharophylla*, [39], Hk.

Arenaria cucubaloides Smith, [50], Ir-Tur. Elm. Hk.

Arenaria gypsophiloides L. Mant. var. *glabra* Fenzl, [45], Ir. - Tur. Elm. Hk.

Arenaria gypsophiloides L. Mant. var. *gypsophiloides*, [18], Ir. - Tur. Elm. Hk.

Arenaria lychnidea M. Bieb., [45], Hk.

Bufoia tenuifolia L., [24], Hk.

Cerastium dichotomum L. subsp. *dichotomum*, [10], T.

Cerastium dichotomum L. subsp. *inflatum* (Link) Cullen, [39], T.

Cerastium glomeratum Thuill., [62], T.

Dianthus calocephalus Boiss., [60], Hk.

Dianthus crinitus Sm. var. *crinitus*, [24], Hk.

Dianthus floribundus Boiss., [59], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Dianthus libanotis Lab., [60], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Dianthus tabrisianus Bien. ex Boiss., [44], Ir. - Tur. Elm., Hk.

Dianthus zederbaueri Vierh., [71], Ir.-Tur. Elm., Hk. END. - "NT"

Gysophila bitlisensis Barkoudah, [20], Ir.-Tur. Elm., T. END. - "NT"

Gysophila elegans M. Bieb., [62], Ir.-Tur. Elm., T.

Gysophila pilosa Hudson., [55], Ir.- Tur. Elm., T.

Gysophila ruscifolia Boiss., [60], Ir.-Tur. Elm., Hk.

Holosteum umbellatum L. var. *glutinosum* (M. Bieb.) Gay, [37], T.

Holosteum umbellatum L. var. *umbellatum*, [42], T.

Minuartia anatolica (Boiss.) Woronow var. *anatolica*, [24], END. - "LC", Hk.

Minuartia anatolica (Boiss.) Woronow var. *polymorpha* McNeill., [60], Hk.

Minuartia corymbulosa (Boiss. & Bal.) McNeill var. *corymbulosa*, [50], Ir.- Tur. Elm. Hk. END. -"NT"

Minuartia glandulosa (Boiss. & Huet) Bornm., [14], Ir. – Tur. Elm. Hk. END. -"LC"

Minuartia hamata (Hauskn.) Mattf., [55], T.

Minuartia meyeri (Boiss.) Bornm., [55], Ir - Tur. Elm., T.

▲ *Minuartia mesogitana* (Boiss.) Hand. - Mazz. subsp. *kotschyana* (Boiss.) McNeill., [45], T.

Minuartia umbellulifera (Boiss.) McNeill subsp. *kurdica* McNeill, [52], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - "NT"

Minuartia verna (L.) Hiern., [36], Hk.

Petrorhagia alpina (Hablitz) P.W. Ball & Heywood subsp. *alpina*, [56], T.

Saponaria orientalis L., [55], T.

Silene alba (R.R.Mill.) Krause subsp. *ericalycina* (Boiss.) Walters, [71], Hk.

Silene araratica Schischk. subsp. *araratica*, [16], Ir.-Tur. Elm., Hk. END. – "NT"

Silene arguta Fenzl, [51], Ir. - Tur. Elm. Hk.

Silene chlorifolia Sm., [52], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Silene compacta Fisch., [62], Hk.

Silene dianthoides Pers., [50], Ir. - Tur. Elm., Hk.

Silene lucida Chowdh. subsp. *lucida*, [50], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - "LC"

Silene marschallii C. A. Mey., [24], Ir. - Tur. Elm., Hk.

Silene montbretiana Boiss., [49], Ir. - Tur. Elm. Hk.

Silene multifida (Adams) Rohrb., [54], Hk.

Silene rhynchocarpa Boiss., [7], Hk.

Silene spergulifolia (Desf.) M. Bieb., [49], Ir.- Tur. Elm., Hk

Silene viscosa (L.) Pers., [52], Hk.

Vaccaria pyramidata Medik. var. *grandiflora* (Fisch. ex DC.) Cullen, [19], T.

ILLECEBRACEAE

Paronchia kurdica Boiss. subsp. *kurdica* var. *kurdica*, [19], Hk.

POLYGONACEAE

Atraphaxis billardieri Jaub. & Spach. var. *billardieri*, [17], Ir.- Tur. Elm., Ka.

Atraphaxis spinosa L., [13], Ka

Polygonum arenastrum Bor., [24], T.

Polygonum bellardii All., [16], T.

Polygonum cognatum Meisn., [52], Hk.

Polygonum pulchellum Loisel., [24], T.

Rheum ribes L., [9], Ir.- Tur. Elm., Kr.

Rumex caucasicus Rech., [62], Eux. (mt.) Elm., Hk.

Rumex crispus L., [63], Hk.

Rumex patientia L., [63], Hk.

Rumex scutatus L., [9], Hk.

CHENOPODIACEAE

▲ *Atriplex hortensis* L., [68], Hk.

Atriplex olivieri Moq., [67], Ir.- Tur. Elm., T.

Beta macrorhiza Stev., [47], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Ceratocarpus arenarius L., [16], T.

Chenopodium album L. subsp. *album* var. *album*, [68], T.

Chenopodium album L. subsp. *album* var. *microphyllum* (Boenn.) Aellen, [49], T.

Chenopodium botrys L., [24], T.

Chenopodium foliosum (Moench) Asch., [58], T.

Krascheninniko ceratoides (L.) Güldenst., [25], Ka.

Noana mucronata (Forssk.) Asch. & Schweinf. subsp. *mucronata*, [22], Hk.

AMARANTHACEAE

Amaranthus chlorostachys Willd., [26], T.

TAMARICACEAE

Tamarix smyrnensis Bunge, [16], Fa.

Myricaria germanica (L.) Desv., [11], Fa.

HYPERICACEAE (GUTTIFERAE)

Hypericum helianthemoides (Spach) Boiss., [42], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Hypericum lydiium Boiss., [16], Hk.

Hypericum perforatum L., [17], Medit. Elm., Hk.

Hypericum scabrum L., [58], Ir.- Tur. Elm., Hk.

MALVACEAE

▲ *Alcea digitata* (Boiss.) Alef, [64], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Alcea dissecta (Barker) Zohary, [63], Hk.

▲ *Alcea excubita* Ijijn, [61], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Alcea pallida Waldst. & Kit., [26], Hk.

Malva neglecta Wallr., [58], Hk.

LINACEAE

Linum austriacum L. subsp. *austriacum*, [52], Hk.

Linum densiflorum P. H. Davis, [50], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Linum meletonis Hand.-Mazz., [49], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Linum mucronatum Bertol. subsp. *armenum* (Bordz.) P. H. Davis, [46], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Linum obtusatum (Boiss.) Stapf, [10], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - "LC"

BIEBERSTEINIACEAE

Biebersteinia multifida DC., [5], Ir.- Tur. Elm., Kr. "VU".

GERANIACEAE

- Erodium absinthoides* Willd. subsp. *armenum* (Trautv.) P. H. Davis, [16], Hk.
Erodium cicutarium (L.) L'Hérit. subsp. *cutarium*, [13], Hk.
Geranium collinum Stephen ex Willd., [59], Hk.
Geranium stepporum P. H. Davis, [39], Ir.- Tur. Elm., Kr.
Geranium tuberosum L. subsp. *tuberosum*, [47], Kr.

ZYGOPHYLLACEAE

- Tribulus terrestris* L., [25], Hk.
Peganum harmala L., [16], Hk.

RHAMNACEAE

- Rhamnus pallasii* Fisch. & C. A. Mey., [20], Fa.

FABACEAE (LEGUMINOSAE)

- Astracantha amblolepis* (Fisch.) Podlech [16], Ir.- Tur. Elm., Ka.
Astracantha caspica (M.Bieb.) Podlech, [19], Ir.- Tur. Elm., Ka.
Astracantha eriocephala (Willd.) Podlech, [50], Ir.- Tur. Elm., Ka.
Astracantha gummifera (Labill.) Podlech, [22], Ir.- Tur. Elm., Ka.
Astracantha microcephala (Willd.) Podlech, [22], Ir.- Tur. Elm., Ka.
Astracantha pennatula (Huber-Mor. & Chamberlain) Podl. [24], Ir.- Tur. Elm., Ka. END. - "NT"
Astragalus aduncus Willd., [52], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus alopecurus Pall., [10], Hk.
Astragalus alyssoides Lam., [57], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus angustiflorus K. Koch subsp. *angustiflorus*, [2], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus armeniacus Boiss., [13], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus barbatus Lam., [42], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus bicolor Lam., [14], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus campylosema Boiss. subsp. *nigripilis* Hub. – Mor. & Chamb., [50], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - "LC",
Astragalus cancellatus Bunge, [47], Hk. "VU"
Astragalus caraganae Fisch. & C. A. Mey., [9], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus cinereus Willd., [12], Ir.-Tur. Elm., Hk. END. "LC"
Astragalus eriocarpus DC., [42], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus eriopodus Boiss. [12], Ir.- Tur. Elm., Hk. "VU"
Astragalus fragrans Willd., [39], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus gjuanaicus Grossh., [57], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus globosus Vahl., [52], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - "LC"
Astragalus guzelsuensis F. Ghahrem. – Nejad, L. Behçet & İ. Demir, [4], (Çiçek dönemi) Holotip, [6], (Meyve dönemi) Paratip. Hk. END. - "CR"
Astragalus humilis M. Bieb., [28], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus hyalolepis Bunge, [39], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus incertus Ledeb., [52], Hk.
Astragalus lagopodioides Vahl., [10], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus latifolius Lam., [19], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus lineatus subsp. *longidens* (Freyn) Ponert, [50], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus lycius Boiss., [37], Hk. END. - "NT"
Astragalus macrocephalus Willd. subsp. *finitimus* (Bunge) Chamb., [14], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus macrostachys DC., [14], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus nitens Boiss. & Heldr., [43], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus odoratus Lam., [45], Hk.
Astragalus onobrychis L., [13], Hk.
Astragalus ornithopodioides Lam., [20], Hk.
Astragalus persicus DC. Fisch. & C. A. Mey., [52], Ir.- Tur. Elm., Ka.
Astragalus pinetorum subsp. *pinetorum* Boiss., [28], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus psoraloides subsp. *canescens* (DC.) Ponert [42], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus robustus Bunge, [14], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus stevenianus DC. var. *stevenianus*, [47], Hk.

- Astragalus tauricolus* Boiss., [50], END. -“LC”, Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus trifoliatrum Hub. – Mor. & Matthews, [14], Ir.- Tur. Elm., Ka.
Astragalus xerophilus Ledeb., [52], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Astragalus xylobasis Freyn & Bornm. var. *angustus* (Freyn. & Sint.) Freyn & Bornm., [47], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Coronilla orientalis R.R. Mill. var. *orientalis*, [49], Hk.
Hedysarum vanense Hedge & Hub. – Mor., [14], Hk. END. - “VU”
Hedysarum varium Willd., [8], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Lathyrus incurvus (Roth.) Willd., [18], Hk.
Lathyrus pratensis L., [18], Eu. -Sib. Elm., Hk.
Lotus corniculatus L. var. *corniculatus*, [18], Hk.
Lotus corniculatus L. var. *tenuifolius* L., [67], Hk.
Medicago lupulina L., [71], Hk.
Medicago medicaginoidea (Retz.) E.Small, [10], Hk.
Medicago monantha (C.A.Mey.) Trautv., [38], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Medicago sativa L. subsp. *coerulea* (Less. ex Ledeb.) Schmah., [51], Hk.
Medicago sativa L. subsp. *sativa*, [22], Hk.
Melilotus alba Desr., [10], Hk.
Melilotus officinalis (L.) Desr., [10], Hk.
Onobrychis atropatana Boiss., [15], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Onobrychis cornuta (L.) Desv., [3], Ir.- Tur. Elm., Ka.
Onobrychis hajastana Grossh., [20], Ir.- Tur. Elm.?, Hk.
Onobrychis radiata (Desf.) M. Bieb., [20], Hk.
Onobrychis stenostachya Freyn subsp. *sosnowskyi* (Grossh.) Hedge, [49], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - “VU”
Ononis spinosa L. subsp. *leiosperma* (Boiss.) Širj., [58], Hk.
Oxytropis aucheri Boiss., [16], “VU”, Ir.- Tur. Elm., Hk.
Oxytropis lupinoides Grossh., [44], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Tragacantha adunciformis (Boiss.) Kuntze [51], Hk.
Tragacantha cadmica (Boiss.) Kuntze [44], Hk. END. - “LC”
Trifolium ambiguum M. Bieb., [13], Hk.
Trifolium montanum L. subsp. *humboldtianum* (A. Br.& Aschers) Hossain, [45], Hk.
Trifolium pratense L. var. *pratense*, [45], Hk.
Trifolium trichocephalum M. Bieb., [49], Hk.
Trigonella monantha C.A. Mey. subsp. *noeana* (Boiss.) Hub.-Mor., [13], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Vicia alpestris Steven subsp. *hypoleuca* (Boiss.) P. H. Davis, [61] Ir.- Tur. Elm., Hk.], END. - “LC”
Vicia canescens Lab. subsp. *gregaria* (Boiss. & Heldr.) P. H. Davis, [51], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Vicia cracca L. subsp. *cracca*, [64], Eu. -Sib. Elm., Hk.
- ROSACEAE**
- Alchemilla compactilis* Juz., [71], Hk.
Alchemilla persica Rothm., [59], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Alchemilla pseudocartalinica Juz., 51, Hk.
Cotoneaster nummularia Fisch. & C. A. Mey., [52], Fa.
Filipendula ulmaria (L.) Maxim, [62], Eu. -Sib. Elm., Kr.
Geum rivale L., [49], Kr.
Malus sylvestris R.R. Mill. subsp. *orientalis* (Uglitzk.) Browicz var. *orientalis*, [10], Fa.
Potentilla anatolica Peşmen, [17], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. LC”
Potentilla bifurca L., [14], Hk.
Potentilla reptans L., [11], Hk.
Potentilla supina L., [22], Hk.
Rosa canina L., [41], Fa.
Rosa dumalis Bechst. var. *boissieri* Crépin, [53], Fa.
Rosa foetida J. Herrm., [56], Ir.- Tur. Elm., Fa.
Rosa iberica Stev., [50], Fa.
Sanguisorba minor Scop. subsp. *muricata* (Spach) Briq., [20], Hk.

Sanguisorba officinalis L., [62], Hk.

ONAGRACEAE

Epilobium confusum Hausskn. [71], Ir.- Tur. Elm., Kr.

Epilobium frigidum Hausskn. [49], Hk.

Epilobium montanum L., [69], Eu.-Sib. Elm., Kr.

CRASSULACEAE

Rosularia radiceflora Boriss. subsp. *radiceflora*, [12], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Rosularia sempervivum (M. Bieb.) A. Berger subsp. *kurdica* Eggli, [52], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Sedum album L., [17], Hk.

Sedum hispanicum L. var. *hispanicum*, [17], T.

Sedum hispanicum L. var. *semiglabrum* Fröder, [48], T.

Sedum pallidum M. Bieb. var. *pallidum*, [50], T.

PARNASSIACEAE

Parnassia palustris L., [62], Hk.

APIACEAE (UMBELLIFERAE)

Antriscus nemorosa (M. Bieb.) Spreng., [51], Hk.

Astrodaucus orientalis (L.) Drude, [19], Ir.- Tur. Elm.?, T.

Bupleurum croceum Fenzl., [19], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Bupleurum falcatum L. subsp. *cernuum* (Ten.) Arc., [24], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Carum carvi L., [53], Kr.

Chaerophyllum crinitum Boiss. [62], Ir.- Tur. Elm., Kr.

▲ *Cymbocarpum wiedemanii* Boiss., [50], Hk. END. - "NT"

Daucus carota L., [66], Kr.

Echinophora orientalis Hedge & Lamond, [63], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Eryngium billardieri Delar., [58], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Falcaria vulgaris Bernh., [18], Hk.

Ferula haussknechtii Wollff ex Rech., [22], Ir.- Tur. Elm., Kr.

Fuernrohria setifolia C. Koch, [53], Hk.

Heracleum trachyloma Fisch & C. A. Mey. [53], Hk.

Malabaila dasyantha (K. Koch) Grossh., [53], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Malabaila. secacul Banks & Sol., [16], Kr.

Pimpinella nudicaulis Trautv., [50], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Pimpinella saxifraga L., [24], Hk.

Pimpinella tragium Vill. subsp. *lithophila* (Schischkin.) Tutin, [50], Hk.

Prangos ferulacea (L.) Lindl., [61], Hk.

Prangos pabularia Lindl., [19], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Scandix aucheri Boiss., [13], Ir.- Tur. Elm., T.

Seseli libanotis (L.) W. Koch., [62], Eu - Sib. Elm. Kr.

Sium sisarum L. var. *lancifolium* (M. Bieb.) Thell., [66], "VU" Kr.

Smyrniopsis aucheri Boiss., [62], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Torilis arvensis (Huds.) Link. subsp. *neglecta* (Sprengel) Thellung., [60], T.

Turgenia latifolia (L.) Hoffm., [20], T.

Xanthogalum purpurascens Lallem., [62], Hk.

Zosima absinthifolia (Vent.) Link., [50], Kr.

RUBIACEAE

Asperula glomerata (M. Bieb.) Griseb. subsp. *condensata* (Ehrend.) Ehrend. var. *condensata*, [47], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Asperula setosa Jaub. & Spach, [56], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Callipeltis cucullaria (L.) Steven, [13], Ir.- Tur. Elm., T.

Crucianella gilanica Trin. subsp. *kotschyi* (Ehrend.) Ehrend., [45], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Crucianella gilanica Trin. subsp. *transcaucasica* (Ehrend.) T.N. Popov & Takht. ex Takht. & Fed., [19], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Cruciata taurica (Pall.ex Willd.) Ehrend., [2], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Galium humifusum M. Bieb., [55], Hk.

Galium incanum Sm. subsp. *elatius* (Boiss.) Ehrend., [14], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Galium mite Boiss. & Hohen., [47], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Galium tricornerutum Dandy, [13], Hk.

VALERIANACEAE

Valeriana dioscoridis Sm., [39], E. Medit. Elm. Hk.

Valeriana sisymbriifolia Vahl, [50], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Valerianella cymbicarpa C.A. Mey., [8], Ir.- Tur. Elm., T.

Valerianella oxyrhyncha Fisch. & C. A. Mey., [55], Ir.- Tur. Elm., T.

CAPRIFOLIACEAE

Cephalaria microcephala Boiss., [10], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Cephalaria procera Fisch. & Lall., [10], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Pteroccephalus kurdicus Vakte var. *kurdicus*, [60], Ir.-Tur. Elm., Ka.

Scabiosa argentea L., [10], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Scabiosa persica Boiss., [14], Hk.

Scabiosa rotata M. Bieb., [10], Ir.- Tur. Elm., Hk.

ASTERACEAE

Achillea millefolium L. subsp. *millefolium*, [20], Eu. -Sib. Elm., Hk.

Achillea schischkinii Sosn., [60], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - "LC"

Achillea tenuifolia Lam., [46], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Achillea vermicularis Trin., [16], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Arctium tomentosum R.R. Mill. var. *glabrum* (Körn.) Arènes, [64], Hk.

Artemisia austriaca Jacq., [60], Hk.

Artemisia scoparia Waldst. & Kit., [26], Hk.

Artemisia taurica Willd., [25], Hk.

Artemisia tournefortiana Rchb., [66], Ir.- Tur. Elm., T.

Cardus nutans L. subsp. *nutans*, [51], Hk.

▲ *Carduus nutans* L. subsp. *leiophyllus* (Petr.) Stoj. & Stef., [49], Hk.

Cardus onopordioides Fisch. & M.Bieb. subsp. *onopordioides*, [55], Ir.- Tur. Elm., Hk. "VU"

Centaurea albonitens Turill, [61], "VU", Hk.

Centaurea armena Boiss., [14], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - "LC"

Centaurea aucheri (DC.) Wagenitz, [10], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Centaurea demirizii Wagenitz [51], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - "CR"

Centaurea pseudoscabiosa Boiss. & Buhse subsp. *araratica* (Azn.) Wagenitz, [60], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Centaurea pseudoscabiosa Boiss. & Buhse subsp. *glehnii* (Trautv.) Wagenitz, [55], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Centaurea pseudoscabiosa Boiss. & Buhse subsp. *pseudoscabiosa*, [49], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Centaurea pterocaula Trautv., [62], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Centaurea pulchella Ledeb., [55], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Centaurea rhizantha C. A. Mey., [46], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Centaurea solstitialis L. subsp. *solstitialis*, [26], T.

Centaurea spectabilis (Fisch. & C.A. Mey.) Sch. Bip. var. *spectabilis*, [51], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Centaurea triumfettii All., [49], Hk.

Centaurea urvillei DC. subsp. *nimrodus* (Boiss. Hausskn.) Wagenitz [38], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Centaurea vanensis Wagenitz, [31], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Centaurea virgata Lam., [24], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Chardinia orientalis (L.) Kuntze, [46], T.

Chonrilla juncea L. var. *acantholepis* (Boiss.) Boiss., [68], Hk.

Cichorium intybus L., [65], Hk.

Circium arvense (L.) Scop. subsp. *arvense*, [63], T.

Circium arvense (L.) Scop. subsp. *vestitum* (Wimm. & Grab.) Petr., [68], T.

Circium echinus (M. Bieb.) Hand.-Mazz., [16], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Circium pseudobracteosum P. H. Davis & Paris, [66], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Circium rhizocephalum C.A. Mey. subsp. *rhizocephalum*, [69], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Circium simplex C. A. Mey. subsp. *armenum* (DC.) Petr., [62], Hk.

Cousinia bicolor Freyn & Sint., [16], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - "LC"

Cousinia eriocephala Boiss. & Hausskn., [51], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - "LC"

Cousinia vanense Hub. – Mor., [58], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - "LC"

- Crepis foetida* L. subsp. *rhoadifolia* (M. Bieb.) Čelak., 16, T.
Crepis pannonica (Jacq.) C. Koch, [62], Hk.
Crepis sancta (L.) Babc., [10], T.
▲ *Echinops heterophyllus* P. H. Davis, [52], Ir.- Tur. Elm., Hk. “VU”
Echinops pungens Trautv. var. *adenocladus* Hedge, [10], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - “NT”
Erigeron acer L. subsp. *acer*, [71], Eu. -Sib. Elm., Hk.
Erigeron acer L. subsp. *pyncotrichus* (Vierh.) Grierson, [62], Eu.-Sib. Elm., Hk.
Helichrysum arenarium (L.) Moench subsp. *aucheri* (Boiss.) P.H. Davis & Kupicha, [45], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - “LC”
Helichrysum arenarium (L.) Moench subsp. *rubicundum* (K. Koch) P.H. Davis & Kupicha, [49], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Helichrysum armenium DC. subsp. *armenium*, [70], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Inula britannica L., 67, Eu.-Sib. Elm., Kr.
Inula montbretiana DC., [16], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Lactuca serriola L., [67], Eu. -Sib. Elm., Hk.
Lapsana communis L. subsp. *alpina* (Boiss. & Bal.) Sel, [46], Hk.
Leontodon hispidus L. var. *hispidus*, [60], Eu. -Sib. Elm., Hk.
Onopordum acanthium L., [60], Hk.
Onopordum candidum Nábělek, [63], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Onopordum turcicum Danin, [67], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Picnomon acarna (L.) Cass., [63], Medit. Elm., T.
Pilosella x ruprechtii (Boiss.) Sell & Wast, [62], Hk.
Rhagadiolus stellatus (L.) Gaertner var. *stellatus*, [16], T.
Scorzonera cana (C. A. Mey.) Hoffm. var. *jacquiniana* (W. Koch) D.F. Chamb., [44], Hk.
Scorzonera cinerea Boiss., [52], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Scorzonera incisa DC., [49], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Scorzonera latifolia (Fisch. & C.A. Mey.) DC. var. *latifolia*, [62], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Scorzonera rigida Aucher, [50], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Scorzonera suberosa K. Koch subsp. *suberosa*, [31], Ir.- Tur. Elm., Kr.
Senecio doriiformis DC. subsp. *orientalis* (Fenzl) V.A. Matthews, [61], Ir.- Tur. Elm.?, Hk.
Senecio pseudo-orientalis Schischk., [52], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Senecio vernalis Waldst. & Kit., [25], T.
Serratula coriacea Fisch. & C. A. Mey. ex. DC., [25], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Serratula haussknechtii Boiss., [14], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Serratula serratuloides (DC.) Takht., [14], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Sonchus arvensis L. subsp. *uliginosus* (M.Bieb.) Bég, [69], Hk.
▲ *Sonchus palustris* L., [63], Hk.
Tanacetum argyrophyllum (C. Koch.) Tuzel var. *subvirescens* (DC.) Grierson, [50], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Tanacetum balsamita L. subsp. *balsamitoides* (Sch. Bip.) Grierson, [59], Hk.
Tanacetum kotschyi (Boiss.) Grierson, [44], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Tanacetum parthenifolium (Willd.) Sch. Bip., [52], Ir. - Tur. elm.? Hk.
Tanacetum uniflorum (Fisch. & C. A. Mey.) Schulz Bip., [50], “VU”, Ir.- Tur. Elm., Hk.
Tanacetum vulgare L., [62], Hk.
Taraxacum buttleri Soest, [14], Hk.
Taraxacum crepidiforme DC. subsp. *crepidiforme*, [2], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Taraxacum fedtschenkoi Hand. - Mazz., [10], Hk., “VU”
Taraxacum montanum (C. A. Mey.) DC., [58], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Taraxacum scaturiginosum G. E. Haglund, [35], Hk.
Taraxacum syriacum Boiss., [70], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Tragopogon buphthalmoides (DC.) Boiss. var. *buphthalmoides*, [49], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Tragopogon coloratus C. A. Mey., [47], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Tragopogon dubius Scop., [53], Hk.
Tragopogon reticulatus Boiss. & Huet., [52], Hk.
Tripleuspermum disciforme (C. A. Mey.) Sch. Bip., [19], Ir.- Tur. Elm.?, Hk.
Tripleuspermum melanolepis (Busch. & Bunge) Pobed., [49], Hk.

Tripleuspermum monticolum (Boiss. & A. Huet) Bornm., [10], Hk. END. - "LC"
Tripleuspermum oreades (Boiss.) Rech. f. var. *tchihatchewii* (Boiss.) E. Hossain, [22], T.
Tripleuspermum parviflorum (Willd.) Pobed., [16], Hk.
Tripleuspermum transcaucasicum (Manden.) Pobed., [47], Hk.
Tussilago farfara L., [11], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Xanthium spinosum L., [25], T.
Xanthium strumarium L. subsp. *strumarium*, [63], Hk.

CAMPANULACEAE

Asyneuma pulchellum (Fisch. & C. A. Mey.) Bornm., [20], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Asyneuma virgatum (Labill.) Bornm. subsp. *virgatum*, [47], Hk.
Campanula bornmuelleri Nábělek, [50], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - "NT"
Campanula coriacea P. H. Davis., [24], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - "LC"
Campanula glomerata L. subsp. *hispida* (Witasek) Hayek, [59], Eu. -Sib. Elm., Hk.
Campanula stevenii M. Bieb. subsp. *stevenii*, [10], Hyrcano - Euxine Elm., Hk.
Campanula stricta L. var. *stricta*, [10], Ir.- Tur. Elm., Hk.

PRIMULACEAE

Anagallis arvensis subsp. *foemina* (Mill.) Schinz & Thell., [48], Medit. Elm., T.
Anrosace maxima L., [2], T.
Anrosace villosa L., [50], Eu. -Sib. Elm., Hk.
Glaux maritima L., [71], Hk.
Primula auriculata Lam., [69], Ir.-Tur. Elm.? Kr.

GENTIANACEAE

Centaurium erythraea Rafn subsp. *turcicum* (Velen.) Melderis, [22], T.

CONVOLVULACEAE

Convulvulus arvensis L., [24], Hk.
Convulvulus lineatus L., [50], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Cuscuta approximata Bogington var. *approximata*, [66], T. *Medicago sp.* üzerinde. Parazit.
Cuscuta campestris Yunck., [68], *Medicago sp.* üzerinde. Parazit. T.
Cuscuta kurdica Engelman, [58], Ir.- Tur. Elm., Hk. T. *Xanthium spinosum* L. üzerinde. Parazit
Cuscuta monogyna Vahl. subsp. *monogyna*, [63], T. *Salix alba* L. üzerinde.
Cuscuta planiflora Ten., [23], T. *Euphorbia sp.* üzerinde. Parazit.

BORAGINACEAE

Anchusa azurea R.R. Mill. var. *azurea*, [47], Hk.
Anchusa azurea R.R. Mill. var. *macrocarpa* (Boiss. & Hohen) Chamb., [51], Hk.
Asperugo procumbens L., [32], Eu.- Sib. elm. T.
Buglossoides arvensis (L.) I.M. Johnst., [2], T.
Caccinia macranthera (Banks & Sol.) Brand var. *macranthera*, [4], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Cerinth minor L. subsp. *auriculata* (Ten.) Domac, [41],
Echium italicum L., [63], Medit. Elm.? Hk.
Echium vulgare L., [26], Eu. - Sib. Elm., Hk.
Heliotropium dolosum De Not., [20], T.
Heliotropium ellipticum Ledeb., [65], T.
Lappula barbata (M. Bieb.) Gürke, [46], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Myosotis alpestris F.W. Schmidt subsp. *alpestris*, [39], Hk.
▲ *Myosotis diminuta* Grau ex H. Riedl., [4], Ir.- Tur. Elm.?, T. "DD"
Nonea anchusoides Boiss. & Bunge. [4], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Nonea macrantha (H. Riedl.) A. Baytop, [49], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Nonea pulla (L.) DC. subsp. *scabrisquamata* A. Baytop, [44], Hk.
Onosma bracteosum Hausskn. & Bornm., [10], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - "LC"
Onosma gracile Trautv., [34], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Onosma isauricum Boiss. & Heldr., [3], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - "LC"
Onosma rascheyanum Boiss. [44], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Onosma sericeum Willd., [9], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Onosma subsericeum Freyn, [6], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Onosma tauricum Pallas ex Willd. var. *tauricum*, [35], Hk.
Onosma tenuiflorum Willd., [9], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Paracaryum cristatum (Schreb.) Boiss. subsp. *carduchorum* R. R. Mill, [21], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Paracaryum strictum (C. Koch) Boiss., [46], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Rindera lanata (Lam.) Bunge var. *canescens* (A. DC.) Kusn., [8], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Rochelia disperma (L. f.) K. Koch var. *disperma*, [47], T.
Solenanthes stamineus (Desf.) Wettst., [39], Hk.

SOLANACEAE

Hyoscyamus niger L., [10], Hk.
Hyoscyamus pusillus L., [46], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Solanum dulcamara L., 68, Eu. -Sib. Elm., Ka.

SCROPHULARIACEAE

Lagotis stolonifera (K. Koch) Maxim., [2], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Scrophularia catariifolia Boiss & Heldr., [7], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Scrophularia cinerascens Boiss., [36], Hk.
Scrophularia ilwensis K. Koch, [10], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Scrophularia libanotica Boiss. subsp. *libanotica* var. *nevshihirensis* R. R. Mil., [64], Ir.- Tur. Elm., Hk.
END. - NT
Scrophularia libanotica Boiss. subsp. *libanotica* var. *urartuensis* R. R. Mill., [21], Ir.- Tur. Elm., Hk.
END. - "LC"
Scrophularia scopoli (Hoppe ex) Pers. var. *scopoli*, [62], Hk.
Verbascum cheiranthifolium Boiss. var. *cataonicum* (Hand. - Mazz.) Murb., [10], Hk.
Verbascum phoenicum L., [10], Hk.
Verbascum saccatum C. Koch., [10], Ir. - Tur. Elm., Hk.
Verbascum songaricum Schrenk ex Fisch. & C. A. Mey. subsp. *subdecrrens* Hub. – Mor., [10], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - "LC"
Verbascum suworowianum (C.Koch.) Kuntze var. *suworowianum*, [10], Ir.- Tur. Elm., Hk. "VU"

OROBANCHACEAE

Bungea trifida (Vahl.) C. A. Mey., [14], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Odontites aucheri Boiss., [61], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Orobanche aegyptiaca Pers., [61], T.
Orobanche kurdica Boiss. & Hausskn., [4], T.
Rhinanthus angustifolius C. C. Gmel. subsp. *grandiflora* (Wallr.) D. A. Webb, [18], T.

LAMIACEAE (LABIATAE)

Acinos rotundifolius Pers., [52], T.
Ajuga chamaepitys (L.) Schreb. subsp. *chia* (Schreb.) Arcang. var. *ciliata* Briq., [51], Hk.
▲ *Clinopodium caroli-henricanum* (Kit Tan & Sorger) Govaerts, [17], Ir.- Tur. Elm., T. END. - "EN"
Dracocephalum multicaule Montbret & Aucher ex Benth., [17], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - "LC"
Eremostachys laciniata (L.) Bunge, [8], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Eremostachys molluccelloides Bunge, [9], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Hymenocrater bituminosus Fisch. & C. A. Mey., [9], Ir.- Tur. Elm., Ka.
Lallemantia canescens (L.) Fisch. & C. A. Mey., [52], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Lallemantia iberica (M. Bieb.) Fisch. & C. A. Mey., [57], Ir.- Tur. Elm., T.
Lallemantia peltata Fisch. & C. A. Mey., [49], Ir.- Tur. Elm., T.
Lamium amplexicaule L., [2], Eu. - Sib. Elm., T.
Lamium garganicum L. subsp. *reniforme* (Montbret & Aucher) R.R. Mill., [50], Hk.
Marrubium astracanicum Jacq. subsp. *astracanicum*, [50], Hk.
Marrubium parviflorum Fisch. & C. A. Mey. subsp. *oligodon* (Boiss.) Seybold, [52], Hk. END. - "LC"
Mentha longifolia (L.) Huds. subsp. *typhoides* (Briq.) Harley var. *calliantha* (Stapf) Briq, [71], Eu. - Sib. Elm., Hk.
Mentha spicata L. subsp. *spicata*, [65], Hk.
Nepeta betonicifolia C. A. Mey., [52], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Nepeta congesta Fisch. & C. A. Mey. var. *cryptantha* (Boiss.) Hedge & Lamond, [13], Hk.
Nepeta fissa C. A. Mey., [71], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Nepeta transcaucasica Grossh., [39], Ir.- Tur. Elm., Hk.

- Phlomis armeniaca* Willd. [58], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - “LC”
Phlomis tuberosa L., [49], Kr.
Prunella vulgaris L., [52], Eu. - Sib. Elm., Hk.
 Bhattacharjee & Hub - Mor., [31], Hk.
Salvia atropatana Bunge, [14], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Salvia frigida Boiss., [54], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Salvia kronenburgii Rech. f., [8], Ir.- Tur. Elm., Ka. END. - VU”
Salvia microstegia Boiss. & Balansa, [36], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Salvia multicaulis Vahl., [39], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Salvia nemorosa L., [22], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Salvia poculata Nábělek, 10, Ir.- Tur. Elm., Hk.
Salvia staminea Montbret & Aucher ex Benth., [16], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Salvia virgata Jacq., [14], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Salvia xanthocheila Boiss. ex Benth., [39], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Satureja hortensis L., [26], Hk.
Scutellaria orientalis L. subsp. *sosnowskyi* (Takht.) Fed., [10], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Stachys annua (L.) L. subsp. *annua* var. *annua*, [46], Hk.
Stachys lavandulifolia Vahl. var. *glabrescens*
Stachys iberica M. Bieb. subsp. *stenostachya* (Boiss.) Rech. f., [20], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Stachys lavandulifolia Vahl var. *lavandulifolia*, [9], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Teucrium chamaedrys L. subsp. *chamaedrys*, [16], Euro - Sib. Elm. Hk.
Teucrium orientale L. var. *glabrescens* Hausskn. ex Bornm., [20], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Teucrium orientale L. var. *orientale*, [24], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Teucrium polium L., [24], Hk..
Thymus fedtschenkoi Ronniger var. *handelii* (Ronniger) Jalas, [9], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - “NT”
Thymus kotschyanus Boiss. & Hohen. var. *glabrescens* Boiss., [17], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Thymus kotschyanus Boiss. & Hohen. var. *kotschyanus*, [19], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Thymus praecox Opiz. subsp. *grossheimii* (Ronniger) Jalas var. *grossheimii*, [71], Hk.
Thymus transcaucasicus Ronniger, [17], Hk. “VU”
Ziziphora tenuior L., [58], Ir.- Tur. Elm., T.

PLUMBAGINACEAE

- Acantholimon acerosum* (Willd.) Boiss. var. *acerosum*, [48], “LC”, Ir.- Tur. Elm., Ka
Acantholimon bracteatum (Girard) Boiss. var. *bracteatum*, [50], Ir.- Tur. Elm., Ka.
Acantholimon capitatum Sosn., [46], Ir.- Tur. Elm., Ka.
Acantholimon caryophyllaceum Boiss. subsp. *caryophyllaceum*, [70], Ka.
Acantholimon multiflorum (Bokhari) Dogan & Akaydin., [50], Ir.- Tur. Elm., Ka. END. - “NT”
Acantholimon spirizianum Mobayen var. *spirizianum*, [58], Ir.- Tur. Elm., Ka. END. - “NT”
Plumbago europaea L., [65], Eu. - Sib. Elm., Hk.

PLANTAGINACEAE

- ▲ *Chaenorhinum minus* (L.) Lange subsp. *anatolicum* P. H. Davis, [24], T. END. - “LC”
Linaria araratica Tzvelev, [26], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Linaria grandiflora Desf., [12], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Linaria kurdica Boiss. & Hohen. subsp. *aucheri* (Boiss.) P. H. Davis, [50], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Linaria kurdica Boiss. & Hohen. subsp. *kurdica*, [61], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Linaria pyramidata (Lam.) Sprengel, [61], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Plantago atrata Hoppe[20], Hk.
Plantago lanceolata L., [40], Hk.
Plantago major L. subsp. *intermedia* (Gilib.) Lange, [20], Hk.
Plantago major L. subsp. *major*, [49], Hk.
Plantago media L., [20], Hk.
Veronica anagallis - aquatica L. subsp. *anagallis - aquatica*, [46], Hk.
Veronica anagallis - aquatica L. subsp. *lysimachioides* (Boiss.) M.A. Fisch., [41], Hk. END. - “LC”
Veronica arvensis L., [44], Eu. -Sib. Elm., T.
Veronica beccabunga L. subsp. *abscondita* M. A. Fisch., [58], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Veronica biloba Schreb., [2], Ir.- Tur. Elm., T.

- Veronica hispidula* Boiss. & A. Huet subsp. *hispidula*, [71], Ir.- Tur. Elm., T.
Veronica microcarpa Boiss., [58], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Veronica orientalis R.R. Mill. subsp. *carduchorum* P. H. Davis, [31], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - “NT”
Veronica orientalis R.R. Mill. subsp. *orientalis*, [34], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Veronica reuterana Boiss., [14], Ir.- Tur. Elm., T.
Veronica scardia Griseb., [71], Hk.
Asyneuma pulchellum (Fisch. & C. A. Mey.) Bornm., [20], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Asyneuma virgatum (Labill.) Bornm. subsp. *virgatum*, [47], Hk.
Campanula bornmuelleri Nábělek, [50], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - “NT”
Campanula coriacea P. H. Davis., [24], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - “LC”
Campanula glomerata L. subsp. *hispidula* (Witasek) Hayek, [59], Eu. -Sib. Elm., Hk.
Campanula stevenii M. Bieb. subsp. *stevenii*, [10], Hyrcano - Euxine Elm., Hk.
Campanula stricta L. var. *stricta*, [10], Ir.- Tur. Elm., Hk.

CAMPANULACEAE

- Asyneuma pulchellum* (Fisch. & C. A. Mey.) Bornm., [20], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Asyneuma virgatum (Labill.) Bornm. subsp. *virgatum*, [47], Hk.
Campanula bornmuelleri Nábělek, [50], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - “NT”
Campanula coriacea P. H. Davis., [24], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - “LC”
Campanula glomerata L. subsp. *hispidula* (Witasek) Hayek, [59], Eu. -Sib. Elm., Hk.
Campanula stevenii M. Bieb. subsp. *stevenii*, [10], Hyrcano - Euxine Elm., Hk.
Campanula stricta L. var. *stricta*, [10], Ir.- Tur. Elm., Hk.

PRIMULACEAE

- Anagallis arvensis* subsp. *foemina* (Mill.) Schinz & Thell., [48], Medit. Elm., T.
Anrosace maxima L., [2], T.
Anrosace villosa L., [50], Eu. -Sib. Elm., Hk.
Glaux maritima L., [71], Hk.
Primula auriculata Lam., [69], Ir.-Tur. Elm.? Kr.

GENTIANACEAE

- Centaurium erythraea* Rafn subsp. *turcicum* (Velen.) Melderis, [22], T.

CONVOLVULACEAE

- Convolvulus arvensis* L., [24], Hk.
Convolvulus lineatus L., [50], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Cuscuta approximata Bogington var. *approximata*, [66], T. *Medicago* sp. üzerinde. Parazit.
Cuscuta campestris Yunck., [68], *Medicago* sp. üzerinde. Parazit. T.
Cuscuta kurdica Engelman, [58], Ir.- Tur. Elm., Hk. *T. Xanthium spinosum* L. üzerinde. Parazit
Cuscuta monogyna Vahl. subsp. *monogyna*, [63], T. *Salix alba* L. üzerinde.
Cuscuta planiflora Ten., [23], T. *Euphorbia* sp. üzerinde. Parazit.

BORAGINACEAE

- Anchusa azurea* R.R. Mill. var. *azurea*, [47], Hk.
Anchusa azurea R.R. Mill. var. *macrocarpa* (Boiss. & Hohen) Chamb., [51], Hk.
Asperugo procumbens L., [32], Eu.- Sib. elm. T.
Buglossoides arvensis (L.) I.M. Johnst., [2], T.
Caccinia macranthera (Banks & Sol.) Brand var. *macranthera*, [4], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Cerinthe minor L. subsp. *auriculata* (Ten.) Domac, [41],
Echium italicum L., [63], Medit. Elm.? Hk.
Echium vulgare L., [26], Eu. - Sib. Elm., Hk.
Heliotropium dolosum De Not., [20], T.
Heliotropium ellipticum Ledeb., [65], T.
Lappula barbata (M. Bieb.) Gürke, [46], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Myosotis alpestris F.W. Schmidt subsp. *alpestris*, [39], Hk.
▲ *Myosotis diminuta* Grau ex H. Riedl., [4], Ir.- Tur. Elm.?, T. “DD”
Nonea anchusoides Boiss. & Bunge. [4], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Nonea macrantha (H. Riedl.) A. Baytop, [49], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Nonea pulla (L.) DC. subsp. *scabrisquamata* A. Baytop, [44], Hk.
Onosma bracteosum Hausskn. & Bornm., [10], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - “LC”

Onosma gracile Trautv., [34], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Onosma isauricum Boiss. & Heldr., [3], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - "LC"
Onosma rascheyanum Boiss. [44], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Onosma sericeum Willd., [9], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Onosma subsericeum Freyn, [6], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Onosma tauricum Pallas ex Willd. var. *tauricum*, [35], Hk.
Onosma tenuiflorum Willd., [9], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Paracaryum cristatum (Schreb.) Boiss. subsp. *carduchorum* R. R. Mill, [21], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Paracaryum strictum (C. Koch) Boiss., [46], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Rindera lanata (Lam.) Bunge var. *canescens* (A. DC.) Kusn., [8], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Rochelia disperma (L. f.) K. Koch var. *disperma*, [47], T.
Solenanthus stamineus (Desf.) Wettst., [39], Hk.

SOLANACEAE

Hyoscyamus niger L., [10], Hk.
Hyoscyamus pusillus L., [46], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Solanum dulcamara L., 68, Eu. -Sib. Elm., Ka.

SCROPHULARIACEAE

Lagotis stolonifera (K. Koch) Maxim., [2], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Scrophularia catariifolia Boiss & Heldr., [7], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Scrophularia cinerascens Boiss., [36], Hk.
Scrophularia ilwensis K. Koch, [10], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Scrophularia libanotica Boiss. subsp. *libanotica* var. *nevshhirensis* R. R. Mil., [64], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - NT
Scrophularia libanotica Boiss. subsp. *libanotica* var. *urartuensis* R. R. Mill., [21], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - "LC"
Scrophularia scopoli (Hoppe ex) Pers. var. *scopoli*, [62], Hk.
Verbascum cheiranthifolium Boiss. var. *cataonicum* (Hand. - Mazz.) Murb., [10], Hk.
Verbascum phoenicum L., [10], Hk.
Verbascum saccatum C. Koch., [10], Ir. - Tur. Elm., Hk.
Verbascum songaricum Schrenk ex Fisch. & C. A. Mey. subsp. *subdecrrens* Hub. – Mor., [10], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - "LC"
Verbascum suworowianum (C.Koch.) Kuntze var. *suworowianum*, [10], Ir.- Tur. Elm., Hk. "VU"

OROBANCHACEAE

Bungea trifida (Vahl.) C. A. Mey., [14], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Odontites aucheri Boiss., [61], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Orobanche aegyptiaca Pers., [61], T.
Orobanche kurdica Boiss. & Hausskn., [4], T.
Rhinanthus angustifolius C. C. Gmel. subsp. *grandiflora* (Wallr.) D. A. Webb, [18], T.

LAMIACEAE (LABIATAE)

Acinos rotundifolius Pers., [52], T.
Ajuga chamaepitys (L.) Schreb. subsp. *chia* (Schreb.) Arcang. var. *ciliata* Briq., [51], Hk.
▲ *Clinopodium caroli-henricanum* (Kit Tan & Sorger) Govaerts, [17], Ir.- Tur. Elm., T. END. - "EN"
Dracocephalum multicaule Montbret & Aucher ex Benth., [17], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - "LC"
Eremostachys laciniata (L.) Bunge, [8], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Eremostachys mollucelloides Bunge, [9], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Hymenocrater bituminosus Fisch. & C. A. Mey., [9], Ir.- Tur. Elm., Ka.
Lallemantia canescens (L.) Fisch. & C. A. Mey., [52], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Lallemantia iberica (M. Bieb.)Fisch. & C. A. Mey., [57], Ir.- Tur. Elm., T.
Lallemantia peltata Fisch. & C. A. Mey., [49], Ir.- Tur. Elm., T.
Lamium amplexicaule L., [2], Eu. - Sib. Elm., T.
Lamium garganicum L. subsp. *reniforme* (Montbret & Aucher) R.R. Mill., [50], Hk.
Marrubium astracanicum Jacq. subsp. *astracanicum*, [50], Hk.
Marrubium parviflorum Fisch. & C. A. Mey. subsp. *oligodon* (Boiss.) Seybold, [52], Hk. END. - "LC"
Mentha longifolia (L.) Huds. subsp. *typhoides* (Briq.) Harley var. *calliantha* (Stapf) Briq, [71], Eu. - Sib. Elm., Hk.

- Mentha spicata* L. subsp. *spicata*, [65], Hk.
Nepeta betonicifolia C. A. Mey., [52], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Nepeta congesta Fisch. & C. A. Mey. var. *cryptantha* (Boiss.) Hedge & Lamond, [13], Hk.
Nepeta fissa C. A. Mey., [71], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Nepeta transcaucasica Grossh., [39], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Phlomis armeniaca Willd. [58], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - “LC”
Phlomis tuberosa L., [49], Kr.
Prunella vulgaris L., [52], Eu. - Sib. Elm., Hk.
Bhattacharjee & Hub - Mor., [31], Hk.
Salvia atropatana Bunge, [14], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Salvia frigida Boiss., [54], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Salvia kronenburgii Rech. f., [8], Ir.- Tur. Elm., Ka. END. - VU”
Salvia microstegia Boiss. & Balansa, [36], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Salvia multicaulis Vahl., [39], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Salvia nemorosa L., [22], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Salvia poculata Nábělek, 10, Ir.- Tur. Elm., Hk.
Salvia staminea Montbret & Aucher ex Benth., [16], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Salvia virgata Jacq., [14], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Salvia xanthocheila Boiss. ex Benth., [39], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Satureja hortensis L., [26], Hk.
Scutellaria orientalis L. subsp. *sosnowskyi* (Takht.) Fed., [10], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Stachys annua (L.) L. subsp. *annua* var. *annua*, [46], Hk.
Stachys lavandulifolia Vahl. var. *glabrescens*
Stachys iberica M. Bieb. subsp. *stenostachya* (Boiss.) Rech. f., [20], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Stachys lavandulifolia Vahl var. *lavandulifolia*, [9], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Teucrium chamaedrys L. subsp. *chamaedrys*, [16], Euro - Sib. Elm. Hk.
Teucrium orientale L. var. *glabrescens* Hausskn. ex Bornm., [20], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Teucrium orientale L. var. *orientale*, [24], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Teucrium polium L., [24], Hk..
Thymus fedtschenkoi Ronniger var. *handelii* (Ronniger) Jalas, [9], Ir.- Tur. Elm., Hk. END. - “NT”
Thymus kotschyanus Boiss. & Hohen. var. *glabrescens* Boiss., [17], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Thymus kotschyanus Boiss. & Hohen. var. *kotschyanus*, [19], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Thymus praecox Opiz. subsp. *grossheimii* (Ronniger) Jalas var. *grossheimii*, [71], Hk.
Thymus transcausicus Ronniger, [17], Hk. “VU”
Ziziphora tenuior L., [58], Ir.- Tur. Elm., T.

PLUMBAGINACEAE

- Acantholimon acerosum* (Willd.) Boiss. var. *acerosum*, [48], “LC”, Ir.- Tur. Elm., Ka
Acantholimon bracteatum (Girard) Boiss. var. *bracteatum*, [50], Ir.- Tur. Elm., Ka.
Acantholimon capitatum Sosn., [46], Ir.- Tur. Elm., Ka.
Acantholimon caryophyllaceum Boiss. subsp. *caryophyllaceum*, [70], Ka.
Acantholimon multiflorum (Bokhari) Dogan & Akaydin., [50], Ir.- Tur. Elm., Ka. END. - “NT”
Acantholimon spirizianum Mobayen var. *spirizianum*, [58], Ir.- Tur. Elm., Ka. END. - “NT”
Plumbago europaea L., [65], Eu. - Sib. Elm., Hk.

SANTALACEAE

- Thesium billardieri* Boiss., [17], Ir.- Tur. Elm., Hk.

EUPHORBIAEAE

- Euphorbia arvalis* Boiss. & Heldr., 16, Ir.- Tur. Elm., T.
Euphorbia cheiradenia Boiss. & Hohen., [19], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Euphorbia falcata L. subsp. *falcata* var. *falcata*, [24], T.
Euphorbia falcata L. subsp. *migrostegia* (Bornm.) O. Schwarz, [26], T.
Euphorbia heteradena Jaub. & Spach, [16], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Euphorbia macrocarpa Boiss. & Buhse, [26], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Euphorbia macroclada Boiss., [25], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Euphorbia seguieriana Necker subsp. *seguieriana*, [25], Eu. - Sib. Elm., Hk.
Euphorbia szovitsii Fisch. & C.A. Mey. var. *kharputensis* Azn. ex M.S. Khan, [14], Ir.- Tur. Elm., T.

Euphorbia virgata Waldst. & Kit., [20], Hk.

URTICACEAE

Urtica dioica L., [44], Eu. - Sib. Elm., Hk.

Parietaria judaica L., [21], Hk.

SALICACEAE

Populus nigra L. subsp. *nigra*, [41], Fa

Salix acmophylla Boiss., [41], Fa.

Salix alba L., [36], Eu. - Sib. Elm., Fa.

JUNCAGINACEAE.

Triglochin palustris L., [30], Kr.

POTAMOGETONACEAE

Groenlandia densa (L.) Fourr., [41], Kr.

ASPARAGACEAE

Asparagus persicus Baker, [19], Ir.- Tur. Elm., Kr.

Bellevia longistyla (Miscz.) Grossh., [27], Ir.- Tur. Elm., Kr.“VU”

Bellevia paradoxa (Fisch. & C.A.Mey.) Boiss., [40], Ir Tur. Elm. Kr.

Muscari armeniacum Leichtlin ex Baker, [41], Kr.

Muscari caucasicum (Griseb.) Baker, [41], Ir Tur. Elm. Kr.

Muscari comosum (L.) R.R. Mill., [5], Medit. Elm., Kr.

Ornithogalum narbonense L., [61], Medit. Elm., Kr.

Ornithogalum montanum Cirillo, [10], Ir.- Tur. Elm., Kr.

Puschkinia scilloides Adams, [28], Ir.-Tur. Elm.? Kr.

COLCHICACEAE

Colchium szovitsii Fisch. & C. A. Mey., [1], Ir Tur. Elm. Kr.

Colchium soboliferum (C.A.Mey.) Stef..

Colchium trigynum (Steven ex Adam) Stearn

LILIACEAE

Fritillaria kurdica Boiss. & Noë, [33], Ir Tur. Elm. Kr.

Gagea bulbifera (Pall.) Schult. & Schult. f., [4], Eu. - Sib. Elm., Kr.

Gagea gageoides (Zucc.) Vved., [36], Ir Tur. Elm. Kr.

Gagea reticulata (Pallas) Schult. & Schult. f., [4], Ir Tur. Elm. Kr.

Gagea taurica Stev., [5], Ir Tur. Elm. Kr.

Gagea uliginosa Siehe & Pascher, [2], Ir Tur. Elm. Kr.

Tulipa humilis Herb., [29], Kr.

Tulipa julia K. Koch, [29], Ir Tur. Elm. Kr.

Tulipa sylvestris L., [10], Kr.

AMARYLLIDACEAE

Allium akaka S.G. Gmel., [39], Ir.- Tur. Elm., Kr.

Allium atroviolaceum Boiss., [39], Kr.

Allium dictyoprasum C. A. Mey. ex Kunth, [24], Ir.-Tur. Elm. Kr.

Allium scabriscapum Boiss. & Kotschy, [16], Ir.- Tur. Elm., Kr.

Allium scorodoprasum L. subsp. *rotundum* (L.) Stearn., [24],Medit. Elm., Kr.

Allium stearnianum Koyuncu, N. Ozhatay & Kollmann subsp. *vanense* Kollmann & Koyuncu, [50], Ir.- Tur. Elm., Kr. END. - “NT”

Allium vineale L., [59], Kr.

IXIOLIRIACEAE

Ixiolirion tataricum (Pall.) Herb. subsp. *tataricum* [42], Ir Tur. Elm. Kr.

IRIDACEAE

Gladiolus atroviolaceus Boiss., [45], Ir Tur. Elm. Kr.

Iris caucasica Hoffm. subsp. *turcica* B. Mathew, [2], Ir Tur. Elm. Kr.

Iris paradoxa Steven, [10], Ir Tur. Elm. Kr.

Iris spuria L. subsp. *musulmanica* (Fomin) Takht., [11], Ir Tur. Elm. Kr.

ORCHIDACEAE

Dactylorhiza umbrosa (Kar. & Kir.) Nevski, [14], Ir Tur. Elm. Kr.

TYPHACEAE

Typha laxmannii Lepech., [63], Eu. - Sib. Elm., Hk.

JUNCACEAE

Juncus bufonius L., [11], T.

Juncus gerardi Loisel. subsp. *gerardi*, [11], Hk.

Juncus inflexus L., [60], Hk.

CYPERACEAE

Carex hordeistichos Vill., [61], Hk.

Carex kurdica Kük. ex Hand.-Mazz., [61], Hk.

Carex melanostachya M. Bieb. ex Wild., [61], Hk.

Carex stenophylla Wahlenb. subsp. *stenophylloides* (V.I. Krecz.) T.V. Egorova, [49], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Eleocharis mitracarpa Steud., [61], Hk.

Eleocharis palustris (L.) Roem. & Schult., [6], Hk.

Scirpoides holoschoenus (L.) Soják, [61], Hk.

POACEAE

Agropyron cristatum (L.) Gaertn. subsp. *incanum* (Náb) Melderis, [16], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Agropyron cristatum (L.) Gaertn. subsp. *pecninatum* (M.Bieb.) Tzvelev var. *imbricatum* (Roemer & Schultes) D. Beck, [50], Hk.

Agrostis gigantea Roth, [59], Eu. - Sib. Elm., Hk.

Alopecurus arundinaceus Poir., [61], Eu. - Sib. Elm., Kr.

Alopecurus textilis Boiss. subsp. *textilis*, [61], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Boissiera squarrosa (Sol.) Nevski, [16], T.

Bothriochloa ischaenium (L.) Keng, [66], Hk.

Bromus arvensis L., [53], T.

Bromus danthoniae Trin., [52], T.

Bromus japonicus Thunb. subsp. *japonicus*, [69], T.

Bromus tectorum L. subsp. *tectorum*, [52], T.

Bromus tomentellus Boiss., [36], Hk.

Calamagrostis epigejos (L.) Roth., [18], Eu. - Sib. Elm., Hk.

Calamagrostis pseudophragmites (Haller f.) Koeler, [59], Eu. - Sib. Elm., Hk.

Colpodium humile (M.Bieb.) Griseb. [61], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Crypsis schoenoides (L.) Lam., [26].

Dactylis glomerata L. subsp. *glomerata*, [71], Eu. - Sib. Elm., Hk.

Deschampsia cespitosa (L.) P.Beauv, [52], Hk.

Echinochloa crus-galli (L.) P. Beauv. [26].

Elymus hispidus (Opiz) Melderis subsp. *barbulatus* (Schur) Melderis, [49], Hk.

Elymus repens (L.) Gould subsp. *elongatiformis* (Drobow) Melderis, [20], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Eremophyrum distans (C. Koch) Nevski, [47], Ir.- Tur. Elm.,

Eremopoa songarica (Schrenk) Roshev., [43], Ir.-Tur. Elm., T.

Festuca arundinacea Schreber subsp. *arundinacea*, [61], Hk.

Festuca sclerophylla Boiss ex Bischoff, [43], Ir.- Tur. Elm., Hk.

▲x*Festulolium holmbergii* (Dorfler) P. Fourn., [46], Hk.

Henrardia persica (Boiss.) C.E. var. *glaberrima* (Hauskn. ex Bornm.) C.E. Hubbard, [47], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Hordeum violaceum Boiss. & A. Huet, 49, Ir.- Tur. Elm., Hk.

Koeleria cristata (L.) Pers., [61], Hk.

Melica ciliata L. subsp. *ciliata*, [19], Hk.

Melica persica Kunth subsp. *inaequiglumis* (Boiss.) Bor, [9], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Melica persica Kunth subsp. *jacquemontii* (Decne. ex Jacquem.) P. H. Davis, [52], Ir.- Tur. Elm., Hk.

Piptatherum holciforme (M. Bieb.) Roem. & Schult. subsp. *holciforme* var. *holciforme*, [52], Hk.

Poa bulbosa L., [43], Kr.

Poa trivialis L., [65], Hk.

Polypogon maritimus Willd. subsp. *maritimus*, [17], Eu. - Sib. Elm., T.

Psathyrostachys fragilis (Boiss.) Nevski subsp. *secaliniformis* Tzvelev, [12], Hk.
Stipa arabica Trin. & Rupr., [16], Ir.- Tur. Elm., Hk.
Stipa lessingiana Trin. & Rupr., [8], Hk.
Stipa pontica P. A. Smirn., [12], Hk.
Stipa tirsia Steven, [52], Eu. - Sib. Elm., Hk
Taenatherum caput-medusae (L.) Nevski subsp. *crinitum* (Schreb.) Melderis, [47], Ir.- Tur. Elm.?, T.
Triticum aestivum L., [55], T. Kültür.
Zingeria pisdica (Boiss.) Tutin, [23], Ir.- Tur. Elm.?, T.

Alanda en çok endemik takson bulunduran ilk beş familya *Fabaceae* (11), *Asteraceae* (9), *Caryophyllaceae* (8), *Brassicaceae* (8), *Lamiaceae* (6) *Scrophulariaceae* (4) şeklindedir. Bu familyalar Türkiye Florası'nda en çok endemik takson içeren familyalar sıralamasında ilk 10 familya içerisinde yer alırlar, ancak sıralama değişebilmektedir.

Endemik (60 takson) ve endemik olmayıp nadir (14 takson) olan taksonlar: 2 takson kritik "CR", 3 takson tehlikede "EN", 17 takson zarar görebilir "VU", 16 takson tehdit altına girebilir "NT", 34 takson az endişe verici "LC" ve 1 takson veri yetersiz "DD" kategorilerinde yer almaktadırlar.

Taksonların fitocoğrafik bölgelere göre dağılımı şu şekildedir; İran-Turan elementi 324 (% 44.63), Avrupa-Sibirya elementi 33 (% 4.55), Akdeniz elementi 4 (% 1.10), Öksin elementi 3 (% 0.41), Hirkan- Öksin elementi (%0.14) ve çok bölge veya fitocoğrafik bölgesi bilinmeyenler 357 (% 49.17)' dir.

En fazla takson içeren ilk on familya şu şekildedir. *Asteraceae* 100 (%13.83), *Brassicaceae* 79 (% 10.92), *Fabaceae* 76 (% 10.51), *Lamiaceae* 49 (% 6.77), *Caryophyllaceae* 49 (% 6.77), *Poaceae* 44 (% 6.08), *Apiaceae* 29 (% 4.01), *Boraginaceae* 29 (% 4.01), *Ranunculaceae* 23 (% 3.18) *Plantaginaceae* 22 (%2.89) şeklindedir (Tablo 1).

Tablo 1. En çok takson içeren ilk on familya ve yüzdelik oranları

Sıra No	Familya Adı	Takson Sayısı	Toplam Takson Sayısına Oranı (%)
1	<i>Asteraceae</i>	99	13.83
2	<i>Brassicaceae</i>	79	10.92
3	<i>Fabaceae</i>	76	10.51
4	<i>Lamiaceae</i>	49	6.77
5	<i>Caryophyllaceae</i>	49	6.77
6	<i>Poaceae</i>	44	6.08
7	<i>Apiaceae</i>	29	4.01
8	<i>Boraginaceae</i>	29	4.01
9	<i>Ranunculaceae</i>	23	3.18
10	<i>Plantaginaceae</i>	22	3.04
	<i>Diğerleri</i>	224	30.88
	Toplam	726	100.00

En fazla takson içeren ilk on cinsin sıralaması şu şekildedir. *Astragalus* 40 takson (%5.5), *Centaurea* 16 takson (% 2.20), *Silene* 13 takson (% 1.79), *Alyssum* 11 takson (% 1.52), *Veronica* 11 takson (% 1.52), *Salvia* 10 takson (% 1.38), *Minuartia* 9 takson (% 1.24), *Erysimum* 8 takson (% 1.10) ve *Allium* 7 takson (% 0.96)'dur. Türkiye Florası'nda en fazla takson içeren ilk on cins alanımızdaki 5 cins ile uyumluluk göstermektedir. Çalışma sahasının İran –Turan fitocoğrafik bölgede yer alması ve step formasyonunun yaygınlığı nedeni ile *Astragalus* cinsinin en fazla takson içermesine sebep olmuştur. Çalışma alanında en çok takson içeren ilk on cins Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2. En çok takson içeren ilk on cins ve yüzdellik oranları

Sıra No	Cins Adı	Takson Sayısı	Toplam Takson Sayısına Oranı (%)
1	<i>Astragalus</i>	40	5.50
2	<i>Centaurea</i>	16	2.20
3	<i>Silene</i>	13	1.79
4	<i>Alyssum</i>	11	1.52
5	<i>Veronica</i>	11	1.52
6	<i>Salvia</i>	10	1.38
7	<i>Euphorbia</i>	10	1.38
8	<i>Minuartia</i>	9	1.24
9	<i>Erysimum</i>	8	1.10
10	<i>Allium</i>	7	0.96
	Diğerleri	588	81.41
	Toplam	726	100.00

4. Sonuç ve Öneriler

Araştırma sahasında 2007 ve 2009 yılları arasında 1856 bitki örneği toplandı. 57 familya ve 300 cins'e ait 500 tür, 135 alttür ve 91 varyete olmak üzere toplam 726 tür ve türaltı takson tespit edilmiştir. Tespit edilen 726 taksonun 2'si *Pteridophyta*, 724'ü ise *Spermatophyta* üyesidir. *Spermatophyta* 'ların 1'i *Gymnospermae* ve 723'ü *Angiospermae*'dir. *Angiospermae*'lerin 632'si *Dicotyledoneae* ve 91'i *Monocotyledoneae* sınıflarında yer almaktadır. Bunlardan *Astragalus guzelsuensis* [16] alanımızda toplanıp bilim dünyasına tanıtılmıştır. Ayrıca 1987 yılında Van'ın Çaldıran ilçesinde toplanıp bilim dünyasına yeni bir tür olarak yayımlanan *Clinopodium caroli-henricanum* (Kit Tan & Sorger) Govaerts taksonu ikinci defa çalışma sahamızda tespit edilmiştir. Tespit edilen taksonların 60 tanesi endemiktir ve endemizm oranı ise % 8.29'dur.

Ülkemizin özellikle Doğu Anadolu Bölgesi'nde birçok alan floristik olarak gizemini korumaya devam etmektedir. Özellikle Ağrı Dağı, Cudi Dağı, Cilo Dağları gibi önemli alanlarda flora çalışması yapılamamıştır. Yeniden düzenlenen renkli resimli Türkiye Florası'nın tüm ülke florasını temsil edebilmesi açısından araştırılmamış bölgelerin flora çalışmaları bir an önce tamamlanması gerekmektedir.

Teşekkür

Bu çalışmayı maddi yönden destekleyen (2008 FBE- YL032) Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'na teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Erik S., Tarıkahya B. 2004. Türkiye Florası Üzerine. *Kebikeç*, 17 (1): 139-163.
- [2] Anonim, 2006. Meteoroloji Bülteni. Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara.
- [3] Gausson H. 1955. Determination des climats par la methode des courbes ambrothermiques C. R. Ac., Sc. E.
- [4] Davis P.H. 1965-1985. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Vol.1-9, Edinburgh Univ. Press. Edinburgh.
- [5] Davis, P.H., Mill, R.R., Tan, K. 1988. Flora of Turkey and the East Aegean Islands. Vol.10, (supplement 1) Edinburgh Univ. Press. Edinburgh
- [6] Rechinger K.H. 1965-1977. Flora Iranica vol: 1-9. Graz-Austria: Akademisch Drucku Verlangsanstalt.
- [7] Ghahreman A. 1985-2005. Flora of Iran Vol. 5-25. Institut des Recherces des Forêts et des Paturages Département Botanique, B.P. 13-116, Téhéran-Iran.
- [8] Tutin T.G., Heywood V.H., Burges N.A., Moore D.M., Valentine D.H., Walters S.M., Webb D.B. 1964-1981. Flora Europaea. Univ. Press, Cambridge, Vol. 1-5

- [9] Townsend C.C., Guest E. 1966-1985. Flora of Iraq. Vol. 1-4;8;9. Ministry of Agriculture Republic of Iraq, Baghdad.
- [10] Zohary M. 1966-1986. Flora Palaestina. Vol. 1-4. Jerusalem Academic Pres., Israel.
- [11] Komarov V.L. 1933-1964. *Flora of the USSR vol. 1-30*. Moskov: Keter Press.
- [12] Güner A., Aslan S., Ekim T., Vural M., Babaç M.T. 2012. *Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler)*. Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını.
- [13] Brummitt R.K., Powell C.E. 1992. *Authors of Plant Names*, The Royal Botanical Garden, Kew, U.K.
- [14] Raunkiaer C. 1934. The life forms of plants and statistical plant geography. Oxford: Clarendon Press.
- [15] Ekim T., Koyuncu M., Vural M., Duman H., Aytaç Z., Adıgüzel N. 2000. Türkiye Bitkileri Kırmızı Kitabı (Red Data Book of Turkish Plants). Türkiye Tabiatını Koruma Derneği. Ankara.
- [16] Ghahremani-nejad F., Behçet L., Demir İ. 2009. *Astragalus guzelsuensis* (Fabaceae: Galegeae), a new species from Turkey. Ann. Bot. Fennici, (46): 151-154.

Araştırma Makalesi / Research Article

***m*. Dereceden Cebir Üzerine Bir Not**

Atilla AKPINAR*, Fatma ÖZEN ERDOĞAN

*Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, 16059, Bursa
(ORCID: 0000-0002-7612-2448) (ORCID: 0000-0002-9691-4565)*

Öz

Bu makalede, girdileri bir F cisiminden alınan $m \times m$ boyutlu özel bir matris cebiri çalışılmıştır. Bu cebir üzerinde tanımlanan bir ek (adjoint) alma dönüşümü (bir matrisin eki), bir norm form (bir matrisin determinanı) ve bir iz form (bir matrisin izi) yardımıyla bu cebir ile ilgili bazı cebirsel özellikler elde edildi. Ayrıca, bu cebirin m . dereceden bir cebir yapısına sahip olduğu gösterildi. Bu sonuç sayesinde kübik cebir tanımı m . dereceden cebir tanımına genişletildi.

Anahtar kelimeler: Matris cebiri, Norm form, İz form, Lokal halka, Projektif Klingenberg düzlemi.

A Note on Algebra of Degree m

Abstract

In this paper, the special matrix algebra of dimensional $m \times m$ whose entries are taken from a field F is studied. By means of an adjoint map (adjoint of a matrix), a norm form (determinant of a matrix) and a trace form (trace of a matrix) defined on the algebra, some algebraic properties related to this algebra are obtained. Moreover, it is shown that the algebra is of an algebraic structure of degree m . By this result, the definition of cubic algebra is extended to the definition of algebra of degree m .

Keywords: Matrix algebra, Norm form, Trace form, Local ring, Projective Klingenberg plane.

1. Giriş

Projektif geometrinin önemli problemlerinden biri koordinat halkasının cebirsel özellikleri ile karşılık gelen düzlemin geometrik özellikleri arasındaki karşılıklı ilişkiyi bulmaktır. Mesela, bir projektif düzlemin Pappus, Desarg ya da Moufang düzlemi olması için gerek ve yeter şart bu düzlemlerin koordinat halkalarının, sırasıyla, bir cisim, bir bölümlü halka (aykırı cisim) ya da bir alterne cisim (alterne bölümlü halka) olmasıdır [1]. Üstelik, bir geometrik yapının bir projektif Klingenberg düzlemi olması için gerek ve yeter şart koordinat halkasının bir lokal halka olmasıdır [2].

Bix [3], R birimli değişmeli lokal halka olmak üzere girdileri O octonion R -cebirinden alınarak oluşturulan 3×3 matris uzayının bir kanonik involusyona göre simetrik kalan elemanlarının bir özel alt kümesi ile çalışmıştır. Bu küme üzerinde Jordan çarpımı tanımlanarak bu küme önce bir Jordan R -cebir yapısına ve daha sonra bu küme üzerinde bir norm form (determinant) ve bir iz form (bir matrisin izi) tanımlanarak bu cebir bir kübik cebir yapısına sahip hale getirilmiştir. Bu şekilde elde edilen cebir, 27 boyutlu (exceptional) kuadratik Jordan cebiridir. Bu cebir ile ilgili daha fazla bilgi için [4-9] daki çalışmalara bakılabilir. Bu kuadratik Jordan cebiri ile bir octonion düzlemin koordinatlandığı iyi bilinmektedir [3,7,8].

Jukl [10,11], m . dereceden reel plural cebir üzerine kurulan sonlu boyutlu modüller üzerine çalıştı. Erdogan vd. [12], bu reel plural cebirler üzerine kurulan modüllerin bazı özelliklerini incelediler.

*Sorumlu yazar: aakpinar@uludag.edu.tr

Geliş Tarihi: 19.08.2018, Kabul Tarihi: 04.12.2018

Ciftci ve Erdogan [13], bu reel plural cebir yardımıyla elde edilen $(n+1)$ -boyutlu modülden n -boyutlu projektif koordinat uzay elde ettiler.

Bu makalede; F bir cisim, $\eta \notin F$ ve $\eta^m = 0$ olmak üzere $A := F + F\eta + F\eta^2 + \dots + F\eta^{m-1}$ cebiri (ya da lokal halkası) ile çalışılacaktır. Ancak bu cebir yerine izomorf olduğu $M_{mm}(F)$ ile gösterilen özel bir matris cebiri kullanılacaktır. Üzerinde bir norm form (bir matrisin determinanı), bir iz form (bir matrisin izi) ve bir ek alma dönüşümü (bir matrisin adjointi) yardımıyla $M_{mm}(F)$ matris cebiri ile ilgili bazı cebirsel özellikler elde edilecektir ve bu sayede $M_{mm}(F)$ matris cebiri m . dereceden bir cebir yapısına sahip hale getirilecektir. Bu özel örnek sayesinde kübik cebir tanımının bir genelleştirmesini vermek mümkün olacaktır. Bir lokal halka ile bir projektif Klingenberg düzlem sınıfının koordinatlanabileceği gerçeği dikkate alındığında buradan elde edilen cebirsel özelliklerin karşılık gelen düzlemin hangi geometrik özelliğine karşılık gelebileceği ayrı bir çalışma konusu olarak karşımıza çıkacaktır. Ancak, bu çalışmanın kapsamı sadece cebirsel özelliklerin incelenmesi ile sınırlı tutulacaktır.

Bu çalışmanın geri kalan kısmı şu şekilde düzenlenmiştir: 2. bölüm, ihtiyaç duyulan temel bilgilerin tanım ve teoremler olarak verildiği bölümdür. 3. bölümde $M_{mm}(F)$ matris cebiri m . dereceden bir cebir yapısı ile donatılacaktır ve kübik cebir tanımı m . dereceden cebir tanımına genelleştirilecektir.

2. Ön Bilgiler

Çalışmada kullanılacak temel bilgiler tanım, önerme, teorem ve açıklamalar biçiminde bu bölümde takdim edilecektir. Referansları açık olarak verilmeyen cebirsel bilgiler için [14-19] daki çalışmalardan faydalanılmıştır.

Tanım 2.1. R bir halka olsun. R nin her a elemanı için $aI \subseteq I$ ve $Ia \subseteq I$ şartlarını sağlayan bir I alt halkasına R halkasının bir *ideali* denir.

Tanım 2.2. R bir halka ve $M \neq R$, R nin bir ideali olsun. Eğer $M \subset I \subset R$ şartını sağlayan hiçbir I ideali yoksa M ye R nin *maksimal ideali* denir.

Tanım 2.3. Aşağıda birbirine denk olarak verilen şartlardan bir tanesini sağlayan birimli (özdeşlikli) bir R halkasına *lokal halka* denir:

- R nin bir tek maksimal ideali vardır.
- R nin tüm tersinir olmayan elemanları bir tek has idealde kapsanır.
- R nin tersinir olmayan elemanları bir has ideal oluşturur.
- $\forall r \in R$ için ya r ya da $1-r$ tersinirdir.

Tanım 2.4. R bir birimli halka olsun. M_1, M_2, \dots, M_n ve M' R -modülleri verilsin. $i, 1 \leq i \leq n$ özelliğinde seçilmiş bir tamsayı, $x, y \in M_i, 1 \leq j \leq n$ ve $j \neq i$ için $\alpha_j \in M_j$ ve $\lambda \in R$ olmak üzere aşağıdaki şartları sağlayan bir $f : M_1 \times M_2 \times \dots \times M_n \rightarrow M'$ dönüşümüne bir *n-lineer dönüşüm* denir:

NL1) $f(\alpha_1, \dots, \alpha_{i-1}, x+y, \alpha_{i+1}, \dots, \alpha_n) = f(\alpha_1, \dots, \alpha_{i-1}, x, \alpha_{i+1}, \dots, \alpha_n) + f(\alpha_1, \dots, \alpha_{i-1}, y, \alpha_{i+1}, \dots, \alpha_n)$ dir.

NL2) $f(\alpha_1, \dots, \alpha_{i-1}, \lambda x, \alpha_{i+1}, \dots, \alpha_n) = \lambda f(\alpha_1, \dots, \alpha_{i-1}, x, \alpha_{i+1}, \dots, \alpha_n)$ dir.

Burada sadece i . bileşen göz önüne alınırsa f nin bu bileşen için lineer olduğu görülür. n tane bileşen için lineerlik şartlarının sağlanması istendiğinden f ye n -lineer dönüşüm adı verilmektedir. Özel olarak $n = 2$ alınırsa f ye 2 -lineer (*bilinear*) dönüşüm denir.

Tanım 2.5. R bir birimli halka ve M bir R -modül olsun. $M^n = M \times M \times \cdots \times M$ olmak üzere $f : M^n \rightarrow R$ dönüşümü n -lineer ise f ye M üzerinde n -lineer dönüşüm ya da kısaca n -lineer form adı verilir.

Tanım 2.6. f , M üzerinde bir n -lineer dönüşüm olsun. Eğer her $(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ sıralı n -lisi ve $1 \leq i, j \leq n$ olmak üzere her $i \neq j$ için

$$f(\alpha_1, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_j, \dots, \alpha_n) = f(\alpha_1, \dots, \alpha_j, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_n)$$

ise f ye simetrik n -lineer dönüşüm,

$$f(\alpha_1, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_j, \dots, \alpha_n) = -f(\alpha_1, \dots, \alpha_j, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_n)$$

ise f ye anti-simetrik n -lineer dönüşüm denir.

Tanım 2.7. R bir birimli halka ve M ile M' iki R -modül olsun. Aşağıdaki şartları sağlayan bir $Q : M \rightarrow M'$ dönüşümüne bir *kuadratik dönüşüm* denir:

KÜ1) Her $\lambda \in R$ ve her $y \in M$ için $Q(\lambda y) = \lambda^2 Q(y)$ dir (yani, Q 2. dereceden homojen polinom fonksiyondur).

KÜ2) Her $x, y \in M$ için $Q(x, y) = \frac{1}{2} [Q(x+y) - Q(x) - Q(y)]$ özelliğinde $M \times M$ den M' ye bir simetrik ve 2-lineer dönüşüm vardır (Linerizasyon ya da polarizasyon özelliği).

$M' = M$ iken Q kuadratik dönüşümüne M üzerinde bir kuadratik dönüşüm denir. $M' = R$ iken Q kuadratik dönüşümüne bir *kuadratik form*, bu durumda $Q(x, y)$ ye de *birleştirilmiş 2-lineer form* denir (Burada $Q(x, x) = Q(x)$ olduğuna dikkat ediniz.).

Tanım 2.8. R bir birimli halka ve M ile M' iki R -modül olsun. Aşağıdaki şartları sağlayan bir $N : M \rightarrow M'$ dönüşümüne bir *kübik dönüşüm* denir:

KÜ1) Her $\lambda \in R$ ve her $y \in M$ için $N(\lambda y) = \lambda^3 N(y)$ dir (yani, N 3. dereceden homojen polinom fonksiyondur).

KÜ2) Her $x, y, z \in M$ için

$$N(x, y, z) = \frac{1}{6} [N(x+y+z) - N(x+y) - N(y+z) - N(x+z) + N(x) + N(y) + N(z)]$$

özelliğinde $M \times M \times M$ den M' ye bir simetrik ve 3-lineer dönüşüm vardır (Linerizasyon ya da polarizasyon özelliği).

$M' = M$ iken N kübik dönüşümüne M üzerinde bir kübik dönüşüm denir. $M' = R$ iken N kübik dönüşümüne bir *kübik form* [20], bu durumda $N(x, y, z)$ ye de *birleştirilmiş 3-lineer form* denir (Burada $N(x, x, x) = N(x)$ olduğuna dikkat ediniz.).

Thomas [21] tarafından verilen bir sonuç yardımıyla Tanım 2.7 ve Tanım 2.8 in genelleştirilmesi aşağıdaki biçimde yapılabilir.

Tanım 2.9. R bir birimli halka ve M ile M' iki R -modül olsun. $n \geq 1$ bir tamsayı olmak üzere aşağıdaki şartları sağlayan bir $f : M \rightarrow M'$ dönüşümüne bir n . dereceden dönüşüm denir:

ND1) Her $\lambda \in R$ ve her $y \in M$ için $f(\lambda y) = \lambda^n f(y)$ dir (yani f n . dereceden homojen polinom fonksiyondur).

ND2) Her $x_1, x_2, \dots, x_n \in M$ ve $H \subseteq \{1, 2, 3, \dots, n\}$ için

$$n!B_f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{k=1}^n (-1)^{n-k} \sum_{\substack{H, \\ |H|=k}} f(S_H), S_H := \sum_{i \in H} x_i$$

özelliğinde $M^n = M \times M \times \dots \times M$ den M' ye bir B_f simetrik ve n -linear dönüşüm vardır (Linerizasyon ya da polarizasyon özelliği).

$M' = M$ iken n . dereceden dönüşüme M üzerinde n . dereceden dönüşüm denir. $M' = R$ iken n . dereceden dönüşüme bir n . dereceden form, bu durumda $B_f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ye de birleştirilmiş n -linear form denir (Burada $B_f(x, x, \dots, x) = f(x)$ olacağına dikkat ediniz.).

Özel olarak; M üzerindeki bir 1. dereceden form bir linear form olarak isimlendirilir. $n = 2$ için Tanım 2.7 de kuadratik ve $n = 3$ için Tanım 2.8 de kübik ifadeleri daha önce kullanılmıştı.

Tanım 2.10. $(R, +, \cdot)$ ve $(R', +', \cdot')$ iki halka olsun. $\Phi : R \rightarrow R'$ birebir ve örten bir homomorfizm (veya anti-homomorfizm) ise Φ dönüşümüne R den R' ye bir izomorfizm (veya anti-izomorfizm) denir. R nin kendisi üzerine bir izomorfizmine (veya anti-izomorfizmine) R üzerinde bir otomorfizm (veya anti-otomorfizm) denir.

Tanım 2.11. R bir halka olsun. i , R üzerinde özdeşlik dönüşümü olmak üzere mertebesi 2 olan bir f otomorfizmine (veya anti-otomorfizmine) R nin bir involusyonu (veya anti-involusyonu) denir.

Tanım 2.12. R bir halka ve f de R nin bir involusyonu (ya da anti-involusyonu) olsun. R nin f involusyonu (ya da anti-involusyonu) altında değişmez kalan elemanlarına R nin simetrik elemanları denir.

Şimdi, [3] den kübik cebir tanımını verebiliriz.

Tanım 2.13. R bir birimli halka ve M de bir birimli R -modül olsun. M üzerinde $x \rightarrow x^\#$ biçiminde bir kuadratik dönüşüm, M üzerinde bir N kübik form ve M üzerinde bir T simetrik 2-linear dönüşüm tanımlansın. Eğer M üzerinde aşağıdaki şartlar sağlanırsa M ye bir kübik R -cebir denir:

1) $x^{\#\#} = N(x)x$ dir.

2) $N(1) = 1$ dir.

3) $T(x^\#, y) = N(x, y)$ dir.

4) $1^\# = 1$ dir.

5) $x \times y = \frac{1}{2}[(x+y)^\# - x^\# - y^\#]$ ve $T(y) = T(y, 1)$ olmak üzere $1 \times y = \frac{1}{2}[T(y)1 - y]$ dir.

1-5) şartlarının hepsi R nin tüm skalar genişlemeleri altında sağlanır.

Bu tanımdaki N dönüşümü x de kuadratik y de lineer olan bir dönüşüm olarak ifade edilebilir [7]. Bu durum, yukarıdaki tanımda N yerine, x ve y sırasında, $N_{2,1}$ yazılarak $N_{2,1}(x, y)$ olarak da belirtilebilirdi.

Bir kübik cebir $U_x y = T(x, y)x - 2(x^\# \times y)$ eşitliği altında bir birimli kuadratik Jordan cebiridir [7].

Tanım 2.14. \square reel sayılar cismi, $\eta \notin \square$ ve $\eta^m = 0$ olmak üzere $A := \{x = x_0 + x_1\eta + x_2\eta^2 + \dots + x_{m-1}\eta^{m-1} \mid \forall x_i \in \square\}$ kümesi, bileşen bileşene toplama ve skalarla çarpma işlemleri altında bir bazı $\{1, \eta, \eta^2, \dots, \eta^{m-1}\}$ olan bir reel vektör uzayıdır. A vektör uzayı aşağıdaki çarpma işlemi altında

$$x \cdot y = (x_0 + x_1\eta + x_2\eta^2 + \dots + x_{m-1}\eta^{m-1})(y_0 + y_1\eta + y_2\eta^2 + \dots + y_{m-1}\eta^{m-1}) \\ = x_0y_0 + (x_0y_1 + x_1y_0)\eta + (x_0y_2 + x_1y_1 + x_2y_0)\eta^2 + \dots + (x_0y_{m-1} + x_1y_{m-2} + \dots + x_{m-1}y_0)\eta^{m-1}$$

bir cebir yapısına sahip olmaktadır. Bu cebire *m. dereceden reel plural cebir* adı verilmektedir [10]. Bu cebir ile ilgili ispatsız iki sonuç ifade edebiliriz.

Önerme 2.15. Bir $x = x_0 + x_1\eta + x_2\eta^2 + \dots + x_{m-1}\eta^{m-1} \in A$ elemanının tersinir olması için gerek ve yeter şart $x_0 \neq 0$ olmasıdır [10].

Önerme 2.16. A maksimal ideali ηA olan bir lokal halkadır. A nın tüm idealleri $1 \leq j \leq m$ olmak üzere $\eta^j A$ biçimindedir [10].

[10] da A cebirinin aşağıdaki formda elemanlara sahip $M_{mm}(\square)$ matris cebirine izomorf olduğu ifade edilmiştir:

$$X = \begin{bmatrix} x_0 & x_1 & x_2 & \dots & x_{m-2} & x_{m-1} \\ 0 & x_0 & x_1 & x_2 & \dots & x_{m-2} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & x_2 \\ \vdots & & & \ddots & x_0 & x_1 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & x_0 \end{bmatrix} \in M_{mm}(\square).$$

Bu sonucun detaylı ispatı için [12] ye bakılabilir. Bu çalışma boyunca \square cismi yerine bir F cismi alınarak $M_{mm}(F)$ matris cebiri üzerinde çalışılacaktır. Şimdi, [2] den bazı bilgiler vereceğiz.

Tanım 2.17. \mathbf{N} noktalar kümesini, \mathbf{D} doğrular kümesini, \in üzerinde olma bağıntısını ve \sim , \mathbf{N} ve \mathbf{D} üzerinde bir denklik (komşuluk) bağıntısını göstermek üzere aşağıdaki şartları sağlayan bir $M = (\mathbf{N}, \mathbf{D}, \in, \sim)$ yapısına bir projektif Klingenberg düzlemi denir ve kısaca PK ile gösterilir.

- PK1) Komşu olmayan herhangi iki $A, B \in \mathbf{N}$ noktasını birleştiren tam olarak bir $d \in \mathbf{D}$ doğrusu vardır,
- PK2) Komşu olmayan herhangi iki $c, d \in \mathbf{D}$ doğrusunun tam olarak bir $N \in \mathbf{N}$ arakesit noktası vardır,

PK3) M den bir $M^* = (\mathbf{N}^*, \mathbf{D}^*, \epsilon)$ projektif düzlemi üzerine her $A, B \in \mathbf{N}$ ve $c, d \in \mathbf{D}$ için

$$\Psi(A) = \Psi(B) \Leftrightarrow A \sim B \text{ ve } \Psi(c) = \Psi(d) \Leftrightarrow c \sim d$$

şartlarını sağlayacak biçimde bir Ψ epimorfizmi vardır.

Tanım 2.18. (R, I) birimli bir lokal halka olsun. Bu takdirde, $M(R) = (\mathbf{N}, \mathbf{D}, \epsilon, \sim)$ aşağıdaki gibi tanımlanan komşuluk bağıntılı bir üzerinde olma yapısıdır:

$$\mathbf{N} = \{(x, y, 1) \mid x, y \in R\} \cup \{(1, y, z) \mid y \in R, z \in I\} \cup \{(w, 1, z) \mid w, z \in I\},$$

$$\mathbf{D} = \{[m, 1, k] \mid m, k \in R\} \cup \{[1, n, p] \mid p \in R, n \in I\} \cup \{[q, n, 1] \mid q, n \in I\},$$

$$[m, 1, k] = \{(x, xm + k, 1) \mid x \in R\} \cup \{(1, zk + m, z) \mid z \in I\},$$

$$[1, n, p] = \{(yn + p, y, 1) \mid y \in R\} \cup \{(zp + n, 1, z) \mid z \in I\},$$

$$[q, n, 1] = \{(1, y, yn + q) \mid y \in R\} \cup \{(w, 1, wq + n) \mid w \in I\},$$

$$P = (x_1, x_2, x_3) \sim (y_1, y_2, y_3) = Q \Leftrightarrow x_i - y_i \in I (i = 1, 2, 3), \forall P, Q \in \mathbf{N},$$

$$g = [x_1, x_2, x_3] \sim [y_1, y_2, y_3] = h \Leftrightarrow x_i - y_i \in I (i = 1, 2, 3), \forall g, h \in \mathbf{D}.$$

Teorem 2.19. (R, I) birimli bir lokal halka olsun. $M(R)$ bir PK-düzlemdir ve her bir dezargsel PK-düzlemi bir $M(R)$ ye izomorftur.

3. Temel Sonuçlar

Bu bölümde F bir cisim, $\eta \notin F$ ve $\eta^m = 0$ olmak üzere $A := F + F\eta + F\eta^2 + \dots + F\eta^{m-1}$ kümesi üzerinde bileşen bileşene toplama ve aşağıdaki çarpma işlemi tanımlansın: $0 \leq i, j \leq m-1$ için $x_i, y_j \in F$ olmak üzere

$$\begin{aligned} x \cdot y &= (x_0 + x_1\eta + x_2\eta^2 + \dots + x_{m-1}\eta^{m-1})(y_0 + y_1\eta + y_2\eta^2 + \dots + y_{m-1}\eta^{m-1}) \\ &= x_0y_0 + (x_0y_1 + x_1y_0)\eta + (x_0y_2 + x_1y_1 + x_2y_0)\eta^2 + \dots + (x_0y_{m-1} + x_1y_{m-2} + \dots + x_{m-1}y_0)\eta^{m-1} \\ &= \sum_{k=0}^{m-1} \left(\sum_{i+j=k} x_i y_j \right) \eta^k. \end{aligned}$$

Bu takdirde, A maksimal ideali (tüm tersinir olmayan elemanların oluşturduğu küme) $I = \eta A$ olan birimli değişmeli lokal halkadır. Böylece, Teorem 2.19 dan $M(A)$ nın bir PK-düzlem olacağı açıktır. Üstelik, Tanım 2.14 den A m . dereceden plural F -cebir olarak isimlendirilebilir. Dahası bu cebir $M_{mm}(F)$ matris cebirine izomorftur. Bu makalede $\mathbf{J} := M_{mm}(F)$ matris cebiri üzerinde çalışılacaktır. \mathbf{J} kümesi üzerinde, sırasıyla, ek alma dönüşümü, iz form ve norm form tanımlanacak ve bazı cebirsel sonuçlar elde edilecektir. Bu sonuçlar yardımıyla \mathbf{J} kümesi üzerinde bir m . dereceden cebir yapısı kurulmuş olacaktır.

Tanım 3.1. ${}^\# : \mathbf{J} \rightarrow \mathbf{J}$ için $X \rightarrow X^\# = Ek(X) = Adj(X)$ biçiminde tanımlanan dönüşüme *ek (adjoint) alma dönüşümü*, $X^\#$ e de X matrisinin *eki (adjointi)* denir.

Böylece, herhangi $X = \begin{bmatrix} x_0 & x_1 & x_2 & \cdots & x_{m-2} & x_{m-1} \\ 0 & x_0 & x_1 & x_2 & \cdots & x_{m-2} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & x_2 \\ \vdots & & & \ddots & x_0 & x_1 \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & x_0 \end{bmatrix} \in \mathbf{J}$ için

$$m \geq 3 \text{ için } X_{00} = (x_0)^{m-3} (x_0^2) \tag{3.1}$$

$$m \geq 3 \text{ için } X_{10} = (x_0)^{m-3} (-x_1 x_0),$$

$2 \leq i \leq m-1$ için

$$X_{i0} = x_0^{m-(i+1)} \left[\begin{aligned} & (-1)^i (x_1)^i + (-1)^{i+1} \left(\frac{(i-1)!}{(i-2)!!} (x_1)^{i-2} x_2 \right) x_0 + \\ & (-1)^{i+2} \left(\frac{(i-2)!}{(i-3)!!} (x_1)^{i-3} x_3 + \frac{(i-2)!}{(i-4)!2!} (x_1)^{i-4} x_2^2 \right) x_0^2 + \\ & (-1)^{i+3} \left(\frac{(i-3)!}{(i-4)!!} (x_1)^{i-4} x_4 + \frac{(i-3)!}{(i-5)!!1!} (x_1)^{i-5} x_2 x_3 + \frac{(i-3)!}{(i-6)!3!} (x_1)^{i-6} x_2^3 \right) x_0^3 + \\ & \vdots \\ & + (-1)^{i+(i-3)} \left(\sum_{\substack{r+s+t=i \\ r \neq s \neq t}} \left(\frac{3!}{1!!1!!} \right) x_r x_s x_t + \sum_{\substack{2s+t=i \\ r=s \neq t}} \left(\frac{3!}{2!!} \right) x_s^2 x_t + \sum_{\substack{3r=i \\ r=s=t}} \left(\frac{3!}{3!} \right) x_r^3 \right) (x_0)^{i-3} + \\ & (-1)^{i+(i-2)} \left(\sum_{\substack{j+k=i \\ j \neq k}} \left(\frac{2!}{1!!} \right) x_j x_k + \sum_{\substack{2j=i \\ j=k}} \left(\frac{2!}{2!} \right) (x_j)^2 \right) (x_0)^{i-2} + \\ & (-1)^{i+(i-2)} (x_i) (x_0)^{i-1} \end{aligned} \right]$$

olmak üzere $X^\# = adj(X) =$

$$\begin{bmatrix} X_{00} & X_{10} & X_{20} & \cdots & \cdots & \cdots & X_{(m-2)0} & X_{(m-1)0} \\ 0 & X_{00} & X_{10} & X_{20} & \cdots & \cdots & X_{(m-3)1} & X_{(m-2)0} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & & & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & & & & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & & & & & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & X_{00} \end{bmatrix} \in \mathbf{J}$$

olduğu görülür. Burada, $\alpha \in F$ için $(\alpha X)^\# = \alpha^{(m-1)} X^\#$ olduğuna dikkat ediniz. Yani, adjoint alma dönüşümü $(m-1)$. dereceden homojen bir fonksiyondur. Üstelik \mathbf{J} nin herhangi X_1, X_2, \dots, X_{m-1} elemanları ve $H \subseteq \{1, 2, 3, \dots, m-1\}$ için \mathbf{J}^{m-1} den \mathbf{J} ye

$$Q(X_1, X_2, \dots, X_{m-1}) = X_1 \times X_2 \times \cdots \times X_{m-1} := \frac{1}{(m-1)!} \left(\sum_{k=1}^{m-1} (-1)^{(m-1)-k} \sum_{\substack{H, \\ |H|=k}} (S_H)^\# \right), S_H := \sum_{i \in H} x_i \quad (3.2)$$

biçiminde bir $(m-1)$ -li işlem tanımlansın. Burada, $Q(X, X, \dots, X) = X \times X \times \cdots \times X = X^\#$ olacağına dikkat ediniz.

$Q(X_1, X_2, \dots, X_{m-1})$, \mathbf{J} üzerinde bir simetrik ve $(m-1)$ -lineer dönüşümdür. Böylece, aşağıdaki teoremi ifade edebiliriz.

Teorem 3.2. $^\#$ ek alma dönüşümü \mathbf{J} üzerinde bir $(m-1)$. dereceden dönüşümdür.

Şimdi, $Q(X_1, X_2, \dots, X_{m-1})$ olarak tanımlanan dönüşüm ile ilgili bazı sonuçlar vermek istiyoruz:

\mathbf{J} nin herhangi X_1, X_2, \dots, X_{m-1} elemanları verilsin ve X_1, X_2, \dots, X_{m-1} matrislerinin esas köşegen üzerindeki elemanları, sırasıyla, $x_{10}, x_{20}, \dots, x_{(m-1)0}$ olsun. (3.2) de $m = 3$ alınırsa $^\#$ dönüşümü

kuadratik bir dönüşüm olmak üzere $X_1 \times X_2 = \frac{1}{2} \left[(X_1 + X_2)^\# - X_1^\# - X_2^\# \right]$ matrisinin esas köşegeni

üzerindeki elemanları $\frac{1}{2} \left[(x_{10} + x_{20})^2 - (x_{10})^2 - (x_{20})^2 \right] = \frac{1}{2} 2x_{10}x_{20} = x_{10}x_{20}$ olarak, $m = 4$ alınırsa $^\#$

dönüşümü kübik bir dönüşüm olmak üzere

$$X_1 \times X_2 \times X_3 = \frac{1}{6} \left[(X_1 + X_2 + X_3)^\# - (X_1 + X_2)^\# - (X_1 + X_3)^\# - (X_2 + X_3)^\# + X_1^\# + X_2^\# + X_3^\# \right]$$

matrisinin esas köşegeni üzerindeki elemanları

$$\frac{1}{6} \left[(x_{10} + x_{20} + x_{30})^3 - (x_{10} + x_{20})^3 - (x_{10} + x_{30})^3 - (x_{20} + x_{30})^3 + (x_{10})^3 + (x_{20})^3 + (x_{30})^3 \right]$$

biçiminde olup burada gerekli sadeleşmeler yapılırsa $\frac{1}{6} 6x_{10}x_{20}x_{30} = x_{10}x_{20}x_{30}$ olarak elde edilir. $m = 5$

için $X_1 \times X_2 \times X_3 \times X_4$ matrisinin esas köşegen üzerindeki elemanların

$\frac{1}{24} 24x_{10}x_{20}x_{30}x_{40} = x_{10}x_{20}x_{30}x_{40}$ olacağı görülebilir. Tümevarım ile $X_1 \times X_2 \times \dots \times X_{m-1}$ matrisinin esas köşegen üzerindeki elemanlarının $x_{10}x_{20}x_{30} \dots x_{(m-1)0}$ olacağı sonucuna varılır. Bu durumda, aşağıdaki teoremi ifade edebiliriz.

Sonuç 3.3. \mathbf{J} nin herhangi X_1, X_2, \dots, X_{m-1} elemanları verilsin ve X_1, X_2, \dots, X_{m-1} matrislerinin esas köşegen üzerindeki elemanları, sırasıyla, $x_{10}, x_{20}, \dots, x_{(m-1)0}$ olsun. Bu takdirde $X_1 \times X_2 \times \dots \times X_{m-1}$ matrisinin esas köşegen üzerindeki elemanları $x_{10}x_{20} \dots x_{(m-1)0}$ dır.

Tanım 3.4. $T : \mathbf{J} \rightarrow \mathbf{F}$ için $X \rightarrow T(X) = iz(X)$ biçiminde tanımlanan dönüşüme *iz form*, $T(X)$ e de X matrisinin *izi* denir.

Bu tanıma göre, $X = \begin{bmatrix} x_0 & x_1 & x_2 & \dots & x_{m-2} & x_{m-1} \\ 0 & x_0 & x_1 & x_2 & \dots & x_{m-2} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & x_2 \\ \vdots & & & \ddots & x_0 & x_1 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & x_0 \end{bmatrix} \in \mathbf{J}$ için $T(X) = m(x_0)$ olur.

Teorem 3.5. T iz formu lineerdir.

İspat: İspatı, kolayca elde edilebilir.

Tanım 3.6. $N : \mathbf{J} \rightarrow \mathbf{F}$ için $X \rightarrow N(X) = \det(X)$ biçiminde tanımlanan dönüşüme *norm form*, $N(X)$ e de X matrisinin *determinantı* denir.

Teorem 3.7. Her $X, Y \in \mathbf{J}$ için $N(XY) = N(X)N(Y)$ dir (yani, norm form çarpımsaldır).

İspat: $N(XY) = \det(XY) = \det(X)\det(Y) = N(X)N(Y)$ olur ki bu da ispatı tamamlar.

Herhangi bir $X = \begin{bmatrix} x_0 & x_1 & x_2 & \dots & x_{m-2} & x_{m-1} \\ 0 & x_0 & x_1 & x_2 & \dots & x_{m-2} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & x_2 \\ \vdots & & & \ddots & x_0 & x_1 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & x_0 \end{bmatrix} \in \mathbf{J}$ için $N(X) = (x_0)^m$ dir. Ayrıca, $\alpha \in \mathbf{F}$ için

$N(\alpha X) = \alpha^m N(X)$ olduğuna dikkat ediniz. Bu sebeple, N dönüşümü m . dereceden homojen bir fonksiyondur. Üstelik, \mathbf{J} nin herhangi X_1, X_2, \dots, X_m elemanları ve $H \subseteq \{1, 2, 3, \dots, m\}$ için \mathbf{J}^m den \mathbf{F} ye

$$N(X_1, X_2, \dots, X_{m-1}, X_m) = \frac{1}{m!} \sum_{k=1}^m (-1)^{m-k} \sum_{\substack{H \\ |H|=k}} N(S_H), S_H := \sum_{i \in H} x_i \quad (3.3)$$

olarak tanımlanan dönüşüm \mathbf{J} üzerinde bir simetrik ve m -lineer dönüşümdür. Şimdi, bu dönüşüm hakkında bazı sonuçlar vermek istiyoruz:

X_1, X_2, \dots, X_m matrislerinin esas köşegen üzerindeki elemanları, sırasıyla, $x_{10}, x_{20}, \dots, x_{m0}$ olmak üzere (3.3) de $m=2$ alınırsa, $N(X_1, X_2) = \frac{1}{2} [N(X_1 + X_2) - N(X_1) - N(X_2)]$ eşitliğinden

$$N(X_1, X_2) = \frac{1}{2} [(x_{10} + x_{20})^2 - (x_{10})^2 - (x_{20})^2] = x_{10}x_{20} \in \mathbb{F} \quad \text{ve} \quad m=3 \quad \text{alınırsa}$$

$$N(X_1, X_2, X_3) = \frac{1}{6} \left[\begin{aligned} &N(X_1 + X_2 + X_3) - N(X_1 + X_2) - N(X_1 + X_3) \\ &- N(X_2 + X_3) + N(X_1) + N(X_2) + N(X_3) \end{aligned} \right] \quad \text{eşitliğinden}$$

$$N(X_1, X_2, X_3) = \frac{1}{6} \left[\begin{aligned} &(x_{10} + x_{20} + x_{30})^3 - (x_{10} + x_{20})^3 - (x_{10} + x_{30})^3 \\ &- (x_{20} + x_{30})^3 + (x_{10})^3 + (x_{20})^3 + (x_{30})^3 \end{aligned} \right] \quad \text{elde edilir. Son eşitlikte gerekli}$$

sadeleştirmeler yapılırsa $N(X_1, X_2, X_3) = x_{10}x_{20}x_{30} \in \mathbb{F}$ bulunur. Böyle devam edilerek, tümevarımdan, $N(X_1, X_2, X_3, \dots, X_m) = x_{10}x_{20}x_{30} \cdots x_{m0} \in \mathbb{F}$ olacağı açıktır. Böylece aşağıdaki teoremi ifade edebiliriz.

Teorem 3.8. $N: \mathbf{J}^m \rightarrow \mathbb{F}$ dönüşümü $N(X_1, X_2, \dots, X_{m-1}, X_m) = x_{10}x_{20} \cdots x_{m0} \in \mathbb{F}$ özelliğinde bir m . dereceden formdur.

Tanım 3.9. $X \rightarrow T(X) = iz(X)$ lineer fonksiyonu yardımıyla $\mathbf{J} \times \mathbf{J}$ den \mathbb{F} ye

$$(X_1, X_2) \rightarrow T(X_1, X_2) := T(X_1 X_2) = iz(X_1 X_2)$$

biçiminde tanımlanan T dönüşümüne *jenerik iz form* adı verilir.

Sonuç 3.10. \mathbf{J} nin herhangi X_1, X_2 elemanları verilsin ve X_1, X_2 matrislerinin esas köşegeni üzerindeki elemanları, sırasıyla, x_{10}, x_{20} olsun. Bu takdirde, $T(X_1, X_2) = m(x_{10}x_{20})$ 'dir.

İspat: \mathbf{J} deki çarpma işlemi dikkate alınırsa $X_1 X_2$ matrisinin esas köşegeni üzerindeki elemanların $x_{10}x_{20}$ biçiminde olacağı açıktır. Dolayısıyla $T(X_1, X_2) = T(X_1 X_2) = m(x_{10}x_{20})$ olur.

Sonuç 3.11. T jenerik iz formu simetriktir.

İspat: Sonuç 3.10 yardımıyla $T(X_2, X_1) = T(X_2 X_1) = m(x_{20}x_{10}) = m(x_{10}x_{20}) = T(X_1, X_2)$ 'dir.

Teorem 3.12. \mathbf{J} nin herhangi X_1, X_2, \dots, X_m elemanları verilsin. Bu takdirde, $mN(X_1, X_2, \dots, X_{m-1}, X_m) = T(X_1 \times (X_2 \times \cdots \times X_{m-1}), X_m)$ dir.

İspat: X_1, X_2, \dots, X_m matrislerinin esas köşegeni üzerindeki elemanları, sırasıyla, $x_{10}, x_{20}, \dots, x_{m0}$ olsun. Teorem 3.8 den $N(X_1, X_2, \dots, X_{m-1}, X_m) = x_{10}x_{20} \cdots x_{(m-1)0}x_{m0}$ dir. Hipotezdeki eşitliğin sağ tarafındaki $X_1 \times (X_2 \times \cdots \times X_{m-1})$ matrisinin esas köşegen üzerindeki elemanlarının $x_{10}x_{20} \cdots x_{(m-1)0}$ olduğu Sonuç 3.3 den açıktır. Üstelik, Tanım 3.9 dan $T(X_1 \times (X_2 \times \cdots \times X_{m-1}), X_m) = T([X_1 \times (X_2 \times \cdots \times X_{m-1})] X_m)$ yazılabilir ki Sonuç 3.10 yardımıyla $[X_1 \times (X_2 \times \cdots \times X_{m-1})] X_m$ matrisinin esas köşegeni üzerindeki elemanlarının $(x_{10}x_{20} \cdots x_{(m-1)0})x_{m0}$ olduğunu kolayca görülebilir. Böylece, $T(X_1 \times (X_2 \times \cdots \times X_{m-1}), X_m) = m[(x_{10}x_{20} \cdots x_{(m-1)0})x_{m0}]$ bulunmuş olur. Buradan $T(X_1 \times (X_2 \times \cdots \times X_{m-1}), X_m) = mN(X_1, X_2, \dots, X_{m-1}, X_m)$ sonucuna varılmış olur.

Teorem 3.12 de $m = 3$ seçilirse Tanım 2.13 ün 3. şartı yardımıyla $3N(x, x, y) = N(x, y)$ sonucu elde edilir.

Teorem 3.13. \mathbf{J} nin herhangi X_1, X_2, \dots, X_{m-1} elemanları verilsin. Bu takdirde, $T(X_1 \times (X_2 \times \cdots \times X_{m-1}), X_m) = T(X_1, (X_2 \times \cdots \times X_{m-1}) \times X_m)$ dir.

İspat: Teorem 3.12 den $N(X_1, X_2, \dots, X_{m-1}, X_m) = \frac{1}{m}T(X_1 \times (X_2 \times \cdots \times X_{m-1}), X_m)$ ve N de X_1 ile X_m bileşenlerinin yerleri değiştirilerek yine Teorem 3.12 $N(X_m, X_2, \dots, X_{m-1}, X_1) = \frac{1}{m}T(X_m \times (X_2 \times \cdots \times X_{m-1}), X_1)$ eşitlikleri yazılabilir. Bu durumda N simetrik olduğundan her iki eşitliğin sağ tarafındaki terimler birbirine eşittir, yani $m \neq 0$ olduğundan $T(X_1 \times (X_2 \times \cdots \times X_{m-1}), X_m) = T(X_m \times (X_2 \times \cdots \times X_{m-1}), X_1)$ dir. Bu eşitliğin sağ tarafında T nin simetrik bir dönüşüm olduğu kullanılırsa $T(X_m \times (X_2 \times \cdots \times X_{m-1}), X_1) = T(X_1, X_m \times (X_2 \times \cdots \times X_{m-1}))$ elde edilir. Son eşitliğin sağ tarafında \times işleminin simetrik olduğu kullanılırsa $T(X_1, X_m \times (X_2 \times \cdots \times X_{m-1})) = T(X_1, (X_2 \times \cdots \times X_{m-1}) \times X_m)$ bulunur. Böylece istenen sonuç elde edilmiş olur.

Teorem 3.13 deki eşitliğe T nin birleşme özelliği de denir.

Sonuç 3.14. $X_1, X_2, \dots, X_{m-1} \in \mathbf{J}$ matrislerinin esas köşegeni üzerindeki elemanları, sırasıyla, $x_{10}, x_{20}, \dots, x_{(m-1)0}$ olsun. Bu takdirde, $T(X_1 \times (X_2 \times \cdots \times X_{m-1})) = m(x_{10}x_{20} \cdots x_{(m-1)0})$ dir.

İspat: Bu sonucun ispatı Sonuç 3.3 den açıktır. Buradaki ispat, Teorem 3.12 ve Tanım 3.9 yardımıyla verilecektir. $N(X_1, X_2, \dots, X_{m-1}, X_m)$ de X_m yerine I_m birim matrisi alınırsa, $N(X_1, X_2, \dots, X_{m-1}, I_m) = \frac{1}{m}T(X_1 \times (X_2 \times \cdots \times X_{m-1}), I_m) = \frac{1}{m}T(X_1 \times (X_2 \times \cdots \times X_{m-1}))$ olup bu eşitlikten $T(X_1 \times (X_2 \times \cdots \times X_{m-1})) = mN(X_1, X_2, \dots, X_{m-1}, I_m) = m(x_{10}x_{20} \cdots x_{(m-1)0}1)$ elde edilir.

Sonuç 3.15. $X_1 \in \mathbf{J}$ matrisinin esas köşegeni üzerindeki elemanı x_{10} ve $\#$ dönüşümü $(m-1)$. dereceden bir dönüşüm olmak üzere $T(X_1^\#) = m(x_{10})^{m-1}$ dir.

İspat: İspat için Sonuç 3.14 de $X_{m-1} = \dots = X_2 = X_1$ seçilmesi yeterlidir. Böylece,

$$T\left(\underbrace{X_1 \times X_1 \times \dots \times X_1}_{m-1 \text{ tane}}\right) = T(X_1^\#) = m(x_{10}x_{10} \dots x_{10}) = m(x_{10})^{m-1} \text{ elde edilir.}$$

Sonuç 3.16. $X_1 \in \mathbf{J}$ için $N(X_1^\#) = [N(X_1)]^{m-1}$ dir.

İspat: (3.1) yardımıyla ve X yerine X_1 alarak (yani $x_0 = x_{10}$),

$$N(X_1^\#) = (X_{00})^m = [(x_{10})^{m-3}(x_{10}^2)]^m = [(x_{10})^{m-1}]^m = [(x_{10})^m]^{m-1} = [N(X_1)]^{m-1} \text{ olduğu görülür.}$$

Teorem 3.17. $X \in \mathbf{J}$ matrisinin esas köşegeni üzerindeki elemanı x_0 olmak üzere

$$\frac{1}{(m^{m-2} - 1)} \left[(T(X))^{m-1} - T(X^{m-1}) \right] = T(X^\#) \text{ dir.}$$

İspat: $(T(X))^{m-1} = (mx_0)^{m-1}$ ve $T(X^{m-1}) = T\left(\underbrace{XX \dots X}_{m-1 \text{ tane}}\right) = T(X, X, \dots, X) = m(x_0)^{m-1}$ eşitlikleri

taraf tarafa çıkarılırsa

$$(T(X))^{m-1} - T(X^{m-1}) = (mx_0)^{m-1} - m(x_0)^{m-1} = (m^{m-1} - m)(x_0)^{m-1} = m(m^{m-2} - 1)(x_0)^{m-1} \text{ elde}$$

edilir. $T(X^\#) = m(x_0)^{m-1}$ olduğundan $\frac{1}{(m^{m-2} - 1)} \left[(T(X))^{m-1} - T(X^{m-1}) \right] = T(X^\#)$ bulunur.

[10, s.158] de, N dönüşümü X_1 de $(m-1)$. dereceden ve X_2 de lineer olan bir dönüşüm olmak üzere

$X_2 \rightarrow N_{m-1,1}(X_1, X_2)$ bir lineer dönüşüm ve T 2-lineer formu non-dejenere iken

$N_{m-1,1}(X_1, X_2) = T(X_1^\#, X_2)$ olacak biçimde bir tek $X_1^\# \in \mathbf{J}$ var olduğu belirtilmektedir. Şimdi, benzer özellikte olan bu çalıştığımız dönüşümler için bu sonucu buraya uyarlamak istiyoruz. Şayet,

$mN\left(\underbrace{X_1, X_1, \dots, X_1}_{m-1 \text{ tane}}, X_2\right)$ yerine $N_{m-1,1}(X_1, X_2)$ alırsak Teorem 3.12 nin bir özel durumu aşağıdaki

biçimde bir sonuç olarak ifade edilebilir.

Sonuç 3.18. $X_1, X_2 \in \mathbf{J}$ matrisleri için $T(X_1^\#, X_2) = N_{m-1,1}(X_1, X_2)$ dir.

İspat: Teorem 3.12 de X_m yerine X_2 ve diğerleri X_1 olarak seçilirse

$$T(X_1 \times (X_1 \times \dots \times X_1), X_2) = mN(X_1, X_1, \dots, X_1, X_2) \text{ eşitliği bulunur. Buradan,}$$

$$T(X_1^\#, X_2) = mN(X_1, X_1, \dots, X_1, X_2) = N_{m-1,1}(X_1, X_2) \text{ sonucuna varılır.}$$

Sonuç 3.19. $X_1 \in \mathbf{J}$ için $T(X_1^\#, 1) = T(X_1^\#)$ dir.

İspat: $1 = I_m$ olmak üzere Tanım 3.9 dan $T(X_1^\#, I_m) = T(X_1^\# I_m) = T(X_1^\#)$ elde edilir.

Şimdi, $XX^\#$ çarpımını hesaplayalım:

$$\begin{aligned}
 XX^\# &= \begin{bmatrix} x_0 & x_1 & x_2 & \cdots & x_{m-2} & x_{m-1} \\ 0 & x_0 & x_1 & x_2 & \cdots & x_{m-2} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & x_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_{00} & X_{10} & X_{20} & \cdots & \cdots & \cdots & X_{(m-2)0} & X_{(m-1)0} \\ 0 & X_{00} & X_{10} & X_{20} & \cdots & \cdots & X_{(m-3)1} & X_{(m-2)0} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & X_{20} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & X_{00} \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} x_0 X_{00} & (x_0 X_{10} + x_1 X_{00}) & \cdots & \cdots & (x_0 X_{(m-1)0} + x_1 X_{(m-2)0} + \cdots + x_{m-2} X_{10} + x_{m-1} X_{00}) \\ 0 & x_0 X_{00} & (x_0 X_{10} + x_1 X_{00}) & \cdots & y_{m-2} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & y_2 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & x_0 X_{00} & (x_0 X_{10} + x_1 X_{00}) \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & x_0 X_{00} \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} x_0 (x_0)^{m-3} (x_0^2) & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & x_0 (x_0)^{m-3} (x_0^2) & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & x_0 (x_0)^{m-3} (x_0^2) & 0 \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & x_0 (x_0)^{m-3} (x_0^2) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (x_0)^m & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & (x_0)^m & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & (x_0)^m & 0 \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & (x_0)^m \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} \det(X) & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & \det(X) & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \det(X) & 0 \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & \det(X) \end{bmatrix} = \det(X) I_m
 \end{aligned}$$

elde ederiz. Böylece, aşağıdaki teoremi ifade edebiliriz.

Teorem 3.20. $X \in \mathbf{J}$ için $XX^\# = X^\#X = \det(X) = N(X)$ dir.

[22, Lemma 11.13 (b)] de, $(X^\#)^\# = N(X)^{m-2} X$ olarak verilen sonucun burada geçerli olduğunu belirtmekle yetiniyoruz. Ayrıca, $1 := I_m$ olmak üzere $N(1) = 1$ ve $1^\# = 1$ olduğunu görmek de çok kolaydır.

Böylece bir M R -modülü üzerinde Tanım 2.13 de verilen kübik cebir tanımını, aşağıdaki tanım yardımıyla genelleştirebiliriz:

Tanım 3.21. M , birimi 1 olan bir R -modül olsun. M üzerinde $X \rightarrow X^\#$ biçiminde bir $(m-1)$. dereceden dönüşüm, M üzerinde m . dereceden bir N form ve M üzerinde simetrik 2-lineer bir T dönüşümü tanımlansın. Eğer M üzerinde aşağıdaki şartlar sağlanırsa M ye bir m . dereceden R -cebir denir:

1) $(X^\#)^\# = N(X)^{m-2} X$ dir.

2) $N(1) = 1$ dir.

3) $T(X_1^\#, X_2) = N_{m-1,1}(X_1, X_2)$ dir (Bu durumda N dönüşümü X_1 de $(m-1)$. dereceden ve X_2 de 1. dereceden bir dönüşüm olarak tanımlanır.).

4) $1^\# = 1$ dir.

5) $H \subseteq \{1, 2, 3, \dots, m-1\}$ ve $S_H := \sum_{i \in H} x_i$ için $X_1 \times X_2 \times \dots \times X_{m-1} = \frac{1}{(m-1)!} \left(\sum_{k=1}^{m-1} (-1)^{(m-1)-k} \sum_{\substack{H, \\ |H|=k}} (S_H)^\# \right)$ dir.

m . dereceden R -cebirin bir $(m-1)$. dereceden bir Jordan cebiri ya da başka bir cebir olmasıyla ilgili önce gerekli olan bağıntı belirlenmeli ve daha sonra Tanım 2.13 5) deki diğer ifadelerin buradaki karşılıkları yazılmalıdır. Mesela, $m=3$ iken bir kübik cebirin bir kuadratik Jordan cebiri olması $U_X Y = T(X, Y) X - 2(X^\# \times Y)$ bağıntısı ile verilmişti ve bu bağıntı da $X=1$ alınarak $U_1 Y = Y$ ve $T(Y) = T(Y, 1)$ ($m=3$ iken Tanım 3.9 daki jenerik iz formun özelliği) oldukları kullanılarak $1 \times Y = \frac{1}{2} [T(Y)1 - Y]$ eşitliği elde edilmiştir.

4. Sonuç

Bu çalışmada, $m=3$ durumu için kübik cebir olarak ifade edilen bir kavramın $m > 3$ için m . dereceden bir cebir tanımına nasıl genişletileceği gösterilmiştir. Bu genelleştirmeyi yapabilmek için özel bir matris cebirinden faydalanılmıştır. Bu matris cebiri üzerinde bir norm form (bir matrisin determinanı), bir iz form (bir matrisin izi) ve bir ek alma dönüşümü (bir matrisin adjointi) tanımlanmış ve bu dönüşümler yardımıyla bu matris cebirinin bir m . dereceden cebir yapısına sahip olması için gerekli şartlar tespit edilmiştir.

Kaynaklar

[1] Hughes D.R., Piper F.C. 1973. *Projective Planes*, Springer-Verlag, New York.
 [2] Baker C.A., Lane N.D., Lorimer J.W. 1991. A coordinatization for Moufang-Klingenberg Planes. *Simon Stevin*, 65: 3-22.
 [3] Bix R. 1980. Octonion planes over local rings, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 261 (2): 417-438.
 [4] Jordan P. 1949. Über Eine Nicht-Desarguessche Ebene Projektive Geometrie, *Abh. Math. Sem. Univ., Hamburg*, 16: 74-76.
 [5] Jacobson N. 1968. *Structure and Representations of Jordan Algebras*, Colloq. Publ., 39, Amer. Math. Soc., Providence, R.I.
 [6] Jacobson N. 1969. *Lectures on Quadratic Jordan Algebras*, Lecture Notes. Tata Institute of Fundamental Research, Bombay.
 [7] McCrimmon K. 1969. The Freudenthal-Springer-Tits Constructions of Exceptional Jordan Algebras, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 139: 495-510.

- [8] Faulkner J.R. 1970. *Octonion planes defined by quadratic Jordan algebras*, Mem. Amer. Math. Soc., 104.
- [9] McCrimmon K. 2004. *A Taste of Jordan Algebras*, Springer, New York.
- [10] Jukl M. 1993. Linear forms on free modules over certain local rings. Acta Univ. Palack. Olomuc. Fac. Rerum Natur. Math., 32: 49-62.
- [11] Jukl M. 1995. Grassmann formula for certain type of modules, Acta Univ. Palack. Olomuc. Fac. Rerum Natur. Math., 34: 69-74.
- [12] Erdogan F.O., Ciftci S., Akpınar A. 2016. On Modules over Local Rings. Analele Univ. "Ovidius" din Constanta, Math Series, 24 (1): 217-230.
- [13] Ciftci S., Erdogan F.O. 2017. On projective coordinate spaces. Filomat, 31 (4): 941-952.
- [14] Beachy J.A. 1999. *Introductory Lectures on Rings and Modules*, London Mathematical Society Student Texts 47, Cambridge Univ. Press, UK.
- [15] Blyth T.S., Robertson E.F. 2002. *Further Linear Algebra*, Springer, UK.
- [16] Çiftçi S. 2015. *Lineer Cebir*, Dora Basın Yayın Dağıtım, Bursa.
- [17] Elman R., Karpenko N., Merkurjev A. 2008. *The Algebraic and Geometric Theory of Quadratic Forms*. Amer. Math. Soc., Colloguium Publications, 56.
- [18] Malik D.S., Mordeson J.M., Sen M.K. 1997. *Fundamentals of Abstract Algebra*, The McGraw-Hill, New York.
- [19] McDonald B.R. 1976. *Geometric Algebra over Local Rings*, Marcel Dekker, New York.
- [20] Schafer R.D. 1959. On Cubic Forms Permitting Composition. Proc. of the Amer. Math. Soc., 10 (6): 917-925.
- [21] Thomas E.G.F. 2014. A Polarization Identity for Multilinear Maps. Indagationes Mathematicae, 25: 468-474.
- [22] Faulkner J.R. 2014. *The Role of Nonassociative Algebra in Projective Geometry*, Graduate Studies in Mathematics, 159, Amer. Math. Soc., Providence, R.I.

Araştırma Makalesi / Research Article

Mısır (*Zea mays* L.) Fidelerinde Kadmiyum Toksisitesi ile Nitrik Oksit Arasındaki Biyokimyasal İlişkiler

Songül ÇANAKCI-GÜLENGÜL*, Didem DEVECİ, Fadime KARABULUT

Fırat Üniversitesi, Biyoloji Bölümü, Elazığ

(ORCID: 0000-0002-5731-6175) (ORCID: 0000-0001-8176-8203) (ORCID: 0000-0001-5186-2303)

Öz

Bu çalışmada, 15 günlük mısır (*Zea mays* L.) fidelerine, önceden farklı sodyum nitroprussid (SNP) (25 ve 50 µM) konsantrasyonları uygulandıktan sonra, bu fidelerin farklı kadmiyum (25,50 ve 75 µM) konsantrasyonlarına karşı verdiği biyokimyasal cevaplar araştırıldı. Fidelere yapılan tüm uygulamalar hidroponik ortamda uygulandı. Kadmiyum (Cd) uygulanan mısır fidelerinin köklerinde ve yapraklarında SNP ön uygulamasız fidelerde, kontrole kıyasla okside glutatyon (GSSG) ve redükte glutatyon (GSH) miktarlarında artma ve SNP ön uygulamalı fidelerde ise azalma tespit edildi. Fidelere uygulanan kadmiyum konsantrasyonları arttıkça, hem SNP ön uygulamasız, hem de SNP ön uygulamalı fidelerde kontrol grubu fidelerine kıyasla 16:0 (palmitik asit) yapraklarda ve köklerde artmıştır. Tek başına SNP uygulamalarında, 16:0 üzerinde kontrole kıyasla, 50 µM SNP daha az bulunmuştur. Cd uygulamaları ile SNP ön uygulamasız ve SNP ön uygulamalı fidelerde 16:1 (palmioleik asit) yapraklarda genel olarak artarken, bazı konsantrasyonlarda SNP ön uygulamasıyla bu artış hafifletilmiştir. Cd uygulamaları ile SNP ön uygulamasız ve SNP ön uygulamalı fidelerde 18:0 (stearik asit) köklerde ve 18:2 (linoleik asit) kök ve yapraklarda artmıştır. Cd uygulamaları ile SNP ön uygulamasız fidelerde 18:3 (linolenik asit) yaprakta azalırken; SNP ön uygulamalı bazı fidelerde ise 18:3 miktarı yapraklarda artmıştır. Genel olarak 50 µM SNP ön uygulamasının Cd toksisitesini baskılama da 25 µM SNP' den daha başarılı bulundu.

Anahtar kelimeler: Mısır (*Zea mays* L.), SNP, Nitrik oksit, Kadmiyum toksisitesi.

Investigation of The Relationship Between Cadmium's Toxicity and Nitric Oxide in Corn (*Zea mays* L.) Plants

Abstract

In this study, after 15 day old corn (*Zea mays* L.) seedlings apply firstly to different concentrations (25 and 50 µM) of sodium nitroprusside (SNP), biochemical responses of these seedlings to different concentrations (25, 50 and 75 µM) of cadmium are examined. All applications made to seedlings were in hydroponic surroundings. In the amount of reduced glutathione (GSH) and oxidized glutathione (GSSG) were increased in the roots and shoots of cadmium (Cd)-administered corn seedlings in SNP non-pretreatment seedlings once compared to the control and they were decreased in SNP pretreatment seedlings. As the cadmium concentrations applied to the seedlings increased both the SNP non-pretreatment and the SNP pretreatment seedlings, 16:0 (palmitic acid) increased in the roots and shoots once compared to the control group seedlings. Only In SNP applications was found less than 50 µM SNP at 16:0 once compared to control. With Cd applications, SNP non-pretreatment and SNP pretreatment seedlings generally increased at 16:1 (palmioleic acid) shoots, while at some concentrations this increase was alleviated by pretreatment of SNP. With Cd applications, the 18:0 (stearic acid) increased in roots and the 18:2 (linoleic acid) increased in shoots and roots; at the SNP non-pretreatment and the SNP pretreatment seedlings. With Cd applications, 18:3 (linolenic acid) decreased in shoots in the SNP non-pretreatment shoots; in some the SNP pretreatment seedlings, 18:3 increased by an amount of shoots. In general, 50 µM SNP pretreatment was found more successful than 25 µM SNP in suppressing Cd toxicity.

Keywords: Corn (*Zea mays* L.), SNP, Nitric oxide, Cadmium toxicity.

*Sorumlu yazar: scanakci77@gmail.com

Geliş Tarihi: 12.09.2018, Kabul Tarihi: 04.01.2019

1. Giriş

Ağır metaller, ekolojik dengeyi bozan, canlı büyüme ve gelişimini önemli ölçüde zarara uğratan ve çevreyi kirleten temel sebeplerden biridir [1]. Birçok kirlenmede olduğu gibi ağır metal kirlenmesinde de öncelikle etkilenen grup bitkilerdir [2]. Kadmiyum toprakta hareketli bir elementtir ve bitkiler tarafından kolaylıkla alınabilir [3]. NO (nitrik oksit) düşük molekül ağırlığına sahip olup, lipofilik özellikte olduğundan dolayı hücre membranlarından kolayca difüzyona uğrayabilmektedir. Ayrıca çiftlenmemiş elektron taşıması nedeniyle serbest radikal olarak kabul edilir. NO diğer moleküllerle kuvvetli reaksiyonlara girebilen, birkaç saniye yarı ömrü olan fizyolojik haberci molekül olarak da tanımlanmaktadır [4], [5]. Genellikle bitkiye eksojen olarak uygulanan sodyum nitropurissid (SNP) ve sodyum-nitroso-N-asetil-penisilamin (SNAP), hücre için enzimatik olmayan NO vericileridir [6]. Nitrik oksit (NO), bir azot atomu ve oksijen atomunun birleşmesiyle oluşan, hem suda hem de yağda erime özelliğine sahip, renksiz, gaz yapıda bir moleküldür. Dış yörüngesinde paylaşılmamış bir elektron içermesi nedeniyle NO hem radikal özelliği kazanmakta hem de membranlardan kolaylıkla difüzyon edebilmektedir [7]. Nitrik oksit, oldukça önemli biyolojik fonksiyonları yerine getirmek üzere üretilen nitrojen merkezli bir radikaldir. Paylaşılmamış elektron aslında nitrojen atomuna ait ise de, bu elektronun hem nitrojen hem de oksijen atomu üzerinde delokalize olması nedeniyle tam radikal özelliği taşımamaktadır. Bunun sonucu olarak, bilinen diğer radikallere göre reaktivitesi baskılandığından, oldukça uzun ömürlü bir radikaldir [8]. Ağır metallerden biri olan Kadmiyum (Cd), çevre kirliliğindeki önemli bir unsur olarak gündeme gelmiş bir metaldir [9]. Kadmiyum (Cd) gümüş beyazı renge bir metaldir ve havada hızla kadmiyum oksite dönüşür. Kadmiyum sülfat, kadmiyum nitrat, kadmiyum klorür gibi inorganik tuzları suda çözünür [10]. Kadmiyum normalde topraklarda düşük konsantrasyonlarda bulunan toksik bir elementtir. Kadmiyumun tarım topraklarında bulunması ana metal kaynaklı olabileceği gibi endüstriyel faaliyetler, fosforlu gübreler, lağım atıkları ve atmosferik depozitler gibi insan faaliyetleri sonucunda da olabilir [11]. İnsan faaliyetleri sonucu toprağa ulaşan Cd'nin % 54-58' i fosforlu gübrelerden, % 2-5' i atık çamur ve çiftlik gübresi uygulamalarından, % 39-41' i ise atmosferik depolanmadan kaynaklanmaktadır [12]. Kadmiyum, bitkilerde strese sebep olan en yıkıcı ağır metallerden birisidir [13]. Aslında kadmiyum biyolojik fonksiyonlar açısından bitkiler için gerekli bir element değildir [14]. İnsan, hayvan ve bitkiler için toksiktir. Diğer ağır metallere göre çok daha fazla (2-20 kat) toksik etkiye sahiptir. Kadmiyum toprakta hareketli bir elementtir ve bitkiler tarafından kolaylıkla alınabilir [3]. Cd (kadmiyum), Cr (krom), Cu (bakır), Ni (nikel) ve Zn (çinko) gibi topraktaki bazı ağır metallerin yüksek konsantrasyonları doğal su ve karasal ekosistemlerinin bozulmasına neden olmaktadır. Bitkiler için bazı ağır metaller düşük konsantrasyonlarda önemli mikro besin elementlerdir. Ancak bunların yüksek konsantrasyonları çoğunlukla bitki türlerinin büyümesini engeller, bu da metabolik düzensizliğe sebep olmaktadır. Bazı araştırmacılar, metal zengini topraklarda yetişen bazı bitki türlerinin endemik olduğunu ve toksik dozlardan daha fazlasını tolere edebildiğini bildirmişlerdir [9]. Bu akümülatör bitkiler ağır metalleri inaktif formda biriktirmekte ve bazı özel enzimlerle beraber kendi yaşamsal faaliyetlerini düzenlemektedirler [15]. Ağır metallerin genel olarak bitkilerdeki toksisitesi yaprakta klorozis ve nekrozis oluşumu, kök ve gövde kısımlarının deformasyonu gibi etkiler görülebilmektedir [16].

Bitkiler, ağır metallerin zararlarını tolere edebilecek; ağır metalotiyinin, aminoasit, ferritin, ve fitokelatin gibi moleküllerle kompleks yapılar yaparak hücre duvarları ve vakuol gibi metabolik yollardan uzak bölgelerde biriktirme, antioksidan enzim aktivitelerinin ve antioksidan moleküllerinin miktarlarının artırılması ve hücre membranlarının onarılması gibi birçok savunma mekanizmalarının olduğu belirtilmiştir [17, 18, 19, 20, 21]. Bir diğer çalışmada, çözünebilir seviyelerde prolin, toplam fenol, GSH ve GSH / GSSG oranı, soğuk stresi altında SNP varlığında belirgin bir şekilde artmıştır [22]. Fasulye (*Vigna radiata* L. cv. BARI Mung-2) fidelerine 5. gün nitrik oksit (SNP 1 mM) ve Cd (CdCl₂ 1.5 mM), 6. gün Cd uygulandı. Fasulye fidelerinin köklerinde ve yapraklarında, Cd stresi altında GSH/GSSG oranı azaldı, MDA (malondialdehit), GSH, GSSG ve prolin içeriğinin arttığı tespit edildi [23]. Soya fasulyesinin hücre süspansiyon kültüründe NO'nun Cd uygulanmasına karşı koruyucu etki göstermiştir. SNP'nin, *Lupinus luteus* L. (acı bakla) köklerinde hücre bölünmesi üzerine ağır metallerin (PbCl₂ ve CdCl₂) inhibitör etkisini azalttığı görülmüştür [24]. Benzer sonuçlar SNP (50 µmol/L)'ye bağlı olarak, kadmiyum (10, 30, 50, 100, 200 ve 500 µmol/L) stresi altındaki pirinç fidelerinde de tespit edilmiştir. Ayrıca tohum çimlenmesi üzerinde de Cd'nin yol açtığı inhibitör etkiyi, SNP'nin azalttığı tespit edilmiştir [25]. 0.2 mmol/L CdCl₂'ye maruz bırakılan pirinç fidelerine farklı (0.05, 0.1, 0.2 ve 0.4

mmol/L) SNP konsantrasyonları uygulanmıştır. SNP muamelesi ile bitkideki MDA oranı azalmış ve konsantrasyon artışına paralel olarak GSH miktarındaki artışın inhibe edildiği rapor edilmiştir [26]. Ayçiçeği yapraklarında yapılan bir çalışmada NO' nun kadmiyum stresine karşı koruyucu rol oynadığı tespit edilmiştir. 100 µM SNP uygulanan ayçiçeği fidelerinde GSH içeriği kontrole çok yakın olarak bulunmuştur. Aynı şekilde farklı konsantrasyonlarda SNP ve Cd uygulanan ayçiçeği fidelerinde GSH içeriğinde kontrole oranla çok az bir düşüş meydana geldiği görülmüştür [14]. Köpek dişi ayrığı (*Cynodon dactylon*) fidelerinde yapılan bir çalışmada; SNP' nin (250 µM), Cd (750 µM) toksisitesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Yalnız SNP uygulanan fidelere kıyasla, SNP+ Cd uygulanan fidelerde taze ağırlık ve GSH miktarı azalmıştır [27]. Yabani kimyon (*Zygophyllum fabago*) fidelerinde yapılan bir çalışmada, SA (salisilik asit) ve Pb (kurşun) uygulamasına bağlı olarak kontrole kıyasla; yalnız SA uygulanan fidelerde GSH azalmış, GSSG artmış, SA+Pb uygulanan fidelerde ise GSH azalmış, GSSG' de ise fark bulunamamıştır [28]. Salatalık (*Cucumis sativus* L.) fidelerinde yapılan bir çalışmada, SA ve Mn uygulamasına bağlı olarak kontrole kıyasla; yalnız SA uygulanan fidelerde hem GSH hem de GSSG miktarının arttığı, SA+Mn uygulanan fidelerde ise GSH' ın azaldığı, GSSG' nin ise arttığı rapor edilmiştir [29]. *Arabidopsis thaliana* fidelerinde yapılan başka bir çalışmada ise, Cd uygulanan fidelerde GSH ve GSSG içeriğinin kontrole göre, arttığı bildirilmiştir [30]. Kadmiyum toksisitesinin bezelye bitkisinde GSH ve GSSG miktarını kontrole göre azalttığını tespit etmişlerdir [31]. Lin ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise, fidelerde Cd konsantrasyonları arttıkça kontrole göre; GSSG miktarının arttığı, GSH miktarının ise azaldığı tespit edilmiştir [32].

Biz bu çalışmada, önceden yapılmış araştırmaların ışığında farklı Cd konsantrasyonlarının mısır (*Zea Mays* L. cv) fidelerinde yarattığı toksik etkiye karşı, SNP ön uygulamasının fizyolojik ve biyokimyasal bazı parametreler üzerinde hafifletici ya da teşvik edici etkilerini araştırmayı amaçladık.

2. Materyal ve Metot

2.1. Bitki Materyaline Yapılan Uygulamalar

Bu çalışmada kullanılan bitki materyali, Arzuman firmasına ait olup, tür adı haşlamalık mısır olarak geçen (Parti No: TR 42.1082.1102, Paketleme Tarihi: Ocak 2012) standart tohum etiketli mısır bitkisidir. Tamamen homojen olan mısır tohumları seçilerek saf su ile ıslatıldı ve karanlıkta 6 saat 23-25 °C'de bekletildi. Bu sürenin sonunda tohumlar, hava alabilecekleri kapaklı çimlendirme kutularına dizilerek, 3 gün süreyle 23-25 °C'de karanlıkta çimlenmeye bırakıldı. Daha sonra radikula uzunlukları eşit büyüklükte olan çimlenmiş tohumlar seçilerek (homojen) önceden belirli oranlarda hazırlanan kum (3/1) ve tarla toprağı (3/2) karışımıyla doldurulmuş saksılara ekildi. Fideler uzun gün periyodunda (16/8), normal gün ışığında 15 günlük oluncaya kadar eşit miktarda musluk suyu ile haftada iki kez sulandı. Bu fidelerden, tamamen homojen büyüyen fideler seçilerek deney materyali olarak kullanıldı. 15 günlük mısır fideleri eşit sayıda fide içeren 3 gruba ayrıldı ve hidroponik ortam olarak 250 ml'lik koyu renk cam kaplar içinde bulunan saf su kullanıldı. Fidelerin köklerinden farklı konsantrasyonlarda (25 ve 50 µM) SNP, 2 gün boyunca uygulandı. Daha sonra ayrı ayrı her bir grup, hazırlanan farklı CdCl₂ konsantrasyonlarına (25, 50 ve 75 µM), 2 gün boyunca hidroponik olarak maruz bırakıldı.

2.2. Redükte ve Okside Glutatyon (GSH ve GSSG) Analizi

Mısır fidelerinin kök ve yapraklarında olmak üzere iki farklı dokuda çalışıldı. Bu amaçla bütün gruplar için ayrı ayrı eşit miktarda doku kullanıldı. 1'er g taze yaprak ve kök dokusu steril bir makasla parçalara bölünerek materyal olarak kullanıldı. Örnekler falkon tüplerine konuldu ve üzerine 10 ml TRİS tampon çözeltisi (TRİS Baz, TRİS HCL, EDTA) eklenerek 4 dakikada homojenize edildi. Falkon tüplerinde olan karışımlar 6000-7000 rpm' de 10 dk santrifüj edildi. Bu süreç sonunda faz ayrımı oldu. Ayırdığımız üst fazlardan her bir örnekten 5 ml cam deney tüplerine alındı. Ayırdığımız bu üst fazlardan her bir örnekten 5 ml cam deney tüplerine alındı. Üzerine 1 ml % 10' luk perklorik asit eklenerek 5000 rpm' de 10 dk. santrifüj edildi. Daha sonra 1' er ml alınarak viallere konuldu. HPLC (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi)' de ölçüldü [33].

2.3. Yağ Asidi (FA) Analizi

Falkon tüplerinde olan karışımlar 6000-7000 rpm' de 10 dk. santrifüj edildi. Bu süreç sonunda faz ayrımı oldu. Üst faz ayrı bir tüpe alındı ve yağ asidi için alt fazda kalan falkon tüplerinde kalan pelet üzerine 10 ml BHT' li hexan/izopropil alkol (3/2, v/v) eklendi ve homojenize edildi. Homojenizasyondan sonra numune 7000 rpm' de 10 dk. santrifüj edildi. Üst fazlar tüplere alındı. Sıvı üzerine % 2'lik metanol sülfürik asitten 5 ml örneklerin üzerine ilave edildi. Sonra bu örnekler 55 °C etüvde 12-15 saat bekletildikten sonra etüvden çıkarılarak soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra çıkarılan örneklerin üzerine 5 ml % 5' lik NaCl (Sodyum Klorür) çözeltisi eklendi ve hemen ardından 5 ml n-Hexan ilave edildi ve vorteksle karıştırıldı. Oda sıcaklığında 3-5 saat bekledi. Süre sonunda üst faz alındı, alt faz döküldü ve üst faz aynı deney tüpüne alındı ve üzerine 5 ml %2' lik KHCO₃ (Potasyum bikarbonat) ilave edildi ve 2-3 saat oda sıcaklığında bekletildi. Süre sonunda üst faz küçük tüplere alındı ve alt faz döküldü ve örnekler 37-40 °C etüvde uçmaya bırakıldı. Uçma meydana geldikten sonra örnek kalıntılarının olduğu deney tüplerine 1 ml heptan eklendi ve örnekler vortekslenildikten sonra 1 ml örnek viallere alınıp GC (Gaz Kromatografisi)'de analiz edildi [34, 35]. Yağ asidi miktarları ağırlığın % değeri olarak verildi.

2.4. İstatistik Analizler

Çalışmamızdaki bütün parametreler 3 tekrarlı olarak analiz edildi. Verilerin doğruluk değerleri SPSS 15 paket programı kullanılarak ortalama ve One-way ANOVA ile test edildi. Gruplar arasındaki farklılıklar p≤0.05 önemlilik seviyesinde ayırt edildi.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Bulgular

3.1.1. SNP ve Kadmiyum' un GSH Üzerine Etkisi

Uygulama yapılan fidelerin köklerinde kontrol grubuna kıyasla; 25 µM SNP, 50 µM SNP, 25 µM SNP+25 µM Cd, 25 µM SNP+50 µM Cd, 25 µM SNP+75 µM Cd, 50 µM SNP+25 µM Cd, 50 µM SNP+50 µM Cd ve 50 µM SNP+75 µM Cd gruplarında sırasıyla; % 35.14, % 50.70, % 10.42, % 4.84, % 13.18, % 9.83, % 10.72 ve % 17.57 oranında azalma tespit edilmiştir (P≤0,05). Ayrıca 50 µM Cd ve 75 µM Cd gruplarında sırasıyla % 11.09 ve % 1.49 oranlarında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Gruplar arasında; 25 µM Cd' ye göre 25 µM SNP+25 µM Cd ve 50 µM SNP+25 µM Cd gruplarında sırasıyla % 5.53 ve % 6.22 oranında artış; 50 µM Cd' ye göre 25 µM SNP+50 µM Cd ve 50 µM SNP+50 µM Cd gruplarında sırasıyla % 7.21 ve % 0.58 oranında artış; 75 µM Cd' ye göre 25 µM SNP+75 µM Cd ve 50 µM SNP+75 µM Cd grubunda sırasıyla % 7.07 ve % 1.65 oranında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Ayrıca uygulama yapılan köklerde, 25 µM Cd grubundaki fark istatistiki açıdan anlamlı bulunmamıştır (P>0,05). Uygulama yapılan fidelerin yapraklarında kontrol grubuna kıyasla; 25 µM SNP+25 µM Cd, 25 µM SNP+50 µM Cd, 25 µM SNP+75 µM Cd, 50 µM SNP+25 µM Cd, 50 µM SNP+50 µM Cd ve 50 µM SNP+75 µM Cd gruplarında sırasıyla % 21.44, % 17.12, % 21.29, % 22.38, % 19.64 ve % 21.76 oranında azalma tespit edilmiştir (P≤0,05). Ayrıca 50 µM Cd ve 75 µM Cd gruplarında sırasıyla %11.53 ve % 10.53 oranında artış tespit edilmiştir (P≤0,05). Gruplar arasında; 25 µM Cd' ye göre 25 µM SNP+25 µM Cd ve 50 µM SNP+25 µM Cd gruplarında sırasıyla % 5.60 ve % 4.33 oranında artış tespit edilmiştir (P≤0,05)(Tablo 1). Ayrıca uygulama yapılan fidelerde, 25 µM Cd, 25 µM SNP ve 50 µM SNP gruplarındaki farklar istatistiki açıdan anlamlı bulunmamıştır (P>0,05).

3.1.2. SNP ve Kadmiyum'un GSSG Üzerine Etkisi

Uygulama yapılan fidelerin köklerinde kontrole kıyasla; 75 µM Cd, 25 µM SNP, 50 µM SNP, 25 µM SNP+ 25 µM Cd, 25 µM SNP+50 µM Cd, 25 µM SNP+75 µM Cd, 50 µM SNP+25 µM Cd, 50 µM SNP+50 µM Cd ve 50 µM SNP+75 µM Cd gruplarında sırasıyla; % 16.80, % 9.61, % 47.09, % 33.97, % 43.32, % 51.29, % 49.07, % 55.32 ve % 57.31 oranlarında azalma tespit edilmiştir (P≤0,05). Gruplar arasında; 25 µM Cd' ye göre 25 µM SNP+ 25 µM Cd ve 50 µM SNP+25 µM Cd grubunda sırasıyla %

34.65 ve % 49.60 oranında azalma; 50 µM Cd' ye göre 25 µM SNP+50 µM Cd ve 50 µM SNP+50 µM Cd gruplarında sırasıyla % 47.96 ve % 58.98 oranında azalma; 75 µM Cd' ye göre 25 µM SNP+75 µM Cd ve 50 µM SNP+75 µM Cd gruplarında sırasıyla % 41.46 ve % 48.69 oranında azalma tespit edilmiştir ($P \leq 0,05$). Ayrıca 25 µM Cd ve 50 µM Cd gruplarında artış tespit edilse de istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır ($P > 0,05$). Uygulama yapılan fidelerin yapraklarında kontrole kıyasla; 25 µM SNP, 50 µM SNP, 25 µM SNP+ 25 µM Cd, 25 µM SNP+50 µM Cd, 25 µM SNP+75 µM Cd ve 50 µM SNP+75 µM Cd gruplarında sırasıyla; % 37.66, % 33.17, % 38.32, % 38.49, % 46.34 ve % 28.46 oranında azalma tespit edilmiştir ($P \leq 0,05$). Ayrıca 50 µM Cd ve 50 µM SNP+50 µM Cd gruplarında artış tespit edilmiştir ($P \leq 0,05$). Gruplar arasında; 25 µM Cd' ye göre 25 µM SNP+ 25 µM Cd ve 50 µM SNP+25 µM Cd grubunda sırasıyla % 46.79 ve % 25.88 oranında azalma; 50 µM Cd' ye göre 25 µM SNP+50 µM Cd grubunda % 52.89 oranında azalma; 75 µM Cd' ye göre 25 µM SNP+75 µM Cd ve 50 µM SNP+75 µM Cd gruplarında sırasıyla % 40.26 ve % 20.37 oranında azalma tespit edilmiştir ($P \leq 0,05$). 25 µM Cd, 75 µM Cd ve 50 µM SNP+25 µM Cd gruplarındaki farklar istatistiki açıdan anlamlı bulunmamıştır ($P > 0,05$) (Tablo-1).

Tablo 1. SNP ön uygulamalı ve ön uygulamaz mısır (*Zea mays L.*) fidelerinde, kadmiyumun kök ve yaprakta GSH ve GSSG miktarları üzerine etkileri

GRUPLAR	GSH ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{TA}$)		GSSG ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{TA}$)	
	KÖK	YAPRAK	KÖK	YAPRAK
KONTROL	13.43±0.43	12.73±0.62	115.85±7.48	112.35±2.32
25 µM SNP	6.96±0.06*□	7.90±0.84	104.71±1.95*	70.04±9.37*
50 µM SNP	5.29±0.04*□	8.01±0.94	61.31±0.90*	75.08±6.51*
25 µM Cd	11.40±0.60	9.47±0.61	117.07±7.86	130.22±8.36
50 µM Cd	11.92±0.59*	10.06±0.14*	126.20±6.47	146.65±10.20*
75 µM Cd	10.89±0.12*	9.97±0.08*	96.39±2.05*	100.93±3.44
25 µM SNP - 25 Cd	12.03±0.1*□	9.97±0.08*	76.51±1.88*□	69.30±6.75*□
25 µM SNP - 50 Cd	12.78±0.72*□	10.55±0.18*	65.67±1.21*□	69.12±0.77*□
25 µM SNP - 75 Cd	11.66±0.02*□	10.02±0.19*	56.43±0.20*□	60.29±1.97*□
50 µM SNP - 25 Cd	12.11±0.08*□	9.88±0.41*□	59±0.21□	96.52±3.44*□
50 µM SNP - 50 Cd	11.99±0.07*□	10.23±0.42*	51.76±0.48*	131.68±9.63*
50 µM SNP - 75 Cd	11.07±0.03*□	9.96±0.11*	49.47±0.28*□	80.38±2.50*□

*:Kontrole kıyasla □: Gruplar arası; $p \leq 0,05$ olasılık seviyelerinde önemli. Verilerin ortalaması ±SE (n: 3)

3.1.3. SNP ve Kadmiyum' un Yağ Asitleri Üzerine Etkisi

3.1.3.1. Palmitik asit (16:0)

Uygulama yapılan fidelerin köklerinde kontrol grubuna kıyasla; 75 µM Cd, 25 µM SNP, 25 µM SNP+50 µM Cd, 25 µM SNP+75 µM Cd ve 50 µM SNP+50 µM Cd gruplarında sırasıyla % 25.91, % 30.08, % 28.64, % 24.78 ve % 61.55 oranında artış tespit edilmiştir ($P \leq 0,05$). Gruplar arasında; 50 µM Cd' ye göre 50 µM SNP+50 µM Cd grubunda % 36.38 oranında artış tespit edilmiştir ($P \leq 0,05$). Ayrıca 25 µM Cd, 50 µM Cd, 50 µM SNP, 25 µM SNP+25 µM Cd, 50 µM SNP+25 µM Cd ve 50 µM SNP+75 µM Cd gruplarındaki farklar istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır ($P > 0,05$). Uygulama yapılan fidelerin yapraklarında kontrol grubuna kıyasla; 25 µM Cd, 50 µM Cd, 75 µM Cd, 25 µM SNP, 25 µM SNP+25 µM Cd, 25 µM SNP+75 µM Cd ve 50 µM SNP+50 µM Cd gruplarında sırasıyla % 21.77, % 24.32, % 31.04, % 15.13, % 25.64, % 24.86 ve % 13.90 oranında artış tespit edilmiştir ($P \leq 0,05$). Gruplar arasında; 25 µM Cd' ye göre 50 µM SNP+25 µM Cd grubunda % 14.20 azalma; 50 µM Cd' ye göre 25 µM SNP+50 µM Cd ve 50 µM SNP+50 µM Cd gruplarında sırasıyla % 12.92 ve % 8.38 oranında azalma;

75 µM Cd' ye göre 50 µM SNP+75 µM Cd grubunda % 17.44 azalma tespit edilmiştir ($P \leq 0,05$). Ayrıca 50 µM SNP, 25 µM SNP+50 µM Cd, 50 µM SNP+25 µM Cd ve 50 µM SNP+75 µM Cd gruplarındaki farklar istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır ($P > 0,05$) (Tablo 2-A).

3.1.3.2. Palmiöleik asit (16:1)

Uygulama yapılan fidelerin yapraklarında kontrol grubuna kıyasla; 75 µM Cd, 25 µM SNP ve 50 µM SNP+50 µM Cd gruplarında sırasıyla % 14.76, % 18.33 ve % 11.55 oranında artış; 50 µM SNP+75 µM Cd grubunda ise % 15.30 oranında azalma tespit edilmiştir ($P \leq 0,05$). Gruplar arasında; 50 µM Cd' ye göre 25 µM SNP+50 µM Cd grubunda % 9.87 oranında azalma; 75 µM Cd' ye göre 25 µM SNP+75 µM Cd ve 50 µM SNP+75 µM Cd gruplarında sırasıyla % 18.21 ve % 26.20 oranında azalma tespit edilmiştir ($P \leq 0,05$). Ayrıca 25 µM Cd, 50 µM Cd, 50 µM SNP, 25 µM SNP+25 µM Cd, 25 µM SNP+50 µM Cd, 25 µM SNP+75 µM Cd ve 50 µM SNP+25 µM Cd gruplarındaki farklar istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır ($P > 0,05$). Uygulama yapılan fidelerin köklerinde yapılan analizlerde 16:1 yağ asidine rastlanmamıştır (Tablo 2-A).

Tablo 2-A. SNP ön uygulamalı ve ön uygulamasız mısır (*Zea mays* L.) fidelerinde, kadmiyumun kökte yağ asidi bileşiminin (%) değişimi üzerine etkileri

GRUPLAR	Yağ asidi bileşiminin (%) değişimi üzerine etkileri					
	16:00		16:01		18:00	
	KÖK	YAPRAK	KÖK	YAPRAK	KÖK	YAPRAK
KONTROL	36.20 ± 3.76	12.95 ± 0.40	-	10.92 ± 0.45	30.13 ± 3.08	-
25 µM SNP	47.09 ± 2.30*	14.92 ± 0.09*	-	12.91 ± 0.33*	-	-
50 µM SNP	39.67 ± 1.54	12.52 ± 0.00	-	11.84 ± 0.00	39.79 ± 3.86*	-
25 µM Cd	39.92 ± 1.92	15.77 ± 0.46*	-	10.88 ± 0.06	40.07 ± 2.23*	-
50 µM Cd	42.88 ± 1.76	16.10 ± 0.06*	-	11.75 ± 0.31	54.53 ± 0.48*	-
75 µM Cd	45.57 ± 1.55*	16.98 ± 0.54*	-	12.52 ± 0.18*	54.79 ± 1.32*	-
25 µM SNP - 25 Cd	40.67 ± 2.07	16.28 ± 0.42*	-	11.41 ± 0.58	33.85 ± 0.35	-
25 µM SNP - 50 Cd	46.57 ± 2.35*	14.02 ± 0.20 [□]	-	10.59 ± 0.63 [□]	32.93 ± 5.42 [□]	-
25 µM SNP - 75 Cd	45.17 ± 5.69*	16.17 ± 0.13*	-	10.24 ± 0.14 [□]	16.36 ± 1.62 [□]	-
50 µM SNP - 25 Cd	32.84 ± 2.76	13.53 ± 0.13 [□]	-	11.03 ± 0.07	28.63 ± 3.47 [□]	-
50 µM SNP - 50 Cd	58.48 ± 5.00* [□]	14.75 ± 0.04* [□]	-	12.18 ± 0.38*	-	-
50 µM SNP - 75 Cd	44.67 ± 2.71	14.01 ± 0.94 [□]	-	9.24 ± 0.36* [□]	-	-

*:Kontrolle kıyasla [□]: Gruplar arası; $p \leq 0,05$ olasılık seviyelerinde önemli. Verilerin ortalaması ±SE (n: 3)

3.1.3.3. Stearik asit (18:0)

Uygulama yapılan fidelerin köklerinde kontrol grubuna kıyasla; 25 µM Cd, 50 µM Cd, 75 µM Cd ve 50 µM SNP gruplarında sırasıyla % 32.99, % 80.98 ve % 81.84 oranlarında artış tespit edilmiştir ($P \leq 0,05$). Ayrıca 25 µM SNP+75 µM Cd grubunda % 45.70 oranında azalma tespit edilmiştir ($P \leq 0,05$). Gruplar arasında; 25 µM Cd'ye göre 50 µM SNP+25 µM Cd grubunda % 28.55 oranında azalma; 50 µM Cd' ye göre 25 µM SNP+50 µM Cd grubunda % 39.61 oranında azalma; 75 µM Cd' ye göre 25 µM SNP+75 µM Cd grubunda % 70.14 oranında azalma tespit edilmiştir ($P \leq 0,05$). 25 µM SNP, 25 µM SNP+25 µM Cd, 25 µM SNP+50 µM Cd ve 50 µM SNP+25 µM Cd gruplarındaki farklar istatistiki açıdan anlamlı bulunamamıştır ($P > 0,05$). Uygulama yapılan fidelerin yapraklarında, yapılan analizlerde 18:0 yağ asidine rastlanmamıştır (Tablo 2-A).

3.1.3.4. Linoleik asit (18:2)

Uygulama yapılan fidelerin köklerinde kontrol grubuna kıyasla; 50 µM Cd, 75 µM Cd, 25 µM SNP+25 µM Cd, 25 µM SNP+50 µM Cd, 25 µM SNP+75 µM Cd ve 50 µM SNP+50 µM Cd gruplarında sırasıyla % 56.36, % 60.85, % 99.62, % 73.49, % 85.15 ve % 99.92 oranlarında artış tespit edilmiştir ($P \leq 0,05$). Gruplar arasında; 25 µM Cd'ye göre 25 µM SNP+25 µM Cd grubunda % 61.89 oranında artış; 50 µM

Cd' ye göre 50 µM SNP+50 µM Cd grubunda % 27.86 oranında artış; 75 µM Cd' ye göre 25 µM SNP+75 µM Cd grubunda % 15.10 oranında artış tespit edilmiştir ($P \leq 0,05$). Ayrıca 50 µM SNP, 25 µM Cd ve 50 µM SNP+25 µM Cd gruplarındaki farklar istatistiki açıdan anlamlı bulunmamıştır ($P > 0,05$). Uygulama yapılan fidelerin yapraklarında kontrol grubuna kıyasla; 25 µM Cd, 50 µM Cd, 75 µM Cd, 25 µM SNP, 25 µM SNP+25 µM Cd, 25 µM SNP+50 µM Cd, 25 µM SNP+75 µM Cd, 50 µM SNP+25 µM Cd, 50 µM SNP+50 µM Cd ve 50 µM SNP+75 µM Cd gruplarında sırasıyla % 24.66, % 34.07, % 44.61, % 14.25, % 10.90, % 17.22, % 40.02, % 14.12, % 10.04 ve % 54.64 oranında artış tespit edilmiştir ($P \leq 0,05$). Ayrıca 50 µM SNP grubunda % 7.31 oranında azalma tespit edilmiştir ($P \leq 0,05$). Gruplar arasında; 25 µM Cd'ye göre 25 µM SNP+25 µM Cd ve 50 µM SNP+25 µM Cd grubunda sırasıyla % 11.03 ve % 8.45 oranında azalma; 50 µM Cd' ye göre 25 µM SNP+50 µM Cd ve 50 µM SNP+50 µM Cd grubunda sırasıyla % 12.57 ve % 17.93 oranında azalma; 75 µM Cd' ye göre 50 µM SNP+75 µM Cd grubunda % 6.95 oranında artış tespit edilmiştir ($P \leq 0,05$) (Tablo 2-B).

3.1.3.5. Linolenik asit (18:3)

Uygulama yapılan fidelerin yapraklarında kontrol grubuna kıyasla; 50 µM Cd, 75 µM Cd ve 25 µM SNP gruplarında sırasıyla % 13.13, % 16.83 ve % 12.80 oranında azalma ve 50 µM SNP+25 µM Cd grubunda % 9.13 oranında artış tespit edilmiştir ($P \leq 0,05$). Gruplar arasında; 25 µM Cd'ye göre 50 µM SNP+25 µM Cd grubunda % 15.68 oranında artış; 50 µM Cd' ye göre 25 µM SNP+50 µM Cd ve 50 µM SNP+50 µM Cd grubunda sırasıyla % 21.29 ve % 16.73 oranında artış; 75 µM Cd' ye göre 25 µM SNP+75 µM Cd ve 50 µM SNP+75 µM Cd grubunda sırasıyla % 23.83 ve % 23.93 oranında artış tespit edilmiştir ($P \leq 0,05$) (Tablo 2-B). Ayrıca 25 µM Cd, 50 µM SNP, 25 µM SNP+25 µM Cd, 25 µM SNP+50 µM Cd, 25 µM SNP+75 µM Cd, 50 µM SNP+50 µM Cd ve 50 µM SNP+75 µM Cd gruplarındaki farklar istatistiki açıdan anlamlı bulunmamıştır ($P > 0,05$). Uygulama yapılan fidelerin köklerinde, yapılan analizlerde 18:3 yağ asidine rastlanmamıştır.

Tablo 2-B. SNP ön uygulamalı ve ön uygulamasız mısır (*Zea mays* L.) fidelerinde, kadmiyumun kökte yağ asidi bileşiminin (%) değişimi üzerine etkileri

GRUPLAR	Yağ asidi bileşiminin (%) değişimi üzerine etkileri			
	18:02		18:03	
	KÖK	YAPRAK	KÖK	YAPRAK
KONTROL	13.13 ± 2.80	8.08 ± 0.10*	-	60.56 ± 1.35
25 µM SNP	-	9.22 ± 0.01*	-	52.81 ± 1.53*
50 µM SNP	17.18 ± 1.74	7.48 ± 0.00*	-	60.98 ± 0.00
25 µM Cd	16.19 ± 1.26	10.06 ± 0.11*	-	57.13 ± 1.82
50 µM Cd	20.53 ± 1.49*	10.83 ± 0.11*	-	52.61 ± 1.61*
75 µM Cd	21.12 ± 2.55*	11.67 ± 0.26*	-	50.36 ± 0.35*
25 µM SNP - 25 Cd	26.21 ± 2.49*□	8.96 ± 0.23*□	-	58.68 ± 2.81
25 µM SNP - 50 Cd	22.78 ± 2.76*	9.46 ± 0.24*□	-	63.80 ± 1.80□
25 µM SNP - 75 Cd	24.31 ± 0.63*□	11.30 ± 0.09*	-	62.26 ± 0.10□
50 µM SNP - 25 Cd	14.45 ± 2.28	9.21 ± 0.18*□	-	66.08 ± 0.39*□
50 µM SNP - 50 Cd	26.25 ± 0.40*□	8.88 ± 0.12*□	-	61.41 ± 0.49□
50 µM SNP - 75 Cd	-	12.49 ± 0.47*□	-	62.41 ± 0.11□

*:Kontrolle kıyasla □: Gruplar arası; $p \leq 0.05$ olasılık seviyelerinde önemli. Verilerin ortalaması ±SE (n: 3)

3.2. Tartışma

Genel anlamda Cd uygulanan mısır fidelerinin köklerinde ve yapraklarında SNP ön uygulamasız [36], [37], [38] fidelerde, kontrolle kıyasla redükte glutasyon değerlerinde artma; SNP ön uygulamalı [14], [26], [27] fidelerde ise azalma tespit edildi. Bu konuda 50 µM SNP ön uygulamasının hem kökte hemde yaprakta Cd' nin GSH üzerindeki arttırıcı etkisini hafifletme çabası anlamlı bulunmuştur [39], [40], [22]. Tek başına SNP uygulamalarında, redükte glutasyon miktarı üzerinde kontrolle kıyasla, 50 µM SNP daha azaltıcı bulunmuştur. Genel anlamda, Cd uygulanan mısır fidelerinin köklerinde ve yapraklarında SNP ön uygulamasız [41], [32], [42] fidelerde, kontrolle kıyasla okside glutasyon değerlerinde artma ve SNP ön uygulamalı [29], [28] fidelerde ise azalma tespit edildi. Bu konuda SNP ön uygulamasının hem kökte (50 µM SNP) hem de yaprakta (25 µM SNP), Cd' nin GSSG miktarı üzerindeki arttırıcı etkisini

hafifletme çabası anlamlı bulunmuştur. Tek başına SNP uygulamalarında, GSSG miktarı üzerinde kontrole kıyasla, 25µM SNP daha azaltıcı bulunmuştur. NO, etilenin senesens-arttırıcı etkilerine karşı müdahale eder ve PAS' nin katılımının başka bir ilgi alanı olduğu ABA' da yer almaktadır. PAS, NO arasındaki çoğu durumların hormonlar ile bağlantılı olduğu düşünülmektedir [23]. Yağ asitlerini mısır üzerinde veya başka bir bitki üzerinde SNP ile Cd' ye bağlı olarak çalışan bir makaleye rastlamadık. Bu nedenle tartışmamızı çok derinleştirmeden stresi hafifleten bir haberci molekül olan salisilik asit üzerinden ele alacağız. Farklı bitkilerde Cd' nin yol açtığı toksik stres veya oksidatif stresin fidelerin yapraklarındaki membranlarda yağ asidi profilini etkilediği bildirilmiştir [43], [44]. Genel olarak fidelere uygulanan kadmiyum konsantrasyonları arttıkça, hem SNP ön uygulamasız [45], [46], [47] hem de SNP ön uygulamalı [46], fidelerde kontrol grubu fidelerine kıyasla 16:0 yaprak ve köklerde artmıştır. Bu konuda SNP ön uygulamasının (50 µM SNP), Cd' nin palmitik asit miktarı üzerindeki arttırıcı etkisini hafifletme çabası anlamlı bulunmuştur [46]. Tek başına SNP uygulamalarında, palmitik asit üzerinde kontrole kıyasla, 50 µM SNP daha az bulunmuştur. Cd uygulamaları ile SNP ön uygulamasız [45] ve SNP ön uygulamalı fidelerde; 16:1 yapraklarda genel olarak artarken, bazı gruplarda SNP ön uygulamasıyla bu artış hafifletilmiştir. Bu konuda SNP ön uygulamasının (50 µM SNP), Cd' nin 16:1 üzerindeki arttırıcı etkisini hafifletme çabası anlamlı bulunmuştur [45]. Cd uygulamaları ile SNP ön uygulamasız [45], [46], [47] ve SNP ön uygulamalı [39] fidelerde 18:0 köklerde artmıştır. Bu konuda SNP ön uygulamasının (50 µM SNP), Cd' nin 18:0 üzerindeki arttırıcı etkisini hafifletme çabası anlamlı bulunmuştur [46]. Cd uygulamaları ile SNP ön uygulamasız [45], [48], [47] ve SNP ön uygulamalı fidelerde 18:2 köklerde ve yapraklarda artış tespit edilmiştir. Bu konuda SNP ön uygulamasının (50 µM SNP), Cd' nin 18:2 miktarı üzerindeki arttırıcı etkisini hafifletme çabası anlamlı bulunmuştur [46]. Cd uygulamaları ile SNP ön uygulamasız [45], [46], [48] fidelerde 18:3 yaprakta azalırken; SNP ön uygulamalı [46] bazı fidelerde ise 18:3 miktarı yapraklarda artmıştır. Bu konuda SNP ön uygulamasının (25 µM SNP), Cd' nin 18:3 miktarı üzerindeki arttırıcı etkisini hafifletme çabası anlamlı bulunmuştur [46]. Kontrole kıyasla, yaprakta 16:0, 18:2, 18:3 yağ asitleri artarken; 16:1' de azalma meydana gelmiştir. Kökte, 16:1 ve 18:3'e rastlanmamıştır. Yapraklarda ise 18:0' a rastlanmamıştır. Diğer yağ asitleri için de benzer sonuçlar tespit edilmiştir.

4. Sonuç ve Öneriler

Elde edilen bulgulara göre, düşük Cd konsantrasyonlarının dahi mısır fideleri üzerinde negatif etkilerinin olduğu tespit edildi. SNP' nin doza bağlı olarak Cd' ye karşı hafifletici etki yarattığı bulundu. Sonuç olarak elde edilen veriler; seçilen konsantrasyonlara, planlanan uygulama şekline ve süresine bağlı olarak mısır fidelerinde SNP' nin, Cd' nin belirli parametreler üzerinde sebep olduğu oksidatif stresi sınırlı ölçüde de olsa düzenleyebildiğini düşündürmektedir. Literatür taramalarımızda mısır bitkisinde, SNP ve Cd'yi birlikte çalışan bir makaleye rastlamadığımız için parametreleri çoğunlukla dolaylı makaleler üzerinden tartışmaya çalışıldı. Ancak konunun tam anlaşılması açısından, enzimatik olan ve olmayan antioksidan temizleyici unsurların da çalışılmasının çalışmamıza katkı sağlayacağı kanaatindeyiz.

Teşekkür

Bu proje çalışmasında bize maddi destek sağlayan FÜBAP'a, bilgi ve teknik imkânlarını bize sunan Prof. Dr. Ökkeş YILMAZ hocamıza teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Ruis-Jiménez J., Luque-Garcia J.L., Luque de Castro M.D. 2003. Dynamic ultrasound-assisted extraction of cadmium and lead from plants prior to electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 480: 231-237.
- [2] Ayhan B. 2006. Mısır (*Zea mays* L.)'ın Bazı Çeşitlerinde Ağır Metal (Cd, Pb) Stresinin Etkilerinin Belirlenmesi. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [3] Öktüren Asri F., Sönmez S., Çıtak S. 2007. Kadmiyumun çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri, *Dergi Park Akademik*, 24 (1): 32-39.

- [4] Durner J., Klessig D.F. 1999. Nitric Oxide as a Signal in Plants, *Current Opinion in Plant Biology*, 2: 369-374.
- [5] Neill S.J., Desikan R., Clarke A., Hancock J.T. 2002a. Nitric Oxide is a Novel Component of Abscisic Acid Signalling in Stomatal Guard Cell. *Plant Physiology*, 128: 13-16.
- [6] Leshem Y.Y., Haramaty E. 1996. The Characterisation and Contrasting Effects of the Nitric Oxide Free Radical in Vegetative Stress and Senescence of *Pisum sativum* L. Foliage, *Journal of Plant Physiology*, 148: 258-263.
- [7] Stöhr C., Ullrich W.R. 2002. Generation and Possible Roles of NO in Plant Roots and Their Apoplastic Space. *Journal of Experimental Botany*, 53 (379): 2293-2303.
- [8] Selçukcan Ç. 2005. Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.) bitkisinde senesens ile nitrik oksit arasındaki ilişkinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [9] Okçu M., Tozlu E., Kumlay A.M., Pehlivan M. 2009. Ağır Metallerin Bitkiler Üzerine Etkileri, *Alinteri Dergisi*, 17 (B), 14- 26, ISSN: 1307-3311.
- [10] Sonsuz B., Kargioğlu A.F., Şıpka M., Oruç M.M., Hepşen Ö., Selvi E., Mustak H., Kargı H. Karafazlıoğlu M. 2011. Adapazarı ilçesindeki endüstriyel kaynaklı emisyonların envanterlenmesi. Bitirme Tezi, Müh. Fak. Çevre Müh., Sakarya Üniversitesi.
- [11] Öktüren Asri F., Sönmez S., Çıtak S. 2007. Kadmiyumun çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri. Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü, Antalya.
- [12] Yost K.J., Miles L.J. 1979. Environmental Health Assessment for Cadmium: A Systems Approach, *Journal of Environmental Science and Health A*, 14: 285-311.
- [13] Hegedüs A., Erdei S. Horváth G. 2001. Comparative Studies of H₂O₂ Detoxifying Enzymes in Green and Greening Barley Seedlings under Cadmium Stress. *Plant Science*, 160: 1085-1093.
- [14] Laspina N.V., Groppa M.D., Tomaro M.L., Benavides M.P. 2005. Nitric oxide protects sunflower leaves against Cd-induced oxidative stress. *Plant Science*, 168 (7): 252-260.
- [15] Hamutoğlu R., Dinçsoy A.B., Cansaran-Duman D., Aras S. 2012. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69 (4): 235- 253.
- [16] Sümer A., Adiloğlu S., Çetinkaya O., Adiloğlu A., Sungur A., Akbulak C. 2013. Karamenderes Havzası Topraklarında Bazı Ağır Metallerin (Cr, Ni, Pb) Kirliliğinin Araştırılması. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 10 (1): 83-89.
- [17] Prasad M.N.V., Malec P., Waloszek A., Bojko M., Strzaka K. 2001. Physiological responses of *Lemna trisulca* L. (duckweed) to cadmium and copper bioaccumulation. *Plant Sci.*, 161: 881-889.
- [18] Hall, J.L. 2002. Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. *J. Exp. Bot.*, 53: 1-11.
- [19] Verma S., Dubey R.S. 2003. Lead toxicity induces lipid peroxidation and alters the activities of antioxidant enzymes in growing rice plants. *Plant Sci.*, 164: 645- 655.
- [20] Zacchini M., Rea E., Tullio M., Agazio M. 2003. Increased antioxidative capacity in maize calli during and after oxidative stress induced by a long lead treatment. *Plant Physiol. Bioch.*, 41: 49-54.
- [21] Benavides M.P., Gallego S.M., Tomaro M. L. 2005. Cadmium toxicity in plants. *Braz. J. Plant Physiol.*, 17 (1): 21-34.
- [22] Dong N., Lib Y., Qia J., Chena Y., Haoa Y. 2018. Nitric oxide synthase-dependent nitric oxide production enhances chilling tolerance of walnut shoots in vitro via involvement chlorophyll fluorescence and other physiological parameter levels. *Scientia Horticulturae*, 230: 68-77.
- [23] Nahar K., Hasanuzzaman M., Alam Md. M., Rahman A., Suzuki T., Fujita M. 2016. Polyamine and nitric oxide cross talk: Antagonistic effects on cadmium toxicity in mung bean plants through upregulating the metal detoxification, antioxidant defense and methylglyoxal detoxification systems. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 126: 245–255.
- [24] Kopyra M., Chudzinska E., Pawlaczyle E.M., Gwozdz E.A. 2005. Nitric oxide diminishes the inhibitory effect of heavy metals on cell divisions in roots of *Lupinus luteus*. *Biological lett.* 42 (2): 18.
- [25] Xiu-Lan C., Jun-Yu H., Yan-Fang R., Bo C., Hui C. 2012. Effect of nitroprusside on seed germination and seedling physiological characteristics of rice under cadmium stress. *Journal of Hunan Agricultural University (Natural Sciences)*, Chian, 01.

- [26] Zhao X., Chen L., Rehmani M.A., Wang Q., Wang S., Hou P., Li G., Ding Y. 2013. Effect of Nitric Oxide on Alleviating Cadmium Toxicity in Rice (*Oryza sativa* L.). *Journal of Integrative Agriculture*, 12 (9): 1540-1550.
- [27] Shi H., Ye T., Chan Z. 2014. Nitric oxide-activated hydrogen sulfide is essential for cadmium stress response in bermudagrass (*Cynodon dactylon* (L.) Pers.). *Plant Physiology and Biochemistry*, 74: 99-107.
- [28] López-Orenes A., Martínez-Pérez A., Calderón A.A., Ferrer A. 2014. Pb- induced responses in *Zygophyllum fabago* plants are organ-dependent and modulated by salicylic acid. *Plant Physiology and Biochemistry*, 84: 57-66.
- [29] Shi Q., Zhu Z. 2008. Effects of exogenous salicylic acid on manganese toxicity, element contents and antioxidative system in cucumber. *Environmental and Experimental Botany*, 63: 317-326.
- [30] Zawoznik M.S., Groppe M.D., Tomaro M., Benavides M.P. 2007. Endogenous salicylic acid potentiates cadmium-induced oxidative stress in *Arabidopsis thaliana*. *Plant Science*, 173: 190-197.
- [31] Romero-Puertas M.C., Corpas F.J., Rodríguez-Serrano Gómez M., del Río L.A., Sandalio L.M. 2007. Differential expression and regulation of antioxidative enzymes by cadmium in pea plants. *Journal of Plant Physiology*, 164: 1346-1357.
- [32] Lin R., Wang X., Luo Y., Du W., Guo H., Yin D. 2007. Effects of soil cadmium on growth, oxidative stress and antioxidant system in wheat seedlings (*Triticum aestivum* L.). *Chemosphere*, 69: 89-98.
- [33] Yilmaz O., Keser S., Tuzcu M., Guvenc M., Cetintas B., Irtegun S., Tastan H., Sahin K. 2009. A Practical HPLC Method to Measure Reduced (GSH) and Oxidized (GSSG) Glutathione Concentrations in Animal Tissues. *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 8 (2): 343-347.
- [34] Christie WW. 1990. *Gas Chromatography and Lipids*. The Oily Press: Glasgow, 302.
- [35] Hara A., Radin N.S. 1978. Lipid extraction of tissues with low-toxicity solvent. *Anal.Biochem.*, 90 (1): 420-426.
- [36] Hatata M.M., Abdel-Aal E.A. 2008. Oxidative stress and Antioxidant Defense Mechanisms in Response to Cadmium Treatments. *American-Eurasian J.Agric.&Environ. Sci*, 416: 655-669.
- [37] Guo B., Liang Y., Zhu Y. 2009. Does salicylic acid regulate antioxidant defense system, cell death, cadmium uptake and partitioning to acquire cadmium tolerance in rice. *Journal of Plant Physiology*, 166: 20-31.
- [38] Yilmaz D.D., Parlak U.K. 2011. Changes in proline accumulation and antioxidative enzyme activities in *Groenlandia densa* under cadmium stress. *Ecological Indicators*, 11: 417-423.
- [39] Singh H.P., Batish D.R., Kaur G., Arora K., Kohli K.R. 2008. Nitric oxide (as Sodium Nitroprusside) supplementation ameliorates Cd toxicity in hydroponically grown wheat roots. *Environmental and Experimental Botany*, 63: 158-167.
- [40] He J., Ren Y., Chen X., Chen H. 2014. Protective roles of nitric oxide on seed germination and seedling growth of rice (*Oryza sativa* L.) under cadmium stress. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 108: 114-119.
- [41] Srivastava S., Mishra S., Tripathi R.D., Dwivedi S., Gupta D.K. 2006. Copper- induced oxidative stress and responses of antioxidants and phytochelatins in *Hydrilla verticillata* (L.f.) royle. *Aquatic Toxicology*, 80: 405-415.
- [42] Liu Y., Wang X., Zeng G., Qu D., Gu J., Zhou M., Chai L. 2007. Cadmium- induced oxidative stress and response of the ascorbate-glutathione cycle in *Beckmeria nivea* (L.) gaud. *Chemosphere*, 69: 99-107.
- [43] Benmously-Mlika R., Fenniche S., Marrak H., Jannet S.B., Ammar F.B., Mokhtar I. 2005. F5-Nodules pseudoxanthomateux révélant une goutte. *Annales de Dermatologie et de Vénérologie*, 132 (3): 282.
- [44] Nouairi I., Ghnaya T., Youssef N.B., Zarrouk M., Ghaorbel H.M. 2005. Changes in content and fatty acid profiles of total lipids of two halophytes: *Sesuvium portulacastrum* and *Mesembryanthemum crystallinum* under cadmium stress. *Journal of Plant Physiology*, 163 (11): 1198-1202.
- [45] Quariti O., Boussama N., Cherif A., Ghorbal M.H. 1997. Cadmium and Copper Induced Changes In Tomato Membrane Lipids. *Phytochemistry*, 45 (7): 1343-1350.

- [46] Ivanova A., Krantev A., Stoyanova Z. H., Popova L. 2008. Cadmium-Induced changes in maize leaves and the protective role of salicylic acid. *Gen. Appl. Plant Physiology, Special Issue*, 34: 149-158.
- [47] Belkhadi A., Hediji H., Abbes Z., Nouairi I., Barhoumi Z., Zarrouk M., Chaibi W., Djebali W. 2010. Effects of exogenous salicylic acid pre-treatment on cadmium toxicity and leaf lipid content in *Linum usitatissimum* L. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73: 1004–101.
- [48] Popova L.P., Maslenkova L.T., Yordanova R.Y., Ivanova A.P., Krantev A.P., Szalai G., Janda T. 2009. Exogenous treatment with salicylic acid attenuates cadmium toxicity in pea seedlings. *Plant Physiology and Biochemistry*, 47: 224–231.

Araştırma Makalesi / Research Article

Macrofungal Biodiversity of Pazar (Tokat) District

Mustafa Said YILDIZ¹, İbrahim TÜRKEKUL^{2*}, Hakan IŞIK³

¹Gaziosmanpaşa University, Graduate School of Health Sciences, Department of Cancer Epidemiology, 60200, Tokat, Turkey

²Gaziosmanpaşa University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Biology, 60200, Tokat, Turkey

³M. Emin Saraç Anatolian Religious High Schools, 60030, Tokat, Turkey

(ORCID: 0000-0002-0698-5934) (ORCID: 0000-0002-1036-9835) (ORCID: 0000-0001-8241-0078)

Abstract

This study was made to determine the macrofungi of Pazar (Tokat) district in 2011. Pazar district located to the west of Tokat province has a transition climate between the Black Sea climate and the Continental climate. After field and laboratory studies, 52 species belonging to 2 divisions, 28 families and 44 genera were identified: 7 taxa belong to Ascomycota and 45 to Basidiomycota. From the identified macrofungi, 27 were edible, 17 inedible, 8 poisonous. *Morchella elata*, *Morchella esculenta*, *Agaricus bisporus*, *Lactarius deliciosus*, *Lepista nuda*, *Marasmius oreades*, *Verpa bohemica* are the species collected and consumed by the local people among the edible fungi.

Keywords: Biodiversity, macrofungi, taxonomy, Pazar, Tokat.

Pazar (Tokat) İlçesi Makromantar Biyoçeşitliliği

Öz

Bu çalışma 2011 yılında Pazar (Tokat) ilçesi makromantarlarını belirlemek için yapılmıştır. Tokat ilinin batısında yer alan Pazar ilçesi Karadeniz iklimi ile İç Anadolu iklimi arasında bir geçiş iklimine sahiptir. Arazi ve laboratuvar çalışmaları sonucunda 2 bölüm, 28 familya ve 44 cins içerisinde dağılım gösteren 52 tür tespit edilmiştir. Bunlardan 7'si Ascomycota, 45'i Basidiomycota bölümlerine aittir. Tespit edilen makromantarların 27'si yenir, 17'si yenmez ve 8'i zehirlidir. *Morchella elata*, *Morchella esculenta*, *Agaricus bisporus*, *Lactarius deliciosus*, *Lepista nuda*, *Marasmius oreades*, *Verpa bohemica* yenen mantarlar içerisinde yöre halkı tarafından toplanmakta ve tüketilmektedir.

Anahtar kelimeler: Biyoçeşitlilik, makromantarlar, taksonomi, Pazar, Tokat.

1. Introduction

Fungi play roles in important ecosystem dynamics such as litter decomposition, nutrient cycling, nutrient transport and regulating populations of other organisms. Therefore, It is important to reveal the variation in fungal populations. The major activities of fungi are pathogens (or parasites in another living organism), symbionts (mycorrhizal fungi), and saprophytes. They may be edible, hallucinogenic, medicinal or poisonous [1,2,3].

Pazar (Tokat) district is located to the west of Tokat province surrounded by Artova (Tokat) in the south; Turhal (Tokat) in the northwest; Tokat center in the east, and Zile (Tokat) in the west. Pazar has a transition climate between the Black Sea climate and the continental climate.

The annual average minimum temperature of district is at 1.96°C to 3.55°C and the annual average maximum temperature is at 7.49 to 15.92°C. The annual average rainfall is at 42.97-45.00 mm. The forest area in the district is about 49 km² and spreads between 900 to 1650 m. *Pinus nigra* Arnold.

* Sorumlu yazar: ibrahim.turkekul@gop.edu.tr

Geliş Tarihi: 08.10.2018, Kabul Tarihi: 12.03.2019

subsp. *pallasiana* (Lamb.) Holmboe, *Fagus orientalis* Lipsky., *P. sylvestris* L., *Quercus pubescens* Willd., *Q.cerris* L. var. *cerris* L., *Quercus infectoria* Olivier subsp. *infectoria*, *Quercus petraea* (Matt.) Liebl., *Juniperus exelsa* Bieb. are dominant plants in the forest vegetation of district [4,5,6].

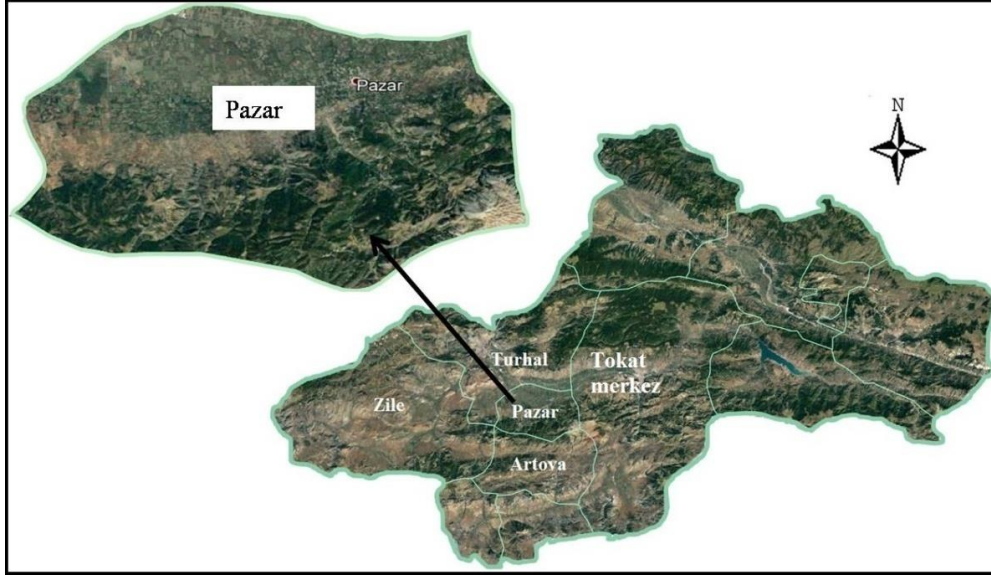


Figure 1. Map of the study area

Many studies have been conducted on Turkish mycobiota. However, not all of the fungal diversity from different parts of Turkey has been determined. Until now, 2158 macrofungi species were recorded for Turkish mycota [7]. Some of the systematic studies carried out in recent years in Turkey are [8-29]. Studies on determining the diversity of macrofungi in the research area were made by [30] and he detected 11 species of macrofungi. The aim of our study is to determine the diversity of macrofungi of district and contribute for Turkish mycota.

2. Materials and Methods

Macrofungal specimens were collected during field trips in Pazar (Tokat) district in 2011. Morphological and ecological characteristics of the specimens were photographed and recorded Then the data of macroscopic and microscopic measurement of samples were obtained using light microscope. Some reagents (KOH 5%, congo red, lactofenol stain) were used for identification. Specimens were identified with the literature [31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41]. The herbarium specimens were deposited at Gaziosmanpaşa University, Faculty of Science, Department of Biology, Tokat, Turkey.

3. Results

The systematics of the taxa were given in accordance with [42]. The taxa were listed in alphabetical order with accession numbers, locality, collection date and habitat.

Ascomycota Whittaker

Helvellaceae Fr.

1. *Helvella acetabulum* (L.) Quél.

Bağlarbaşı village, on burnt ground in mixed forest, 40° 14' 149" N, 36° 13' 058" E, 815 m, 18.04.2011, Bemiray 29, Edible (when cooked).

2. *Helvella leucomelaena* (Pers.) Nannf.

Dereköy village, on sandy soil among moss, 40° 14' 445" N, 36° 14' 481" E, 848 m, 05.04.2011, Bemiray 13, Poisonous.

Morchellaceae Rchb.

3. *Morchella elata* Fr.

Dereçaylı village, among short grass in coniferous forest, 40° 14' 574" N, 36° 17' 424" E, 1113 m, 18.04.2011, Bemiray 36, Edible.

4. *Morchella esculenta* (L.) Pers.

Dereköy village, on chalky soil in the open area of coniferous forest, 40° 14' 440" N, 36° 14' 454" E, 878 m, 16.04.2011, Bemiray 16, Edible.

5. *Verpa bohemica* (Krombh.) J. Schröt.

Tepeçaylı village, under *Pinus sylvestris*, 40° 14' 067" N, 36° 15' 358" E, 1055 m, 14.04.2011, Bemiray 14, Edible.

Pezizaceae Dumort.

6. *Sarcosphaera coronaria* (Jacq.) J. Schröt.

Dereköy village, among clusters under coniferous in mixed forest, 40° 14' 435" N, 36° 14' 463" E, 867 m, 19.04.2011, Bemiray 55, Poisonous.

Pyronemataceae Corda

7. *Geopora sumneriana* (Cooke) M. Torre

Pazar center, under cedar, 40° 15' 028" N, 36° 16' 598" E, 833 m, 14.04.2011, Bemiray 15, Inedible.

Basidiomycota R.T. Moore

Agaricaceae Chevall.

8. *Agaricus bisporus* (J.E. Lange) Imbach

Dereköy village, in grass, 40° 14' 101" N, 36° 14' 549" E, 835 m, 27.04.2011, Bemiray 73, Edible.

9. *Bovista nigrescens* Pers.

Dereköy village, among grass, 40° 14' 097" N, 36° 14' 556" E, 773 m, 19.04.2011, Bemiray 58, Edible.

10. *Coprinus comatus* (O.F. Müll.) Pers.

Bağlarbaşı village, on soil in short grass, 40° 14' 155" N, 36° 13' 045" E, 840 m, 19.04.2011, Bemiray 59, Edible.

11. *Tulostoma brumale* Bertero

Bağlarbaşı village, on sandy soil among moss, 40° 14' 159" N, 36° 13' 031" E, 860 m, 18.04.2011, Bemiray 37, Inedible.

Bolbitiaceae Singer

12. *Bolbitius titubans* (Bull.) Fr.

Ballica village, among grass in rich or manured grasslands, 40° 13' 225" N, 36° 17' 313" E, 992 m, 05.05.2011, Bemiray 90, Inedible.

13. *Conocybe percincta* P.D. Orton

Ballica village, on bare soil and rotting straw in mixed forest, 40° 13' 215" N, 36° 17' 303" E, 962 m, 05.05.2011, Bemiray 91, Inedible.

Boletaceae Chevall.

14. *Boletus aereus* Bull.

Ovacık village, under broad-leaved trees, especially oak, 40° 12' 205" N, 36° 16' 303" E, 1305 m, 01.05.2011, Bemiray 80, Edible.

15. *Boletus edulis* Bull.

Ovacık village, under the oak-tree in mixed forest, 40° 12' 225" N, 36° 15' 303" E, 1378 m, 29.04.2011, Bemiray 79, Edible.

Cantharellaceae J. Schröt.

16. *Cantharellus cibarius* Fr.

Ovacık village, among leaf under oak-tree, 40° 12' 215" N, 36° 16' 303" E, 1287 m, 18.04.2011, Bemiray 32, Edible.

17. *Cantharellus ferruginascens* P.D. Orton

Ballica village, on chalk soils in mixed forest, 40° 13' 006" N, 36° 17' 062" E, 1009 m, 01.05.2011, Bemiray 82, Edible.

Diatrypaceae Nitschke

18. *Diatrype disciformis* (Hoffm.) Fr.

Üzümören village, on branch of oak-tree, 40° 14' 050" N, 36° 11' 416" E, 784 m, 18.04.2011, Bemiray 34, Inedible.

Diplocystidiaceae Kreisel

19. *Astraeus hygrometricus* (Pers.) Morgan

Dereçaylı village, on sandy soil in mixed forest, 40° 14' 006" N, 36° 17' 062" E, 1073 m, 18.04.2011, Bemiray 43, Inedible.

Hymenogastraceae Vittad.

20. *Hypholoma fasciculare* (Huds.) P. Kumm.

Dereköy village, in dense clusters of coniferous trees, 40° 14' 089" N, 36° 14' 548" E, 864 m, 18.04.2011, Bemiray 54, Poisonous.

21. *Psilocybe cyanescens* Wakef.

Dereköy village, among herbaceous plants, 40° 14' 442" N, 36° 14' 451" E, 811 m, 27.04.2011, Bemiray 71, Poisonous.

22. *Psilocybe coronilla* (Bull.) Noordel.

Üzümören village, among grasses, 40° 14' 044" N, 36° 11' 443" E, 841 m, 01.05.2011, Bemiray 81, Inedible.

Fomitopsidaceae Jülich

23. *Fomitopsis pinicola* (Sw.) P. Karst.

Üzümören village, on log of oak-tree, 40° 14' 050" N, 36° 11' 416" E, 731 m, 19.04.2011, Bemiray 60, Inedible.

Geastraceae Corda

24. *Geastrum fimbriatum* Fr.

Üzümören village, on soil among leaf litter in *Pinus sylvestris* forest, 40° 14' 043" N, 36° 11' 456" E, 744 m, 18.04.2011, Bemiray 44, Inedible.

Gomphidiaceae Maire ex Jülich

25. *Chroogomphus rutilus* (Schaeff.) O.K. Mill.

Bağlarbaşı village, on soil among leaf in mixed forest, 40° 13' 141" N, 36° 13' 054" E, 933 m, 08.05.2011, Bemiray 92, Edible.

Incertae sedis

26. *Panaeolina foenisecii* (Pers.) Maire

Dereköy village, in pastureland, 40° 14' 089" N, 36° 14' 547" E, 890 m, 18.04.2011, Bemiray 46, Poisonous.

Inocybaceae Jülich

27. *Inocybe geophylla* (Bull.) P. Kumm.

Üzümören village, on pathsides in mixed forest, 40° 14' 131" N, 36° 12' 054" E, 808 m, 08.05.2011, Bemiray 93, Poisonous.

28. *Inocybe rimosa* (Bull.) P. Kumm.

Dereköy village, under the broad-leaved tree in mixed forest, 40° 14' 106" N, 36° 14' 500" E, 817 m, 08.05.2011, Bemiray 100, Poisonous.

Marasmiaceae Roze ex Kühner

29. *Marasmius oreades* (Bolton) Fr.

Balıca village, among grasses in the open area, 40° 13' 228" N, 36° 17' 352" E, 1019 m, 27.04.2011, Bemiray 75, Edible.

Omphalotaceae Bresinsky

30. *Gymnopus dryophilus* (Bull.) Murrill

Bağlarbaşı village, among needle litters, 40° 14' 145" N, 36° 13' 056" E, 932 m, 08.05.2011, Bemiray 102, Edible.

Physalacriaceae Corner

31. *Armillaria mellea* (Vahl) P. Kumm.

Bağlarbaşı village, around the stumps of oak-tree, 40° 14' 141" N, 36° 13' 054" E, 883 m, 18.04.2011, Bemiray 47, Edible (when cooked).

32. *Hymenopellis radicata* (Relhan) R.H. Petersen

Bağlarbaşı village, on rotten stump in mixed forest, 40° 13' 106" N, 36° 14' 590" E, 1046 m, 16.05.2011, Bemiray 119, Inedible.

Pleurotaceae Kühner

33. *Pleurotus eryngii* (DC.) Quél.

Dereköy village, on soil among grasses on decaying remains of *Eryngium*, 40° 14' 106" N, 36° 14' 550" E, 928 m, 01.05.2011, Bemiray 83, Edible.

Polyporaceae Fr. ex Corda

34. *Cerioporus squamosus* (Huds.) Quél.

Ocaklı village, on beech stump, 40° 15' 231" N, 36° 18' 461" E, 1092 m, 18.04.2011, Bemiray 48, Edible.

35. *Lentinus brumalis* (Pers.) Zmitr.

Dereköy village, fallen deciduous branches lying on soil, 40° 14' 437" N, 36° 14' 471" E, 807 m, 16.04.2011, Bemiray 17, Inedible.

Psathyrellaceae Vilgalys, Moncalvo & Redhead

36. *Coprinellus disseminatus* (Pers.) J.E. Lange

Ocaklı village, massed distinctively on stumps of *Quercus* sp. 40° 14' 467" N, 36° 18' 087" E, 979 m, 19.04.2011, Bemiray 62, Edible.

37. *Coprinellus micaceus* (Bull.) Vilgalys, Hoppole & Jacq. Johnson

Ballica village, on of *Quercus* sp. stump, 40° 13' 252" N, 36° 17' 304" E, 1035 m, 18.04.2011, Bemiray 50, Edible.

38. *Coprinopsis atramentaria* (Bull.) Redhead, Vilgalys & Moncalvo

Ballica village, on the ground near bases of *Quercus* sp., 40° 13' 228" N, 36° 17' 358" E, 1162 m, 19.04.2011, Bemiray 63, Poisonous.

39. *Lacrymaria lacrymabunda* (Bull.) Pat.

Bağlarbaşı village, on soil among grasses near roadside, 40° 13' 471" N, 36° 13' 504" E, 916 m, 29.04.2011, Bemiray 77, Edible.

40. *Parasola plicatilis* (Curtis) Redhead, Vilgalys & Hoppole

Tepeçaylı village, among deciduous leave in short grasses area under trees, 40° 13' 524" N, 36° 15' 144" E, 1305 m, 18.04.2011, Bemiray 51, Inedible.

41. *Psathyrella candolleana* (Fr.) Maire

Ballica village, among decaying leaves under broad-leaved tree, 40° 13' 197" N, 36° 17' 366" E, 1021 m, 16.04.2011, Bemiray 18, Inedible.

Pyronemataceae Corda

42. *Scutellinia scutellata* (L.) Lambotte

Bağlarbaşı village, on moist soil, 40° 13' 292" N, 36° 14' 393" E, 1043 m, 16.04.2011, Bemiray 19, Inedible.

Rhizopogonaceae Gäum. & C.W. Dodge

43. *Rhizopogon luteolus* Fr.

Dereköy village, in sandy soil in *Pinus sylvestris* forest, 40° 14' 111" N, 36° 14' 547" E, 835 m, 08.05.2011, Bemiray 118, Edible.

Russulaceae Lotsy

44. *Lactarius deliciosus* (L.) Gray

Bağlarbaşı village, on calcareous soil under conifer, 40° 14' 101" N, 36° 13' 537" E, 798 m, 16.04.2011, Bemiray 21, Edible.

Schizophyllaceae Qué. l.

45. *Schizophyllum commune* Fr.

Dereçaylı village, attached to stump of deciduous tree, 40° 14' 570" N, 36° 17' 029" E, 1075 m, 16.04.2011, Bemiray 20, Inedible.

Stereaceae Pilát

46. *Stereum hirsutum* (Willd.) Pers.

Ballica village, on stump of broad-leaved trees, 40° 13' 197" N, 36° 17' 366" E, 1110 m, 16.04.2011, Bemiray 22, Inedible.

Strophariaceae Singer & A.H. Sm.

47. *Protostrophia semiglobata* (Batsch) Redhead, Moncalvo & Vilgalys

Üzümören village, among grasses on dung, 40° 14' 034" N, 36° 11' 443" E, 852 m, 16.04.2011, Bemiray 23, Inedible.

Tricholomataceae Lotsy

48. *Clitocybe fuligineipes* Métrod

Üzümören village, among grasses, 40° 13' 044" N, 36° 11' 433" E, 970 m, 20.04.2011, Bemiray 65, Edible.

49. *Lepista nuda* (Bull.) Cooke

Bağlarbaşı village, on soil in mixed forest, 40° 13' 346" N, 36° 14' 523" E, 1084 m, 16.04.2011, Bemiray 24, Edible (when cooked).

50. *Lepista personata* (Fr.) Cooke

Ocaklı village, around cedar tree, 40° 15' 224" N, 36° 18' 580" E, 1117 m, 02.05.2011, Bemiray 84, Edible.

51. *Melanoleuca arcuata* (Bull.) Singer

Üzümören village, on soil among pine needle, 40° 14' 045" N, 36° 11' 412" E, 782 m, 25.04.2011, Bemiray 68, Edible.

52. *Tricholoma terreum* (Schaeff.) P. Kumm.

Üzümören village, on calcareous soil under *Pinus sylvestris*, 40° 14' 045" N, 36° 11' 412" E, 832 m, 18.04.2011, Bemiray 53, Edible.

4. Discussion and Conclusion

As a result of the field and laboratory studies, 52 taxa belonging to 2 divisions, 28 families and 44 genera were identified. 7 taxa belonged to *Ascomycota*, and the remaining 45 taxa belonged to *Basidiomycota* divisions. Of these, 27 were edible, 17 inedible, 8 poisonous (Figure 2).

Distribution of determined species to family was given in Figure 3. Most of the determined species belong to the families *Psathyrellaceae* (6 taxa-11.3%), *Tricholomataceae* (5 taxa-9.4%), *Agaricaceae* (4 taxa- 7.5%). Although 27 of identified macrofungi are edible. Only seven of these (*Morchella elata*, *Morchella esculenta*, *Agaricus bisporus*, *Lactarius deliciosus*, *Lepista nuda*, *Marasmius oreades*, *Verpa bohemica*) are collected and consumed by local people.

The results obtained in this study are showed similarities when compared with studies conducted in neighboring regions. These studies and the similarity percentages are given in Table 1. According to this, the highest similarity percentage was found 48.7% in the study conducted by Türkekul and Yıldız (2010) in Artova (Tokat) district. Also the lowest similarity percentage was found 11.5% in the study conducted by Aktaş (2006) in Amasya district. The similarity percentages with other studies in neighboring regions were 16.4% (Türkekul and Işık 2016a, Yozgat); 28.8% (Türkekul 2003, Tokat); 37.2% (Türkekul and Zülfükaroğlu 2010, Çamlıbel-Tokat); 26.8% (Türkekul and Işık 2016b, Bozatalan-Tokat); 17.1% (Pekşen and Karaca 2003, Samsun) respectively.

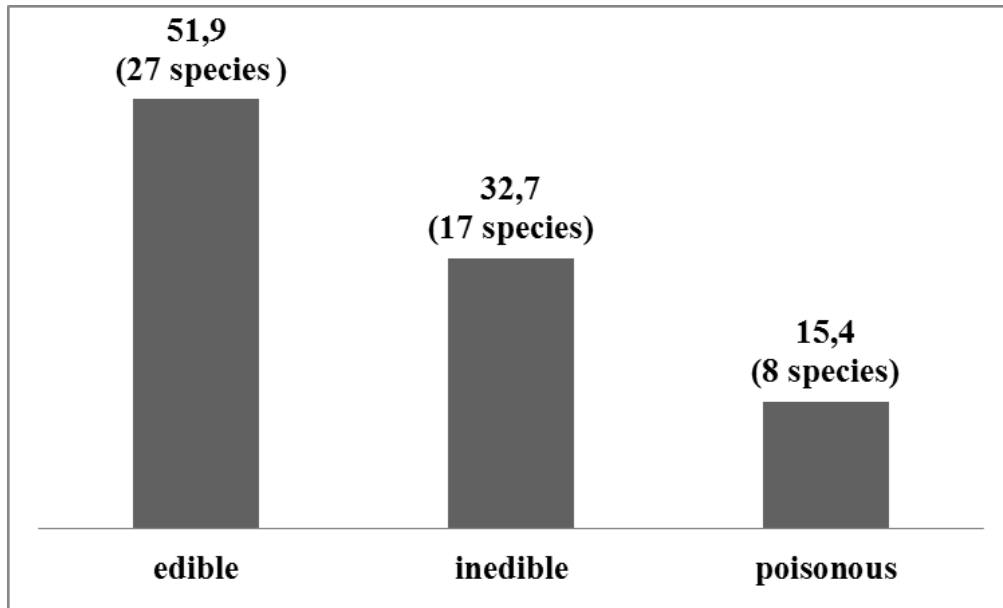


Figure 2. Edibility percentage of taxa

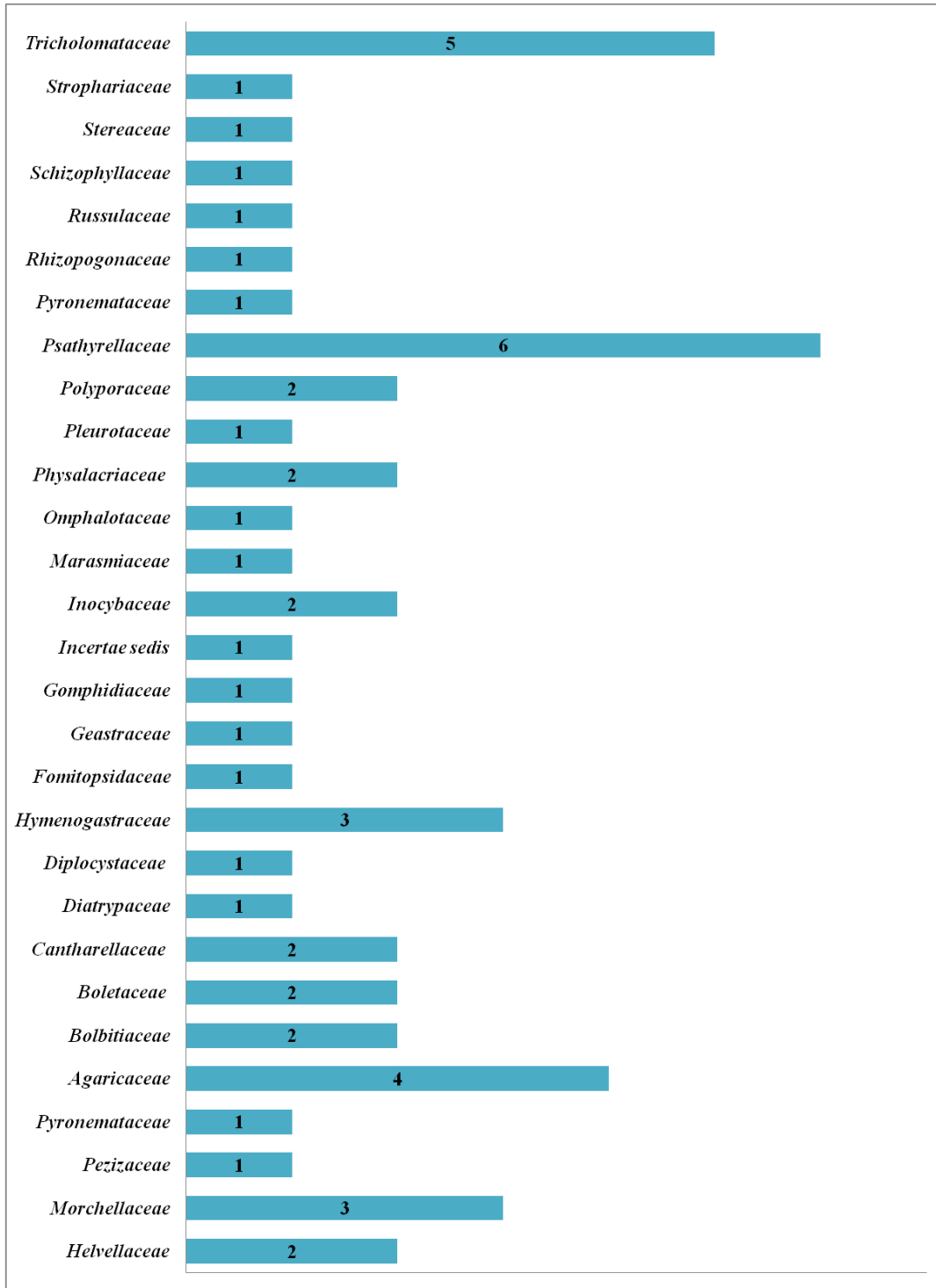


Figure 3. The distribution of the taxa and their families

Table 1. Similarity percentages of neighboring studies with Pazar (Tokat) basin

References	Study Area	Number of identical taxa	Total taxa	Similarity percentage (%)
[16]	Yozgat	32	195	16.4
[30]	Tokat	17	59	28.8
[43]	Tokat	19	51	37.2
[44]	Tokat	19	39	48.7
[45]	Tokat	22	82	26.8
[46]	Samsun	29	169	17.1
[47]	Amasya	35	303	11.5

Acknowledgements

We would like to thank the Gaziosmanpaşa University Research Fund (GOU-BAP: 2010/115) for financial support. This paper is based on a master's thesis study titled "A Taxonomic Investigation of Macromycetes Grown In the Region of Tokat City (Pazar)" and was presented as poster in International Symposium of Ecology 2018.

References

- [1] Lodge D.J., Cantrell S. 1995. Fungal communities in wet tropical forests: variation in time and space. *Canadian Journal of Botany*, 73 (1): 1391-1398.
- [2] Deacon J.W. 2006. *Fungal Biology*. Blackwell Publishing Ltd, 4th ed. 371 p. UK.
- [3] Mohanan C. 2014. Macrofungal diversity in the Western Ghats, Kerala, India: Members of Russulaceae. *Journal of Threatened taxa*, 6(4): 5636–5648.
- [4] Özenli B. 2015. Ballica Mağarası Tabiat Parkı ve çevresinin (Akdağ-Pazar/Tokat) bitki biyoçeşitliliği ile toprak ilişkilerinin coğrafi bilgi sistemleri ve uzaktan algılama teknikleri kullanılarak araştırılması. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi. 184 s., Tokat.
- [5] Anonymous 2017. T.C. Tokat Valiliği Gıda, Tarım ve Hayvancılık İl Müdürlüğü. Tokat 2016 Tarım İstatistikleri Raporu, 75 p., Tokat.
- [6] Anonymous 2018. <http://www.tokatpazar.bel.tr/pazar-ilcesi-hakkinda> (accessed 29 July 2018).
- [7] Sesli E., Denchev C.M. 2014. Checklists of the myxomycetes, larger ascomycetes, and larger basidiomycetes in Turkey. 6 th. *Mycotaxon Checklists Online*: 1–136.
- [8] Akata I., Doğan H.H. 2015. Orbiliaceae for Turkish Ascomycota: Three New Records. *Bangladesh Journal of Botany*, 44 (1): 91-95.
- [9] Uzun Y., Acar İ., Demirel K., Keleş A. 2015. Macrofungal diversity of Hani (Diyarbakır/Turkey) district. *Biological Diversity and Conservation*, 8 (1): 28-34.
- [10] Kaya A. 2015. Contributions to the macrofungal diversity of Atatürk Dam Lake basin. *Turkish Journal of Botany*, 39: 162-172.
- [11] Kaya A., Uzun Y. 2015. Six new genus records for Turkish Pezizales from Gaziantep Province. *Turkish Journal of Botany*, 39: 506-511.
- [12] Kaya A., Uzun Y., Karacan İ.H., Kaya Ö.F., Yakar S. 2015. Macromycetes determined in İslahiye (Gaziantep/Turkey) district. *Biological Diversity and Conservation*, 8 (3): 209-217.
- [13] Taşkın H., Doğan H.H., Büyükalaca S. 2015. *Morchella galilaea*, an autumn species from Turkey. *Mycotaxon*, 130: 215–221.
- [14] Doğan H.H., Kurt F. 2016. New macrofungi records from Turkey and macrofungal diversity of Pozantı-Adana. *Turkish Journal of Botany*, 40: 209-217.
- [15] Akata I., Kabaktepe Ş., Akgül H. 2016. *Cordyceps militaris*, The First Record From Family Cordycipitaceae in Turkey. *Kastamonu Uni., Orman Fakültesi Dergisi*, 16 (1): 280-284.
- [16] Türkekul İ., Işık H. 2016a. Contribution to the macrofungal diversity of Yozgat Province (Turkey). *Mycotaxon*, 131: 483.
- [17] Sesli E., Vizzini A., Baroni T.J., Antonín V., Saar I. 2016. *Rhodocybe tugrulii* (Agaricales, Entolomataceae), a new species from Turkey and Estonia based on morphological and molecular data, and a new combination in *Clitocella* (Entolomataceae). *Phytotaxa*, 267 (1): 001–015
- [18] Sesli E., Vizzini A. 2017. Two new *Rhodocybe* species (sect. *Rufobrunnea*, Entolomataceae) from the East Black Sea coast of Turkey. *Turkish Journal of Botany*, 41: 200-210.
- [19] Sesli E., Topcu Sesli A. 2017. *Infundibulicybe alkaliviolascens* (Tricholomataceae): Türkiye Mikotasi için Yeni Bir Kayıt. *The Journal of Fungus*, 8 (1): 6-12.
- [20] Sesli E., Antonín V., Hughes K.W. 2017. *Marasmiellus istanbulensis* (Omphalotaceae), a new species from Belgrade Forest (İstanbul-Turkey). *Plant Biosystems*, 1-8.
- [21] Kaya A., Uzun Y., Karacan İ.H., Yakar S. 2017. New additions to Turkish Hyaloscyphaceae. *The Journal of Fungus*, 8 (1): 13-19.
- [22] Akata I. 2017. Macrofungal Diversity of Belgrad Forest (İstanbul). *Kastamonu University Journal of Forestry Faculty*, 17 (1): 150-164.
- [23] Türkekul İ. 2017. New *Calbovista*, *Mycena*, *Rhizopogon*, *Stictis* and *Symphyosirinia* records from Turkey. *Mycotaxon*, 132 (3): 503–512.

- [24] Işık H., Türkekul İ. 2017. A new record for Turkish mycota from Akdağmadeni (Yozgat) province: *Russula decolorans* (Fr.) Fr. Epicr.. Anatolian Journal of Botany, 1 (1): 1-3.
- [25] Demirel K., Uzun Y., Keleş A., Akçay M.E., Acar İ. 2017. Macrofungi of Karagöl–Sahara National Park (Şavşat-Artvin/Turkey). Biological Diversity and Conservation, 10 (2): 32-40.
- [26] Allı H., Candar S.S., Akata I. 2017. Macrofungi Diversity of Yalova Province. The Journal of Fungus, 8 (2): 76-84.
- [27] Işık H., Türkekul İ. 2018. A new record for Turkish mycota from Tokat province: *Arachnopeziza aurelia* (Pers.) Fuckel. Journal of Fungus, 9 (1): 54-57.
- [28] Uzun Y., Acar İ. 2018. A new *Inocybe* (Fr.) Fr. record for Turkish macrofungi. Anatolian Journal of Botany, 2 (1): 10-12.
- [29] Uzun Y., Kaya A. 2018. *Marasmiellus vaillantii* (Pers.) Singer (Omphalotaceae), a New Record for the Turkish Mycota. The Journal of Fungus, 9 (1): 24-27.
- [30] Türkekul İ. 2003. A contribution to the fungal flora of Tokat Province. Turkish Journal of Botany, 27: 313–320.
- [31] Phillips R. 1981. Mushrooms and Other Fungi of Great Britain & Europe. Pan Books Ltd., 288p, London.
- [32] Breitenbach J., Kränzlin F. 1984. Fungi of Switzerland, Vol: 1, Ascomycetes, Verlag Mykologia CH-6000 Luzern 9, 310 p., Switzerland.
- [33] Breitenbach J., Kränzlin F. 1986. Fungi of Switzerland. Vol: 2, Nongilled Fungi, Verlag Mykologia CH-6000 Luzern 9, 412 p., Switzerland.
- [34] Breitenbach J., Kränzlin F. 1991. Fungi of Switzerland. Vol: 3, Boletes and Agarics 1. Part, Verlag Mykologia CH-6000 Luzern 9, 361 p., Switzerland.
- [35] Breitenbach J., Kränzlin F. 1995. Fungi of Switzerland. Vol: 4, Agarics 2. Part, Verlag Mykologia CH-6000 Luzern 9, 368 p., Switzerland.
- [36] Breitenbach J., Kränzlin F. 2000. Fungi of Switzerland. Vol: 5, Agarics 3. Part, Verlag Mykologia CH-6000 Luzern 9, 338 p., Switzerland.
- [37] Jordan M. 1995. The Encyclopedia of Fungi of Britain and Europe. Frances Lincoln, 384p., London.
- [38] Hansen L., Knudsen H. 2000. Nordic Macromycetes. Volume 1. Ascomycetes. Nordsvamp, Copenhagen, Denmark.
- [39] Kränzlin F. 2005. Fungi of Switzerland. Volume 6. Russulaceae 2. Verlag Mykologia, 319 p., Switzerland.
- [40] Knudsen H., Vesterholt J. 2008. Funga Nordica. Agaricoid, Boletoid and Cyphelloid Genera. Copenhagen, Denmark: Nordsvamp
- [41] Beug M.W., Bessette A.E., Bessette A.R. 2014. Ascomycete Fungi of North America. Austin, TX, University of Texas Press, USA.
- [42] Kirk P. 2011. Index Fungorum. URL: <http://www.indexfungorum.org>. (accessed 05 July 2018).
- [43] Türkekul İ., Zülfükaroğlu E. 2010. Çamlıbel İlçesi (Tokat) Makromantar Florası. Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Dergisi, 2010 (1): 55-63.
- [44] Türkekul İ., Yıldız M.A. 2010. Macrofungi from Artova (Tokat) District. Kafkas University Institute of Natural and Applied Science Journal, 3(2): 29-34.
- [45] Türkekul İ., Işık H. 2016b. Bozatalan (Tokat) Yöresi Makrofungusları. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 9 (1): 5-11.
- [46] Pekşen A., Karaca G. 2003. Macrofungi of Samsun Province. Turkish Journal of Botany, 27: 173-184.
- [47] Aktaş S. 2006. Macrofungi of Amasya Province. Selçuk University Graduate School of Natural and Applied Sciences, PhD Thesis, 345 p., Konya.

Araştırma Makalesi / Research Article

Mısır Fidelerinin Büyüme ve Gelişmesi Üzerine Progesteron ve Mifepristonun Etkilerinin Kıyaslamalı Olarak Değerlendirilmesi

Hülya TÜRK*

*Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum
(ORCID: 0000-0002-4896-9887)*

Öz

Memeli cinsiyet hormonları arasında yer alan ve bitkilerde de doğal olarak bulunan progesteron, çimlenmeden çiçeklenmeye kadar tüm bitki gelişim safhaları üzerine önemli uyarıcı etkilere sahiptir. Ancak bu hormonun etki mekanizması halen tam olarak aydınlatılmadığı gibi, sebep olduğu etkilerin de doğrudan kendi özelliğinden mi kaynaklandığı yoksa farklı yollar üzerinden dolaylı olarak mı gerçekleştiği konusu da belirsizliğini korumaktadır. Bu amaçla, mevcut araştırmada progesteron reseptör bağlanma inhibitörü olan mifepriston kullanılmak suretiyle, progesteronun etkisinin doğrudan mı yoksa dolaylı mı olduğu belirlenmeye çalışılmıştır. 9 günlük mısır fideleri 4 gruba ayrılarak yapraklarına saf su (kontrol grubu), progesteron (10^{-8} mol.L⁻¹), mifepriston (5.8×10^{-5} mmol.L⁻¹) ve progesteron + mifepriston) solüsyonları püskürtülmüş ve tüm gruplar üç gün sonra hasat edilerek morfolojik, fizyolojik ve biyokimyasal analizler yapılmıştır. Progesteron uygulaması bitkilerin kök ve yaprak uzunlukları, total klorofil, total protein, total karbohidrat, nispi su ve kuru madde içerikleri ile yaprak yüzey alanı ve Ribuloz-1,5-bisfosfat karboksilaz/oksijenaz (RuBisCo) aktivitelerinde kontrol bitkilerine kıyasla önemli artışlara sebep olurken, mifepriston uygulanan bitkilerde bu parametrelerin tamamında belirgin düşüşler kaydedildi. Öte yandan, progesteron ile birlikte mifepriston uygulanan bitkilerde ise kontrol bitkilerine kıyasla mifepriston kaynaklı inhibisyonların önemli oranda azaldığı belirlendi. Tüm bu bulgular, mifepriston uygulamasının progesteronun bağlanmasını önlemek suretiyle progesteron bağlantılı metabolik faaliyetlerin gerçekleşmesine ket vurarak mısır fidelerinin büyüme ve gelişmesini inhibe ettiğini ve böylelikle progesteronun bitki metabolizması üzerine doğrudan etkiye sahip olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

Anahtar kelimeler: progesteron, mifepriston, mısır, bitki büyümesi.

Comparative Evaluation of the Effect of Progesterone and Mifepristone on Growth and Development of Maize Seedlings

Abstract

Progesterone, which is among mammalian sex hormones and is also naturally present in plants, has important stimulative effects on all developmental stages of plants, starting from germination to flowering. However, as the effect mechanism of this hormone is still not fully understood, it is still not known whether its effects originate directly or indirectly from different pathways. For this purpose, the present study tried to determine whether the effect of progesterone was direct or indirect by using mifepristone, a progesterone receptor binding inhibitor. Nine-day-old maize seedlings were divided into four groups and the leaves were sprayed with the following solutions: distilled water (control group), progesterone (10^{-8} mol.L⁻¹), mifepristone (5.8×10^{-5} mmol.L⁻¹), and progesterone plus mifepristone. All groups were harvested after 3 days to perform morphological, physiological and biochemical analysis. In comparison to control seedlings, while progesterone application resulted in significant increases in lengths of root and leaves, contents of total chlorophyll, total protein, relative water, and dry matter, leaf surface area, and Ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase (RuBisCo) activity, marked decreases in all these parameters were recorded at mifepristone-applied seedlings. On the other hand, in mifepristone-applied seedlings along with progesterone it was determined that mifepristone-induced inhibitions declined significantly in comparison to control seedlings. All these findings clearly demonstrate that mifepristone inhibited the growth and development of maize seedlings via disruption of progesterone-associated metabolic activities through the prevention of the binding of progesterone, and thus these data proved that progesterone has a direct effect on plant metabolism.

Keywords: progesterone, mifepristone, maize, plant growth.

*Sorumlu yazar: hulya.turk@atauni.edu.tr

Geliş Tarihi: 22.10.2018, Kabul Tarihi: 12.03.2019

1. Giriş

Steroid hormonlar grubunda yer alan memeli cinsiyet hormonlarının bitkilerde varlığının tespit edilmesiyle birlikte birçok araştırmacı bu hormonların bitkilerde buldukları organ ve dokuları, çeşitlerini, konsantrasyonlarını, reseptörlerini ve çimlenmeden çiçeklenmeye kadar tüm gelişim evreleri üzerine olan etkilerini belirlemeye yönelik çok sayıda çalışmalar yapmışlardır [1-4]. Özellikle son yıllarda bu hormonların eksojen uygulamaları yapılmak suretiyle bir yandan bitkilerin büyüme ve gelişmesi ile çeşitli stres etmenlerine karşı toleranslarının artırılmasına, öte yandan metabolizmada oynadıkları roller ile etki mekanizmalarının aydınlatılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır [5-9]. Memeli cinsiyet hormonları arasında bitkiler üzerine etkileri en çok araştırılan hormonların başında progesteron gelmektedir. Diğer cinsiyet hormonları gibi, progesteronun da bitkilerin çimlenme aşamasından çiçeklenme aşamasına kadar tüm gelişim evreleri üzerine genel olarak uyarıcı bir etkiye sahip olduğu; hücre bölünmesi, kallus oluşumu, kök-gövde uzaması, polen çimlenmesi, protein, şeker, pigment, ve fenolik madde içerikleri gibi pek çok parametre üzerindeki etkileri belirlenmek suretiyle ortaya konmuştur. Ayrıca biyotik-abiyotik çeşitli çevresel stres etmenlerine karşı bitkilerin savunma sistemlerinde meydana getirdikleri değişimler de, gerek enzimatik ve non-enzimatik antioksidan savunma sistemleri, gerekse oksidatif stres parametrelerindeki değişimler belirlenmek suretiyle tespit edilmiştir [3, 8, 10-15]. Tüm bu çalışmalarda eksojen progesteron uygulamasının uygulandığı konsantrasyonlara bağlı olarak buğday, arpa, mısır, fasulye gibi çalışılan tüm bitki türlerinde büyüme ve gelişmeyi önemli oranda teşvik ettiği ve çevresel stres faktörlerine karşı bitki direncini artırdığı belirlenmiş olmasına rağmen, bu hormonun etki mekanizması halen tam olarak aydınlatılmamıştır. Dahası progesteronun sergilemiş olduğu bu etkilerin direkt olarak kendisi tarafından mı, yoksa farklı metabolik yollar veya bileşenleri etkilemek suretiyle dolaylı olarak mı meydana geldiği henüz tam olarak aydınlatılmamıştır. Bu amaçla son yıllarda bitkilerde progesteronun biyosentez yolları ve hücrelerde bulunan reseptörlerini belirlemeye yönelik çalışmalara ağırlık verilmeye başlanmış ve sitosol, çekirdek ve hücre membranlarında progesteron için spesifik bağlanma bölgeleri ve reseptörler tanımlanmıştır. Janeczko vd., (2013) tarafından yapılan bir çalışmada bitki hücrelerinde progesteron bağlanma bölgelerinin memeli hücrelerindeki benzer olduğu ve bu bağlamda progesteron biyosentez inhibitörleri ve reseptör bağlanma inhibitörleri kullanılmak suretiyle yapılan çalışmada buğday fidelerinin büyümesinde belirgin bir inhibisyon meydana geldiği tespit edilmiştir [8]. Aynı çalışmada, progesteronun RuBisCo proteinine karşı yüksek bir afiniteye sahip olduğu ve progesteron uygulamasının RuBisCo aktivitesini önemli derecede artırdığı da belirlenmiştir. Erdal ve Genisel (2016) ise yaptıkları çalışmada, bu hormonun mitokondriyal solunumu etkilemek suretiyle hücrelerde anabolik ve katabolik reaksiyonların hızlarını modüle ettiğini rapor etmişlerdir [12].

Mevcut çalışmada progesteron reseptör bağlanma inhibitörü olan mifepriston kullanılmak suretiyle, çeşitli morfolojik (kök ve yaprak uzunlukları), fizyolojik (kuru madde ve nispi su içerikleri) ve biyokimyasal (protein, şeker ve total klorofil içerikleri) parametreler temelinde, progesteronun mısır fidelerinin büyüme ve gelişmesi üzerine sahip olduğu etkilerin doğrudan kendi özelliğinden mi yoksa farklı metabolik yolları etkilemek suretiyle dolaylı olarak mı gerçekleştirdiğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Bitki büyütülmesi ve uygulamaların yapılması

Yapılan çalışmada mısır (*Zea mays* cv. Hido) bitkisi kullanılmıştır. Tohumlar ekilmeden önce %96'lık alkol ile kısa süreli hızlıca yıkanmış ve %5'lik sodyum hipoklorit çözeltisi içerisinde 5 dk. yüzey sterilizasyonuna tabi tutulmuştur. Daha sonra tohumlar musluk suyu ile iyice yıkanmış en son olarak da 5 kez saf su ile yıkanarak, oda şartlarında saf su içerisinde yaklaşık 6 saat şişmeye bırakılmıştır. Tohumlar alt tabakasında iki kat filtre kağıdı içeren kaplara ekilmiş ve yine üzeri filtre kağıdı ile kapatılmıştır. Filtre kağıtlarının üzerinden yeterli gelecek ve hepsinde eşit olacak şekilde saf su ilavesi yapılmıştır. Kapların üzerlerine streç film kaplanmış ve hava alabilmesi için delikler açılmıştır. Yaklaşık 3 gün süre ile çimlenmeleri için 25°C'ye ayarlı olan çimlenme kabinine yerleştirilmiştir. Çimlenen mısır tohumları hidroponik ortama (1/2 Hoagland besiyeri) aktararak iklim odasında kontrol şartlarında

(25/20°C sıcaklık 14/10 saat ışık-karanlık periyodunda 20.000 lüks, %70 nem) büyütülmüştür. Her üç günde bir besin solüsyonu değiştirilmiştir. Dokuzuncu gün bitkiler “kontrol, progesteron (P grubu), mifepriston (M grubu) ve progesteron + mifepriston (P+M grubu)” olarak 4 gruba ayrılarak kontrol grubuna saf su, diğer uygulama gruplarına ise optimize edilen konsantrasyonlarda progesteron ve mifepriston çözeltileri foliar olarak uygulanmıştır. Mevcut çalışmada progesteron konsantrasyonu için $10^{-6}, 10^{-7}, 10^{-8}, 10^{-9}$ ve 10^{-10} mol.L⁻¹ konsantrasyon aralığında ön çalışmalar yapılmış ve en iyi sonuçlar 10^{-8} mol.L⁻¹ progesteron uygulamasında alındığından çalışmaya optimize edilen bu konsantrasyon değeri ile devam edilmiştir. Mifepriston konsantrasyonu yine literatürde yer alan önceki çalışmalar dikkate alınarak 5.8×10^{-5} mmol.L⁻¹ olarak optimize edilmiştir. Uygulamadan 6 saat sonra bitkilerin besin çözeltileri değiştirilerek, iklimlendirme odasında yine aynı sıcaklık, ışık ve nem periyodunda 12. günün sonuna kadar yetiştirilmeye devam edilmiştir. Bu sürenin sonunda bitkiler hasat edilerek fizyolojik ve biyokimyasal parametrelerindeki değişimler belirlenmeye çalışılmıştır.

2.2. Kök ve yaprak uzunluğunun belirlenmesi

Hasat edilen mısır bitkilerinin kök ve yaprak kısımları bir cetvel yardımı ile ölçülerek sonuçlar cm cinsinden verilmiştir.

2.3. Kuru madde içeriğinin belirlenmesi

Hasat edilen mısır bitkisinin her grubundan 3 adet bitki örneği alınarak 70°C'ye ayarlı etüve yerleştirilmiştir. 72 saatlik sürenin sonunda ağırlıkları sabitleştiğinde örnekler bir bitki olacak şekilde tartılıp kuru madde içeriği belirlenmiştir [16]. Sonuçlar bir bitki başına düşen mg kuru madde olacak şekilde verilmiştir.

2.4. Nispi su içeriğinin belirlenmesi

Hasat edilen mısır bitkilerinin her saksısından 2,5 gram yaş ağırlık tartılıp 70°C'ye ayarlı olan etüve yerleştirilmiştir. Örnekler 72 saat bekletilerek ağırlıklarının sabitlenmesi beklenmiştir. Ağırlıkları sabitlenen örnekler tekrar tartılarak kuru ağırlıkları belirlenmiş ve her gruptaki bitkilerin yapraklarındaki nispi su içeriği aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır [17].

$$NSİ (\%) = \frac{(Taze \ ağırlık - Kuru \ Ağırlık)}{(Dougun \ Ağırlık - Kuru \ Ağırlık)} \times 100 \quad (1)$$

2.5. Yaprak yüzey alanının belirlenmesi

Hasat edilen mısır bitkisinin her grubundan alınan yaprak örnekleri fotoğraflandırılıp yaprak yüzey alanı değerleri hesaplanarak yüzdeye çevrilmiştir [18].

2.6. Çözülebilir protein içeriğinin belirlenmesi

Mısır bitkisinin yapraklarından alınan 0,5 gram taze doku örnekleri kullanılarak protein ölçümü spektrofotometrik yolla tayin edilmiştir [19]. Sonuçlar mg protein/g taze doku” cinsinden hesap edilmiştir.

Bitkilerin sıvı azot kullanılarak toz haline getirilmiş yapraklarından 0,5 g alınarak 10 misli hacimdeki 0,1 M fosfat tamponunda (pH 6,75) ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Homojenat dört katlı tülbentten süzülüş ve santrifüj tüplerine alınarak 15.000 rpm’de 15 dk. boyunca santrifüj edilmiştir. Protein tayini için tüplerin üst kısmındaki sıvı faz (süpernatant) kullanılmıştır.

Metot için gerekli standart grafik ise şu şekilde hazırlanmıştır; 1 ml’inde 1 mg protein içeren standart sığır albümin çözeltilerinden 0; 2,5; 5; 7,5; 10 ve 12 µg protein içeren hacimler mikro plakadaki kuyucuklara aktarılıp, saf su ile bütün tüplerin hacimleri 12 µl ’ye tamamlanmıştır. Bu tüplere 0,2 ml de BCA (bicionchonic asit+ FeCl₃) reaktifi ilave edilip karıştırılmıştır. Kör numune olarak sadece 0,2 ml BCA reaktifi kullanılmıştır. Plaka çalkalandıktan sonra 65°C’de 15 dk. bekletilmiştir. Yapılan spektrofotometrik ölçümler sonucunda, 562 nm’deki absorbans değişimine karşılık gelen protein

değerlerinden yararlanarak standart grafik elde edilmiş ve bu grafikten yararlanarak protein miktarları belirlenmiştir.

2.7. Total karbohidrat içeriğinin belirlenmesi

Total karbohidrat içeriği Dische (1947) tarafından belirlenen prosedürde bazı modifikasyonlar yapılarak belirlenmiştir [20]. 0,1 g yaprak örneği 5 ml soğuk 2,5 N HCl içerisinde homojenize edildikten sonra homojenatlar 3 saat 100°C sıcak su banyosunda bekletilmiştir. Üç saatlik sürenin sonunda örnekler soğuk su içerisine alınarak soğutulmuştur. Üzerlerine reaksiyon duruncaya kadar katı Na₂CO₃ ilave edilmiştir. Reaksiyon durduktan sonra üzerlerine 45 ml saf su ilave edilerek son hacim 50 ml'ye tamamlanmış ve 15.000 rpm' de 15 dk. santrifüj edilmiştir. Santrifüjden sonra 50 ml içerisinden 1 ml süpernatant alınarak üzerine Antron çözeltisi (200 mg antron 100 ml soğuk %95'lik sülfirik asit içerisinde çözülür) ilave edilmiş ve tekrar soğuk suya konularak soğutulduktan sonra 630 nm'de ki absorbans değişimleri kaydedilmiştir. 0, 20, 40, 60, 80 ve 100 µg glukoz kullanılarak hazırlanan standart grafik yardımı ile mısır yaprak dokusundaki total karbohidrat içeriği gram dokudaki mg cinsinden hesaplanmıştır.

2.8. Total klorofil içeriğinin belirlenmesi

Witham vd., (1971) tarafından belirlenen prosedüre göre yaprak dokusunda ki toplam klorofil içeriği belirlenmiştir [21]. Mısır bitkisinden alınan yaprak örnekleri 1 gram tartılmış ve %80'lik soğuk aseton içerisinde son hacim 10 ml olacak şekilde homojenize edilmiştir. Daha sonra homojenat filtre kağıdından süzülerek elde edilen ekstrakt 3000 rpm'de 5 dk. santrifüj edilmiştir. Daha sonra süpernatantlar alınarak 645 ve 663 nm'de absorbans değerleri kaydedilmiştir. Kaydedilen absorbans değerleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Total klorofil içeriği } \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \text{ taze doku} \right) = (20,2 \times D_{645} + 8,02 \times D_{663}) \times \frac{V}{1000 \times W} \quad (2)$$

(D: Klorofil ekstraktının belirtilen dalga boylarındaki absorbans değeri; V: %80'lik asetonun son hacmi; W: Ekstre edilen dokunun gram olarak yaş ağırlığı)

2.9. Ribuloz-1,5-bisfosfat karboksilaz/oksijenaz enzim aktivitesinin belirlenmesi

Ribuloz-1,5-bisfosfat karboksilaz/oksijenaz aktivitesi (RuBisCo, EC 4.1.1.39) spektrofotometrik olarak ölçülmüştür [22]. Tartılan ve yüzeyleri ölçülen yaprak örnekleri 30 mg PVPP içeren 2 ml (100 mM Bicine pH 7.8, 1 mM EDTA, 5 mM MgCl₂, 5 mM DTT, 0.002% BSA [w/v]) ekstraksiyon tamponunda homojenize edilmiştir. Örnekler 16.000xg'de santrifüj edildikten sonra 5 µl alınmış ve 745 µl (50 mM Bicine pH 8.0, 1 mM EDTA, 15 mM MgCl₂, 18.5 mM NaCl, 9.2 mM DTT, 0.6 mM RuBP, 9.2 mM NaHCO₃, 0.4 mM NADH, 0.5 mM ATP, 4.6 mM fosfokreatinin, 1.3 birim fosfokreatinin kinaz, 47 birim fosfogliserat kinaz ve gliseraldehit-3-fosfat dehidrogenaz) reaksiyon tamponuna ilave edilmiştir. RuBisCo aktivitesi, 334 nm'de ölçülen absorbans değerinden 405 nm'de ölçülen absorbans değeri çıkartılmış ve $\epsilon = 6190 \text{ L mol}^{-1}$ katsayısı kullanılarak hesaplanmıştır.

2.10. İstatistiksel Analiz

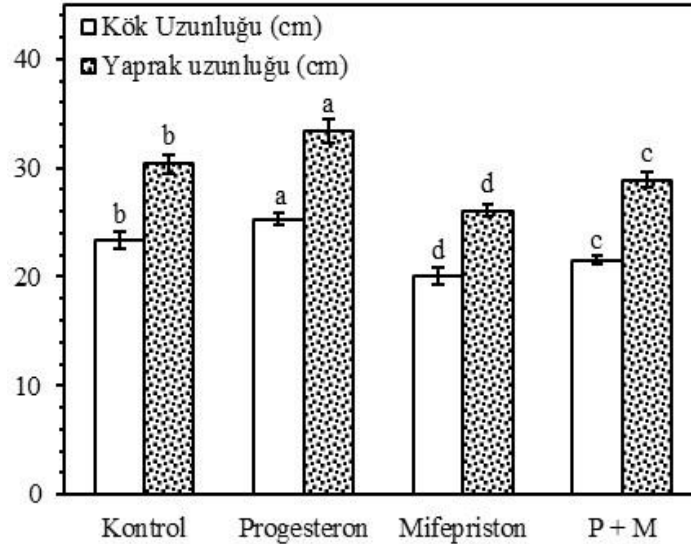
Elde edilen tüm veriler için tek yönlü varyans analizi olan ANOVA testi yapılarak ortalamalar Duncan'ın multiple range testiyle kıyaslanmıştır. P değerleri ≤0.05 önem aralığı olarak düşünülmüştür.

3. Bulgular ve Tartışma

Bitkilerde varlıklarının belirlenmesinden bu yana memeli cinsiyet hormonlarının bitki metabolizmasındaki etkileri üzerine yapılan çalışma sayısı gün geçtikçe artmasına rağmen henüz istenilen ilerleme kaydedilememiştir. Bu bağlamda mevcut araştırmada, memeli cinsiyet hormonları arasında yer alan progesteron ile onun reseptör bağlanma inhibitörü olan mifepristonun birlikte

uygulanması ile 12 günlük mısır fidelerinde çeşitli morfolojik, fizyolojik ve biyokimyasal parametrelerdeki değişimler belirlenmek suretiyle bu hormonun bitki metabolizmasında doğrudan mı yoksa diğer yollar üzerinden dolaylı bir etkiye mi sahip olduğunun belirlenmesi amaçlanmıştır.

Önceki araştırmacıların elde etmiş olduğu bulgulara benzer olarak, mevcut araştırmada progesteron uygulanan bitkilerin kök ve yaprak uzunluklarında kontrol bitkilerine kıyasla sırasıyla %8,4 ve %9,86'ya varan artışlar kaydedilmiştir (Şekil 1). Janeczko (2000) tarafından yapılan bir çalışmada progesteron uygulamasının kışık buğday bitkisinde kök ve gövde uzunluğunu artırdığı rapor edilmiştir [23]. Yine mısır, nohut ve fasulye ile yapılan çalışmalarda progesteron uygulamasının kök ve gövde uzaması üzerine pozitif etkiye sahip olduğu bildirilmiştir [24-26]. Progesteronun bağlanma inhibitörü olan mifepriston uygulaması sonucunda ise kök ve yaprak uzunlukları sırası ile %14,18 ve %14,14 azalışla 20,02 cm ve 26,1 cm olarak ölçülerek kaydedilmiştir. Mifepriston ile birlikte progesteron uygulanması ise, kök ve yaprak uzunluğunda kaydedilen mifepriston kaynaklı inhibisyonları %6,38 ve %9,21 oranında azaltmıştır. Mısır fidelerinin kök ve yaprak uzunluklarında kaydedilen progesteron kaynaklı artışlar, onun hücre bölünmesi ve/veya hücre uzaması ile protein sentezi gibi çeşitli biyosentez reaksiyonları üzerine uyarıcı etkisinin yanı sıra [27, 28], bitki büyümesi üzerine etkili olan gibberellin biyosentezini uyarması ile de açıklanabilir [29]. Mifepriston uygulanan fidelerde kaydedilen büyüme geriliği ise, bu maddenin progesteronun hücre membranı ve çekirdekdeki reseptörlere bağlanarak progesteronun bağlanmasını inhibe ettiği ve böylece progesteronun büyümeyi uyarıcı etkisini önlediği şeklinde açıklanabilir.



Şekil 1. Progesteron ve mifepriston uygulamalarının 12 günlük mısır fidelerinin kök ve yaprak uzunlukları üzerine etkisi

Bitkilerde dışsal farklılaşmalar, iç dokularda bulunan protein ve karbohidratların çeşit ve seviyelerindeki değişiklikler ile şekillenir. Bu nedenle çözünür protein ve karbohidrat içeriğinde meydana gelen değişimler büyüme ve gelişmenin indikatörleri olarak kabul edilirler [30]. Özellikle protein içeriğinde meydana gelen azalmalar bitki büyümesini negatif yönde etkilemektedir. Mevcut çalışmada mısır fidelerinin kök ve yaprak uzunluklarında meydana gelen değişimleri açıklayabilmek için protein ve karbohidrat içerikleri belirlendi. Kontrol bitkilerinin yapraklarında sırasıyla 18,1 ve 4,1 mg.g⁻¹ olarak ölçülen protein ve karbohidrat içerikleri, önceki araştırmacıların raporları ile uygunluk gösterir bir şekilde progesteron uygulaması ile %25,9 ve %19,5'lik artışlarla 22,8 ile 4,9 mg.g⁻¹'a kadar yükseldi (Tablo 1). Nohut, mısır ve buğdayda yapılan çalışmalarda progesteron uygulamasının çözünür protein içeriğini artırdığı [5, 6, 31], progesteron ve diğer memeli cinsiyet hormonlarının da kontrol koşullarında çözünür protein içeriğini artırdığı bildirilmiştir [4, 32]. Yine yapılan başka bir çalışmada karbohidrat içeriğinde de progesteron uygulaması ile artış belirlendiği rapor edilmiştir [4]. Protein ve karbohidrat içeriklerinde belirlenen progesteron indüklü artışın aksine, mifepriston uygulanan fidelerde bu parametrelerde belirgin bir azalma kaydedildi. Mifepriston ile birlikte progesteron uygulanan fidelerde ise bu parametreler üzerine tek başına mifepriston uygulamasının neden olduğu indirgenme

belirli bir oranda yatıştırıldı. Bu bulguların kök ve yaprak uzunluklarında kaydedilen değişimler ile paralel olması, progesteronun protein ve karbohidrat içerikleri üzerine sahip olduğu indükleyici etkinin mifepriston tarafından engellendiğini ve böylece büyüme geriliğine neden olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Çünkü protein içeriğindeki artışı bitki büyüme ve gelişimi için gerekli olan sentez reaksiyonlarının hızlandırılmasına bağlanabilirken, karbohidrat içeriğinde meydana gelen artış ise özellikle yaprak yüzey alanı, klorofil içeriği ve Rubisco enzim aktivitesindeki artışla beraber karbondioksit fiksasyonunun hızlanmış olmasına bağlanabilir.

Tablo 1. Mısır fidelerinin yapraklarında yaprak yüzey alanı ile kuru madde, nispi su, total protein ve karbohidrat içerikleri üzerine progesteron ve mifepriston uygulamalarının etkileri

Uygulamalar	Nispi su içeriği (%)	Kuru madde içeriği (mg.bitki ⁻¹)	Yaprak yüzey alanı (%)	Total protein içeriği (mg.g ⁻¹ TD)	Total karbohidrat içeriği (mg.g ⁻¹ TD)
Kontrol	86,3b	2,2b	100b	18,1b	4,1b
Progesteron (P)	91,6a	2,5a	116a	22,8a	4,9a
Mifepriston (M)	80,6c	1,8c	82d	14,3d	3,0d
P + M	83,2bc	2,1b	91c	16,3c	3,6c

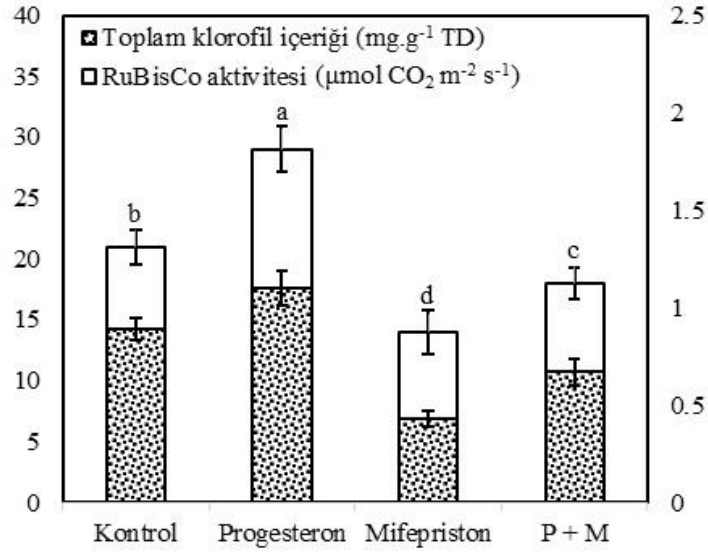
İyi bilinmektedir ki, hücredeki fizyolojik ve biyokimyasal olayların devamlılığı için su dengesinin sürdürülmesi hayati önem arz etmektedir. Bitkideki su durumunun en önemli indikatörlerinden biri olan yapraklardaki nispi su içeriği, aynı zamanda dokulardaki metabolik aktiviteler hakkında da önemli bilgi verir [33]. Tablo 1’de gösterildiği gibi, mısır fidesinin yapraklarında ölçülen nispi su içeriği progesteron uygulaması ile kontrole (%86,3) kıyasla önemli bir artış göstermiş (%91,6), mifepriston uygulaması neticesinde ise %6’ya yakın bir azalış göstererek %80,6 olarak kaydedilmiştir. Mifepriston ve progesteronun birlikte uygulandığı fidelerin yapraklarında ise kontrole kıyasla istatistiksel olarak önemli olmayan bir azalma meydana gelmiştir (%83,2). Progesteron uygulaması ile kaydedilen artış, önceki araştırmacıların elde ettikleri bulgular ile paralellik göstermiştir. Soğuk stresi altında büyütülen nohut bitkisindeki soğuk kaynaklı azalan nispi su içeriği progesteron uygulaması ile yatıştırılmış ve kontrole yakın bir değer elde edilmiştir [31].

Öte yandan, mevcut araştırmada kök ve yaprak uzunluğu ile nispi su içeriğinde ve özellikle protein ve karbohidrat içeriklerinde meydana gelen değişimler ile kuru madde içeriğinde meydana gelen değişimler arasında pozitif bir korelasyon belirlenmiştir. Kuru madde içeriği kontrole (2,2 mg.bitki⁻¹) kıyasla progesteron uygulanan fidelerde yaklaşık %13,6 oranında artış göstererek 2,5 mg.bitki⁻¹ olarak, mifepriston uygulanan fidelerde %18,18 oranında bir azalış göstererek 1,80 mg.bitki⁻¹ olarak kaydedilmiştir. Mifepriston ve progesteronun birlikte uygulandığı bitkilerde ise kontrol bitkilerine kıyasla kuru madde içeriğinde istatistiki olarak önemli bir değişim meydana gelmemiştir (2,1 mg.bitki⁻¹). Erdal (2012) tarafından yapılmış olan bir çalışmada, tuz stresi altında yetiştirilen buğday fidelerinin kuru madde içeriklerinde tuz kaynaklı azalmanın progesteron ve diğer cinsiyet hormonları tarafından yatıştırıldığı [5], başka bir çalışmada ise memeli cinsiyet hormonlarının mısır fidelerinin gövde kuru ağırlığını önemli derecede artırdığı rapor edilmiştir [34].

Mevcut araştırmada mısır fidelerinin yaprak yüzey alanlarında meydana gelen değişimler de belirlenmeye çalışılmış, kontrol bitkilerine (%100) kıyasla progesteron uygulaması yapılan fidelerin yaprak yüzey alanlarında %16 oranında belirgin bir artış kaydedilmiştir. Mifepriston uygulaması ise yaprak yüzey alanlarında %18 oranında bir azalmaya neden olmuştur. Mifepriston ve progesteronun birlikte uygulandığı fidelerde ise kontrole kıyasla %9’luk bir azalma kaydedilmiştir. Progesteron uygulanan fidelerde kuru ağırlıkla birlikte yaprak yüzey alanlarında meydana gelen artışlar, büyüme parametrelerinin (protein biyosentezi ve karbohidrat içeriğindeki artışlar) progesteron tarafından doğrudan uyarılması ile ilişkili olabilir. Protein ve şekerlerin sentezi bitkilerin vejetatif gelişimi için gerekmektedir. Steroid hormonların bitkide protein sentezini [35], klorofil sentezini [36] ve karbondioksit fiksasyonunu [37] artırdığı bilinmektedir.

Mevcut araştırmada yaprak yüzey alanında meydana gelen değişimlerin total klorofil içeriğindeki değişimler ile pozitif korelasyon gösterdiği de belirlenmiştir (Şekil 2). Total klorofil içeriği kontrol bitkisinde 0,8 mg.g⁻¹ iken, progesteron uygulanan bitkilerde 0,9 mg.g⁻¹ olarak ölçülmüş, mifepriston uygulanan bitkilerde ise 0,5 mg.g⁻¹ olarak kaydedilmiştir. Mifepriston ve progesteronun birlikte uygulandığı bitkilerde ise 0,6 mg.g⁻¹ olarak ölçülmüş ve kontrole kıyasla azaldığı tespit edilmiştir. Janeczko vd., (2015) tarafından yapılan bir çalışmada progesteron ve mifepriston

uygulamasının kuraklık stresi altında klorofil içeriğini önemli ölçüde değiştirmediği rapor edilmiştir [3]. Tuz stresi altında yetiştirilen buğday bitkilerinde ise progesteronun protein, şeker ve klorofil içeriklerinde meydana gelen stres kaynaklı inhibisyonu yatıştırarak değerlerin kontrol bitkilerine yakın bir seviyeye gelmesine katkı saęladığđ belirlenmiştir [5].



şekil 2. Progesteron ve mifepriston uygulamalarının 12 günlük mısır fidelerinin toplam klorofil içerikleri ve RuBisCo aktivitesi üzerine etkileri

Klorofil içeriğine paralel olarak fotosentezin önemli bir parçası olan ve CO₂ bağlama özelliğine sahip RuBisCo aktivitesine de bakılmış ve kontrol bitkilerine kıyasla bu enzimin aktivitesinde progesteron tarafından belirgin bir artış meydana getirildiği tespit edilmiştir. Progesteron bağlanma inhibitörü olan mifepriston uygulamasının ise bu enzimin aktivitesinde önemli bir dşse sebep olduğu, progesteronla birlikte uygulandığında inhibisyonun belirli bir dereceye kadar lendiği belirlenmiştir. Mevcut araştırmada elde edilen bulguları destekler şekilde, iki farklı buğday kltivarında yapılmış olan çalışmada progesteron uygulamasının RuBisCo enzim aktivitesini artırdığđ, mifepriston uygulamasının ise inhibe ettiği rapor edilmiştir [3]. Total klorofil ve karbohidrat içeriklerinde meydana gelen değişimler ile bu enzimin aktivitesinde kaydedilen değişimler arasında pozitif korelasyon olması, ayrıca RuBisCo proteininin progesterona bağlanma afinitesinin de bulunması, uygulanan progesteronun RuBisCo enzime bağlanmak suretiyle aktivitesini artırdığđ ve böylelikle CO₂ fiksasyonunu artırarak fotosentez mekanizmasını stimüle ettiği söylenebilir. Tek başına ve progesteronla birlikte mifepriston uygulanan bitkilerde ise bu parametrelerde önemli inhibisyonların belirlenmesi ise, progesteronun bitki metabolizması üzerine doğrudan etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Oldukça popüler inhibitörler arasında yer alan mifepriston, gelişim süreçlerinin düzenlenmesini içeren progesteron reseptörlerini bloklamak suretiyle bitki gelişimi üzerine inhibisyon etkisi göstermektedir [3]. Bitkilerde bulunan progesteron bağlanma proteinleri memelilerdekiler ile yapısal benzerlikler göstermektedir [8, 38]. nceki çalışmalarda spesifik progesteron bağlanma bölgeleri bitki hücrelerinin sitoplazmasında ve nükleusunda tanımlanmıştır [8]. Bitki büyüme ve gelişiminin uyarılması veya inhibisyonu için sadece steroid düzenleyicilerin miktarı değil, aynı zamanda bu bileşiklerin reseptörlerinin varlığı ve uygunluğu da büyük önem arz etmektedir. Literatürde mifepriston uygulamasının etkilerinin arařtırıldıęđ çalışma sayısı oldukça az sayıdadır. Memelilerde yapılan çalışmalarda mifepriston uygulamasının progesteron miktarını azalttıęđ [39,40], iki farklı buğday kltivarında yapılan çalışmada ise mifepriston uygulamasının memelilerdekine benzer olarak aynı etkiyi sergilediği rapor edilmiştir [3]. Mifepristonun memelilerde progesteronun ana prekürsörü olan kolesterol sentezini azaltarak bu işlemi gerçekleştirdiği ifade edilse de [40], kolesterolun bitkilerde steroidlerin prekürsörü olarak oldukça çok az rol oynadıęđ ve diğer sterol türevlerinin steroid kökenli düzenleyicilerin sentezine öncül olarak katılarak katkı saęladıęđ da ifade edilmiştir [2, 41]. Ancak yukarıda da bahsedildiği gibi mifepristonun progesteron içeriğini azaltmasından ziyade onun bağlanma reseptörlerini bloklaması şeklinde etki göstermesi kuvvetle muhtemeldir. Mifepriston bu etkisinin yanı

sıra, memelilerde olduğu gibi progesteron biyosentezinin erken safhasını da etkileyebilmektedir [3]. Ayrıca progesteron hormonunun ortamda aşırı miktarda bulunması da sinyal rol oynarak bu hormonun üretiminin azaltılması için bir geri bildirim mekanizması oluşmasına da katkı sağlamaktadır.

4. Sonuç ve Öneriler

Mevcut araştırmada, eksojen progesteron uygulamasının mısır bitkilerinin kök ve yaprak uzunluğu, kuru madde içeriği, nispi su içeriği, yaprak yüzey alanı, protein, karbohidrat ve klorofil içerikleri ile RuBisCo enzim aktivitesi üzerine uyarıcı etkiye sahip olduğu; bağlanma inhibitörü olan mifepriston uygulamasının ise progesteronun uygun reseptöre bağlanmasını engellemek, progesteron içeriğini azaltmak veya biyosentez sürecini etkilemek suretiyle bu parametreler üzerinde önemli bir inhibisyon etkisi meydana getirdiği görülmektedir. Mifepristonun etkisi hangi yolla gerçekleşirse gerçekleşsin, mevcut araştırma bulguları progesteronun bitki metabolizması üzerine doğrudan etkiye sahip olduğunu açıkça gözler önüne sermiştir. Sonraki çalışmalarda, bitkilerde progesteron içeriğinin ve biyosentez yollarının detaylı olarak araştırılması ile progesteronun etki mekanizmasının daha detaylı olarak ortaya konulması sağlanmış olacaktır.

Kaynaklar

- [1] Janeczko A., Barna B., Gullner G., Skoczowski A., Dubert F. 2005. Specific Physiological Activity of 24-Epibrassinolide Injected into Apoplast of Spring Rape Tissues Prior to Cold Treatment, *Acta Physiologiae Plantarum*, 27: 52-52.
- [2] Janeczko A. 2012. The Presence and Activity of Progesterone in the Plant Kingdom, *Steroids*, 77: 169-173.
- [3] Janeczko A., Oklestkova J., Novak O., Sniegowska-Swierk K., Snaczke Z., Pociğcha E. 2015. Disturbances in Production of Progesterone and Their Implications in Plant Studies, *Steroids*, 96: 153-163.
- [4] Erdal S., Dumlupınar R. 2011. Mammalian Sex Hormones Stimulate Antioxidant System and Enhance Growth of Chickpea Plants, *Acta Physiologia Plantarum*, 33: 1011-1017.
- [5] Erdal S. 2012. Alleviation of Salt Stress in Wheat Seedlings by Mammalian Sex Hormones, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92: 1411-1416.
- [6] Erdal S. 2012. Exogenous Mammalian Sex Hormones Mitigate Inhibition in Growth by Enhancing Antioxidant Activity and Synthesis Reactions in Germinating Maize Seeds Under Salt Stress, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92: 839-843.
- [7] Chaoui A., El Ferjani E. 2014. Heavy Metal-induced Oxidative Damage is Reduced by beta-Estradiol Application in Lentil Seedlings, *Plant Growth Regulation*, 74: 1-9.
- [8] Janeczko A., Oklest'kova J., Siwek A., Dziurka M., Pociğcha E., Kocurek M., Novak O. 2013. Endogenous Progesterone and its Cellular Binding Sites in Wheat Exposed to Drought Stress, *Journal of Steroid Biochemistry*, 138: 384-394.
- [9] Hu C., Hermann G., Pen-Mouratov S., Shore L., Steinberger Y. 2011. Mammalian Steroid Hormones can Reduce Abundance and Affect the Sex Ratio in a Soil Nematode Community, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 142: 275-279.
- [10] Agarwal M.K. 1993. Receptors for Mammalian Steroid-Hormones in Microbes and Plants, *Febs Letters*, 322: 207-210.
- [11] Dumlupınar R., Genisel M., Erdal S., Korkut T., Taspınar M.S., Taskin M. 2011. Effects of Progesterone, beta-Estradiol, and Androsterone on the Changes of Inorganic Element Content in Barley Leaves, *Biological Trace Element Research*, 143: 1740-1745.
- [12] Erdal S., Genisel M. 2016. The Property of Progesterone to Mitigate Cold Stress in Maize is Linked to a Modulation of the Mitochondrial Respiratory Pathway, *Theoretical and Experimental Plant Physiology*, 28: 385-393.
- [13] Erdal S., Genisel M., Turk H., Gorcek Z. 2012. Effects of Progesterone Application on Antioxidant Enzyme Activities and K⁺/Na⁺ Ratio in Bean Seeds Exposed to Salt Stress, *Toxicology and Industrial Health*, 28: 942-946.

- [14] Simersky R., Novak O., Morris D.A., Pouzar V., Strnad M. 2009. Identification and Quantification of Several Mammalian Steroid Hormones in Plants by UPLC-MS/MS, *Journal of Plant Growth Regulation*, 28: 125-136.
- [15] Su X.Y., Wu S., Yang L., Xue R.L., Li H., Wang Y.X., Zhao H.J. 2014. Exogenous Progesterone Alleviates Heat and High Light Stress-induced Inactivation of Photosystem II in Wheat by Enhancing Antioxidant Defense and D1 Protein Stability, *Plant Growth Regulation*, 74: 311-318.
- [16] Jumrani K., Bhatia V.S. 2018. Impact of Combined Stress of High Temperature and Water Deficit on Growth and Seed Yield of Soybean, *Physiology and Molecular Biology of Plants*, 24: 37-50.
- [17] Barrs H.D., Weatherley P.E. 1962. A Re-Examination of the Relative Turgidity Techniques for Estimating Water Deficits in Leaves, *Australian Journal of Biological Sciences*, 15: 413-428.
- [18] Serdar U., Demirsoy H. 2006. Non-destructive Leaf Area Estimation in Chestnut, *Scientia Horticulturae*, 108 (2): 227-230.
- [19] Smith P.K., Krohn R.I., Hermanson G.T., Mallia A.K., Gartner F.H., Provenzano M.D., Fujimoto E.K., Goeke N.M., Olson B.J., Klenk D.C. 1985. Measurement of Protein Using Bicinchoninic Acid, *Analytical Biochemistry*, 150: 76-85.
- [20] Dische Z. 1947. New Characteristic Color Reactions of Carbohydrates with SH Compounds in H₂SO₄, *Federation Proceedings*, 6: 248.
- [21] Witham F.H., Blaydes B.F., Devlin R.M. 1971. *Experiments in Plant Physiology*, Van Nostrand Reinhold, New York, USA, 167-200.
- [22] Sharkey T.D., Savitch L.V., Butz N.D. 1991. Photometric-Method for Routine Determination of Kcat and Carbamylation of Rubisco, *Photosynthesis Research*, 28: 41-48.
- [23] Janeczko A. 2000. Influence of Selected Steroids on Plant Physiological Processes – Especially Flowering Induction, Agricultural University, Phd thesis, Krakow, Poland.
- [24] Erdal S., Dumlupinar R. 2010. Progesterone and beta-Estradiol Stimulate Seed Germination in Chickpea by Causing Important Changes in Biochemical Parameters, *Zeitschrift für Naturforschung C*, 65: 239-244.
- [25] Erdal S., Dumlupinar R., Cakmak T., Genisel M. 2010. Mammalian Sex Hormones Influence Germination Velocity and Enzyme Activities in Germinating Maize Seeds, *Fresenius Environmental Bulletin*, 19: 1458-1465.
- [26] Erdal S. 2009. Effects of Mammalian Sex Hormones on Antioxidant Enzyme Activities, H₂O₂ Content and Lipid Peroxidation in Germinating Bean Seeds, *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 40: 79-85.
- [27] Yang Y., Wei X., Lu J., You J., Wang W., Shi R. 2010. Lead-induced Phytotoxicity Mechanism Involved in Seed Germination and Seedling Growth of Wheat (*Triticum aestivum* L.), *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73: 1982-1987.
- [28] Genisel M., Turk H., Erdal S., Demir Y., Genc E., Terzi I. 2015. Ameliorative Role of beta-Estradiol Against Lead-induced Oxidative Stress and Genotoxic Damage in Germinating Wheat Seedlings, *Turkish Journal of Botany*, 39: 1052-1060.
- [29] Kopcewicz J. 1969. Influence of Estrone on Growth and Endogenous Gibberellins Content in Dwarf Pea, *Bulletin de L'Academie Polonaise des Sciences*, 17 (11): 727-731.
- [30] Dogra R., Thukral A.K. 1994. Effect of Steroid and Plant Hormones on Growth of Maize cv. Canga 5, *Crops Research*, 2: 42-47.
- [31] Genisel M., Turk H., Erdal S. 2013. Exogenous Progesterone Application Protects Chickpea Seedlings Against Chilling-induced Oxidative Stress, *Acta Physiology Plantarum*, 35: 241-251.
- [32] Dogra R., Thukral A.K. 1991. Effect of Steroids on Some Growth and Biochemical Parameters of *Triticum aestivum* L. During Germination, *Crops Research*, 8: 611-620.
- [33] Kaur G., Kumar S., Thakur P., Malik J.A., Bhandhari K., Sharma K.D., Nayyar H. 2011. Involvement of Proline in Response of Chickpea (*Cicer arietinum* L.) to Chilling Stress at Reproductive Stage, *Scientia Horticulturae*, 128: 174-181.
- [34] Dogra R., Thukral A.K. 1989. Effect of Steroid and Plant Hormones on Growth of Maize cv. Ganga 5, *Crops Research*, 2: 42-48.
- [35] Omalley B.W., Means A.R. 1974. Female Steroid-Hormones and Target-Cell Nuclei, *Science*, 183: 610-620.
- [36] Gioelli F. 1942. Die Wirkung des Follikelhormons (Ostradiol, Dihydrofollikulin) auf Kulturen Pflanzlicher Gewebe in vitro, *Archives of Biological Sciences*, 28: 311.

- [37] Swamy K.N., Rao S.S.R. 2009. Effect of 24-Epibrassinolide on Growth, Photosynthesis, and Essential Oil Content of *Pelargonium graveolens* (L.) Herit, Russian Journal of Plant Physiology, 56: 616-620.
- [38] Yang X.H., Xu Z.H., Xue H.W. 2005. Arabidopsis Membrane Steroid Binding Protein 1 is Involved in Inhibition of Cell Elongation, Plant Cell, 17: 116-131.
- [39] Mori D., Ogino N., Yonezawa T. 2011. Kawaminami M., Kurusu S., Anti-ovulatory Effects of RU486 and Trilostane Involve Impaired Cyclooxygenase-2 Expression and Mitotic Activity of Follicular Granulosa Cells in Rats, Prostaglandins Other Lipid Mediators, 94: 118-123.
- [40] Rung E., Friberg P.A., Shao R., Larsson D.G., Nielsen E., Svensson P.A., Carlsson B., Carlsson L.M., Billig H. 2005. Progesterone-receptor Antagonists and Statins Decrease de novo Cholesterol Synthesis and Increase Apoptosis in Rat and Human Perioovulatory Granulosa Cells in vitro, Biology of Reproduction, 72: 538-545.
- [41] Yokota T., Nomura T., Nakayama M. 1997. Identification of Brassinosteroids that Appear to be Derived from Campesterol and Cholesterol in Tomato Shoots, Plant and Cell Physiology, 38: 1291-1294.

Araştırma Makalesi / Research Article

***Mentha longifolia* (L.) Hudson subsp. *typhoides* (Briq.) Harley var. *typhoides*'in Hidroksil Radikali ve Hipokloröz Asit Süpürme Aktiviteleri**

Mahire BAYRAMOĞLU AKKOYUN^{1*}, Ferda CANDAN²

¹*Siirt University, Department of Biochemistry, Faculty of Veterinary, Siirt, Turkey*

²*Sivas Cumhuriyet University Department of Biochemistry, Faculty of Sciences, Sivas, Turkey*
(ORCID: 0000-0001-5150-5402)

Öz

Çalışmada *Mentha longifolia* (L.) Hudson subsp. *typhoides* (Briq.) Harley var. *typhoides* etanol ekstraktının total antioksidan kapasitesi ile hidroksil radikali (OH) ve hipokloröz asit(HOCI) süpürme aktivitesinin değerlendirilmesi amaçlandı. *M. longifolia* subsp. *typhoides* var. *typhoides* total antioksidan kapasitesi 569±8.57 mg AAE/gr olarak belirlendi. *Mentha longifolia* (L.) Hudson subsp. *typhoides* (Briq.) Harley var. *typhoides* etanol ekstraktının, hidroksil radikali ve hipokloröz asit süpürücü aktiviteleri incelendiğinde IC50 değerleri ise sırasıyla 75.09±2.47 ve 201.43±17.99 µg/mL olarak tesbit edildi. Sonuç olarak *M. longifolia* subsp. *typhoides* var. *typhoides* etanol ekstraktının total antioksidan kapasitesi ve radikal süpürme aktivitesi değerlendirildiğinde bitkinin potansiyel bir doğal antioksidan kaynağı olabileceği söylenebilir. Ayrıca, oksidatif strese bağlı olarak ortaya çıkabilecek birçok hastalığın önlenmesi veya tedavisinde terapötik ajanlar olarak yüksek etkiye sahip olabileceği düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: Hidroksil radikal, Hipokloröz asit, oksidatif stres

Hydroxyl Radical and Hypochlorous Acid Scavenging Activity of *Mentha longifolia* (L.) Hudson subsp. *typhoides* (Briq.) Harley var. *typhoides*

Abstract

The purpose of this study was to investigate the antioxidant potential with hydroxyl radical(OH) and hypochlorous acid(HOCI) scavenging activity of the ethanol extract of *Mentha longifolia* (L.) Hudson subsp. *typhoides* (Briq.) Harley var. *typhoides*. The total antioxidant activity was found to be 569 ± 8.57 mg AAE/gr of extract. *Mentha longifolia* (L.) Hudson subsp. *typhoides* (Briq.) Harley. IC50 values of *typhoides* ethanol extract, hydroxyl radical and hypochlorous acid were determined as 75.09±2.47 and 201.43±17.99 µg/mL respectively. As a result, the total antioxidant capacity and radical scavenging activity of the plant ethanol extract can be considered as a potential natural antioxidant source of the plant. It is also thought that it may have high effect as therapeutic agents in the protection or treatment of many diseases due to oxidative stres.

Keywords: Hydroxyl radical, Hypochlorous acid, oxidative stres

1. Giriş

Günümüzde yoğun olarak çalışılan konular arasında olan serbest radikaller ve onların zararlı etkilerini önlemede kullanılan eşsiz bileşikler olan antioksidanlar gün geçtikçe daha fazla önem kazanmaktadır. Reaktif oksijen türleri (ROS) ve azot türleri (RNS), süperoksit başta olmak üzere hidroksil, nitrik oksit radikallerinin yanı sıra hidrojen peroksit ve nitroz asit gibi çeşitli aktifleşmiş oksijen ve azot formlarıdır [1]. Düşük derişimlerde fizyolojik hücre süreçlerinde çalışırlar ancak yüksek derişimlerde lipidler proteinler ve DNA gibi bileşenleri olumsuz yönde etkilerler [2].

*Sorumlu yazar: mahireakkoyun@siirt.edu.tr

Geliş Tarihi: 23.10.2018, Kabul Tarihi: 12.03.2019

Reaktif oksijen türleri, özellikle DNA ve proteinler üzerine yıkıcı etkiler gösterirler.[3] Reaktif oksijen türlerinin zararlı etkilerini önlemek için hücreler, reaktif türleri temizleyen antioksidan sistemlere sahiptirler [4]. Biyolojik sistemlerin sağlıklı yürütülebilmesi antioksidanlar ve oksidanlar arasındaki denge ile yakından ilgilidir. Bu dengenin bozulması oksidatif strese yol açarak ateroskleroz, inme, diyabet, Alzheimer, kanser gibi çeşitli hastalıklara yol açar [5]. Serbest radikallerin olumsuz etkilerini ortadan kaldırmada askorbik asit, glutatyon gibi enzimatik olmayan antioksidanlar ve süperoksit dismutaz, katalaz, glutatyon peroksidaz gibi antioksidan enzimler oldukça önemli role sahiptirler [6].

Tıbbi ve aromatik bitkilerin önemli bir bölümünü oluşturan Lamiaceae familyası dünya çapında 6000 den fazla türle temsil edilen önemli bir ailedir. Bu familya Türkiye’de 45 cins ve 574 tür ile bilinir [7]. Akdeniz bölgelerinde, Avrupa, Avustralya ve Kuzey Afrika’da yaygın olarak yetişen Lamiaceae familyasına ait *Mentha longifolia* popüler bir halk ilacıdır. Bu bitkinin bazı kısımlarının İran başta olmak üzere diğer bazı ülkelerin geleneksel tıbbında kullanıldığı rapor edilmiştir. Aynı zamanda gıda ilaç kozmetik ve hijyen endüstrisinde antiseptik, antikanserojen, balgam söktürücü, sakinleştirici, diüretik, mide bulantısı gibi etkilere karşı kullanıldığı bilinmektedir. Yine yapılan birçok araştırmada bitkinin çeşitli farmakolojik terapötik etkileri ortaya konmuştur [8-9]. Bu sebeple çalışmamızda; *M. longifolia* subsp. *typhoides* var. *typhoides*’in etanol ekstraktının toplam antioksidan kapasitesi ile hidroksil radikal ve hipokloröz asiti süpürme aktivitelerinin değerlendirilmesi amaçlandı.

2. Materyal ve Metot

2.1. Bitkisel Materyal

M. longifolia subsp. *typhoides* var. *typhoides* bitki örnekleri Sivas ili, Gürün ilçesi Gökpınar Gölü çevresinden, Temmuz ayında toplanmıştır. Bitki Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Fakültesi Dr. Öğretim Üyesi Erol Dönmez tarafından tanımlandı ve ED 6112 herbaryum numarası ile Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Fakültesi herbaryumunda (CUFH) saklanmaktadır.

2.2. *M. longifolia* subsp. *typhoides* var. *typhoides* Ekstraktının Hazırlanması

Çalışmada kullanılan *M. longifolia* subsp. *typhoides* var. *typhoides*’in yer üstü kısımları (yapraklar, saplar ve çiçekler) 1 hafta oda sıcaklığında ve gölgede kurutularak toz haline getirildi. Kurutulmuş bitki, etanol ile maserasyon tekniğine göre ekstre edildi [10]. 100 gr bitki örneği termal bozunmayı önlemek için 25°C’de 24 saat boyunca çalkalamalı inkübatörde 1000 mL saf etanol (saflık % 94.0) ile üç kez ekstre edildi. Karışım vakum-filtrasyonu ile ayrıldı. Etanol 45°C’de rotary evaporator kullanılarak uzaklaştırıldı. Kalan nemin uzaklaştırılması için ekstrakt 45°C inkübatörde bekletildi. Ardından kurutulmuş ekstrakt analiz süresine kadar -18 °C’de saklandı.

2.3. Total Antioksidan Kapasitenin Belirlenmesi

M. longifolia subsp. *typhoides* var. *typhoides*’in etanol ekstresinin total antioksidan aktivitesi (TAC) Prieto ve ark.’nın tanımladığı fosfomolibden yöntemiyle değerlendirildi [11]. 0.3 mL *Mentha longifolia* etanol ekstresi (0.25-1 mg / mL) alınarak, 3 mL reaktif çözeltisi (0.6M sülfürik asit, 28mM sodyum fosfat ve 4 mM amonyum molibdat) eklendi. Tüpler kapatıldı ve 90 dakika boyunca 95°C’de bekletildi. Ardından numuneler buz banyosunda oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve 695 nm dalga boyunda kontrole karşı değerlendirildi. Aynı deneme şartlarında farklı derişimlerde askorbik asit çözeltisi kullanılarak hazırlanan standart çalışma grafiğinden yararlanarak, ekstraktın toplam antioksidan aktivitesi, askorbik asit eşdeğeri (mg AAE/gr) şeklinde ifade edildi.

2.4. Hidroksil Radikali Süpürme Aktivitesi

Hidroksil radikali süpürme aktivitesi Kunchandy ve Rao yöntemine göre belirlendi [12]. Yöntemin esası Fe/Askorbat/EDTA/H₂O₂ sistemi ile açığa çıkarılan hidroksil radikalının, deoksiribozu bozundurmasıyla açığa çıkan reaktif ürünlerin 532 nm dalga boyundaki absorbansına dayanır. Farklı derişimlerdeki bitki

ekstraktı örneklerine, 100 µL, deoksiriboz, FeCl₃, EDTA, askorbik asit ve 1 mM H₂O₂ eklendi. Ardından fosfat tampon (pH 7.4) ile hacim 1 mL'ye tamamlandı. Karışım 37°C sıcaklıkta bir saat bekletildi. Bekletme işleminden sonra tepkime karışımına % 1'lik tiyobarbitürik asit (TBA) ve %2.8'lik trikloroasetik asit (TCA) ilave edilerek kaynatıldı. Meydana gelen renkli kompleksin renk şiddeti 532 nm dalga boyunda ölçüldü. Pozitif kontrol olarak, sentetik bir antioksidan ve katkı içeriği olan BHT kullanıldı.

Bitki ekstraktının ve standartın inhibisyon yüzdeleri aşağıdaki eşitlikten hesaplandı;

$$\% \text{ İnhibisyon} = [(A_0 - A_1) / A_0] * 100$$

A₀, kontrolün absorbansı

A₁, örnek absorbansı

2.5. Hipokloroz Asit Süpürme Aktivitesi

Bu yöntemin esası katalaz enziminin HOCl ile 25°C'lik inkübasyonu sonucunda inaktive olmasına dayanmaktadır [13]. Hipokloröz asit (HOCl), deneyden hemen önce, %10 (v/v) NaOCl çözeltisinin pH'sının, 0.6 M H₂SO₄ ile 6.2'ye ayarlanmasıyla hazırlandı. 235 nm'de absorbansı ölçüldü ve molar absorpsiyon katsayısı 100 M⁻¹ cm⁻¹ kullanılarak HOCl derişimi belirlendi. Süpürme aktivitesi, 404 nm'de katalazın absorbansındaki azalmanın belirlenmesiyle değerlendirildi. Tepkime karışımının son hacmi 1 mL olacak şekilde, 50 mM fosfat tamponu (pH 6.8), katalaz (7.2 µM), HOCl (8.4 mM) ve artan derişimlerde (10–300 µg/mL) bitki özütü eklendi. Analiz karışımının 25 °C'de 20 dakikalık inkübasyonu sonucunda süpürücü varlığında ve yokluğunda ölçülen absorbans değerleri kullanılarak hipokloroz süpürme aktivitesi belirlendi [14]. Güçlü bir HOCl süpürücüsü olan askorbik asit standart olarak kullanıldı. Ekstraktın ve standartın inhibisyon yüzdeleri hidroksil radikali süpürme aktivitesindeki eşitlikle hesaplandı.

2.6. İstatistiksel Analiz

Tüm deneysel veriler üç tekrarlı olup, sonuçlar standart sapma olarak verilmiştir. Sigma Plot Grafik ve İstatistik Programı 9.0 kullanılarak; çizilen grafiklerden IC50 değerleri belirlenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

M. longifolia subsp. *typhoides* var. *typhoides* etanol ekstraktının, total antioksidan kapasitesi spektrofotometrik olarak 695 nm dalga boyunda belirlendi. Genel olarak yüksek absorbans güçlü antioksidan aktiviteyi tanımlar. Buna bağlı olarak *M. longifolia* subsp. *typhoides* var. *typhoides* etanol ekstraktının toplam antioksidan kapasitesi 569±8.57 mg AAE/gr olarak belirlendi.

M. longifolia subsp. *typhoides* var. *typhoides* ethanol ekstraktının farklı derişimlerde hidroksil radikalini ve hipokloröz asiti inhibe eden değerleri Tablo 1'de verildi. *Mentha longifolia* (L.) Hudson subsp. *typhoides* (Briq.) Harley var. *typhoides* etanol ekstraktının, hidroksil radikali ve hipokloröz asiti süpürücü aktiviteleri ise Tablo 2'de sunuldu. Buna göre bitki etanol ekstraktı ve BHT'nin hidroksil radikalini süpürücü aktiviteleri incelendiğinde; IC50 değerleri sırasıyla 75.09±2.47 µg/mL ve 49.20±1.83 µg/mL olarak belirlendi. *M. longifolia* subsp. *typhoides* var. *typhoides*. hipokloröz asit(HOCl) süpürme aktivitesi değerlendirildiğinde ise; en yüksek inhibisyon değerininin 300 µg/mL derişimde %63.59±3.06 olduğu, bitki etanol ekstraktı ve pozitif kontrol olarak kullanılan askorbik asitin hipokloröz asit süpürücü aktiviteleri incelendiğinde ise sırasıyla IC50=201.43±17.99 µg/mL, IC50=267.49±5.16 µg/mL olduğu tesbit edildi. HOCl, antioksidan enzim olan katalazı, heme-prostetik grubun yıkılması yoluyla inaktive etme yeteneğine sahiptir. Ekstrakt varlığında katalazın inaktive olmasının inhibisyonu ise HOCl süpürücü aktivitesini göstermektedir. Sonuç olarak; *M. longifolia* subsp. *typhoides* var. *typhoides* ekstraktının, hipokloröz asidi, bir antioksidan olan askorbik asitten daha etkin olarak süpürdüğu görüldü.

Tablo 1. *M. longifolia* subsp. *typhoides* var. *typhoides* etanol ekstraktının Hidroksil Radikali ve Hipokloröz asit % inhibisyon değerleri

Derişim($\mu\text{g/mL}$)	Hidroksil Radikali süpürme (% inhibisyon)	Hipokloröz asit süpürme (% inhibisyon)
10	30.15 \pm 0.91	-
20	34.23 \pm 0.74	-
40	42.17 \pm 1.14	-
80	51.34 \pm 2.05	10.81 \pm 1.12
100	54.08 \pm 1.79	26.72 \pm 0.97
120	62.70 \pm 2.83	38.11 \pm 3.21
140	66.56 \pm 1.67	43.24 \pm 1.98
200	73.45 \pm 2.14	48.91 \pm 1.21
240	-	54.17 \pm 2.45
280	-	61.07 \pm 2.30
300	-	63.59 \pm 3.06

Tablo 2. *M. longifolia* subsp. *typhoides* var. *typhoides* ve pozitif kontrollerin, Hidroksil Radikali ve Hipokloröz asit IC50 değerleri

Aktivite	Ekstrakt/pozitif kontrol	IC50 $\mu\text{g/mL}$
Hidroksil radikali (OH•) süpürme	<i>Mentha longifolia</i>	75.09 \pm 2.47
	BHT	49.20 \pm 1.83
Hipokloröz asit (HOCl) süpürme	<i>Mentha longifolia</i>	201.43 \pm 17.99
	Askorbik asit	267.49 \pm 5.16

Yüksek düzeydeki serbest radikaller veya aktif oksijen türleri çeşitli biyokimyasal ve fizyolojik lezyonlara yol açan ve sıklıkla metabolik bozulma ve hücre ölümü ile sonuçlanan oksidatif stres oluştururlar. *Mentha* L cinsi Asya, Avrupa ve Güney Afrika'nın ılıman bölgelerinde nemli ve ıslak yerlerde yetişen yirmibeşten fazla türü içerir. *Mentha*'nın yaprak çiçek ve sapları bitkisel çay olarak tüketimlerinin yanı sıra, dünya genelinde uçucu yağ, likör ve şekerleme endüstrisinde lezzetlendirmede, parfüm üretiminde medikal amaçlı olarak kullanılmaktadır [15]. Yine farklı *Mentha* türlerinin antiinflatuar, karminatif, antiemetik, antispazmodik etkileri nedeniyle bulantı, bronşit, şişkinlik anoreksiya, ülseratif kolit ve karaciğer şikâyetlerinin tedavisinde önemli olduğu bildirilmiştir [16]. Bu özelliklerden yola çıkılarak çalışmamızda *M. longifolia* subsp. *typhoides* var. *typhoides* bitkisinin toplam antioksidan kapasitesini aynı zamanda hidroksil radikali ve hipokloröz asiti süpürerek göstermiş olduğu antioksidan aktivitesinin belirlenerek, bundan sonra yapılacak olan çalışmalara bir referans teşkil etmesi amaçlandı. *M. longifolia* subsp. *typhoides* var. *typhoides*'in toplam antioksidan kapasitesi 569 \pm 8.57 mg AAE /gr olarak belirlendi. Yüksek antioksidan kapasite yüksek fenol ve flavanoid içeriği ile açıklanabilir. Aynı zamanda bitkilerin fenol içeriklerinin antioksidan özelliklerine doğrudan katkı sağladığı bilinmektedir [17]. Daha önce yapılan çalışmalarda *Mentha* türlerinin antioksidan aktivite ve fenolik içerikleri arasında güçlü bir bağlantının olduğu belirtilmiştir [18]. Stanislavjevic ve arkadaşları farklı kurutma tekniklerinin *Mentha longifolia* (L) Hudson etanol ekstraktında fenol, flavanoid ve total antioksidan kapasite üzerine etkilerini değerlendirmişler, doğal olarak kurutulan örneklerde fenol, flavanoid içeriğinin ve buna bağlı olarak antioksidan kapasiteninde diğer farklı kurutma yöntemlerine oranla oldukça iyi olduğunu belirtmişlerdir [19]. *Mentha longifolia* ve *Mentha pulegium* gibi iki farklı *Mentha* türünde fenol ve flavanoid içeriği değerlendirmiş ve *Mentha longifolia* metanol ekstraktının, aktif bileşenler yönünden oldukça zengin olduğu tesbit edilmiştir [20]. Diğer bir çalışmada ise *Mentha* türlerinin kimyasal bileşimi ve biyolojik aktivite yönünden oldukça aktif oldukları, *Mentha longifolia*'nın yaprak çiçek tohum gibi farklı kısımlarının antimikrobiyal, karminatif, stimulant, antispazmodik sedatif ve diüretik etkiler gösterdiği belirtilmiştir [8]. Üç farklı *Mentha* türünün total fenol ve flavanoid içeriği belirlenmiş, buna bağlı olarak antioksidan kapasiteleri değerlendirilmiştir [21]. Yapılan farklı bir çalışmada *Mentha longifolia*'nın fenol ve flavanoid yönünden oldukça zengin olduğu ve bitkiden izole edilen bir flavanoid türünün antimutajenik etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir [22].

Bahadori ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışma ise; *Mentha longifolia* var. *colliantha* etanol ekstraktının fenolik profili değerlendirilmiş ve güçlü antioksidan etkiye sahip olduğu belirtilmiştir [23]. Akşit ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada; *Mentha longifolia* (L.) Hudson subsp. *typhoides* (Briq.) Harley var. *typhoides* uçucu yağının kimyasal bileşimi GC-MS analizi yapılarak değerlendirilmiştir [24]. Benzer şekilde Tokat ve ilçelerinde yetişen *Mentha longifolia* (L.) Hudson subsp. *typhoides* (Briq.) Harley var. *typhoides* türünde yer aldığı dört yabancı *Mentha* türünün uçucu yağlarının kimyasal analizleri ve antioksidan kapasiteleri değerlendirilmiştir. En önemli bileşenlerin linalool, menthone, pulegon, izomenton ve piperitonoksit olduğu tesbit edilmiştir. Türlerin uçucu yağlarının lipid peroksidasyonu, süperoksit radikali, hidrojen peroksit süpürücü aktivitelerinin etkili olduğu rapor edilmiştir [25].

Biyolojik sistemlerde en önemli serbest radikaller, radikal oksijen türevleridir. Reaktif oksijen türleri sadece oksijen değil aynı zamanda hipokloröz asit (HOCl) gibi, oksijen radikali üretiminde yer alan radikal olmayan oksijen türlerini de içerirler [26]. Yüksek miktarlarda serbest radikaller hücrenin özellikle lipid, protein, nükleik asit gibi önemli yapılarına ciddi düzeyde hasara neden olurlar [27]. Biyolojik sistemlerde HOCl, fagositik hücrelerde miyeloperoksidaz-H₂O₂-klorür enzim sistemi tarafından üretilen oksitleyici ve klorlayıcı bir maddedir.[28] Hipokloröz asidin DNA, protein ve kolesterol, plasmalojenler ve doymamış yağ asit zincirleri gibi lipitleri içeren birtakım biyolojik hedeflerle tepkimeye girdiği ve diğer zararlı ROS'ların üretimine katkı sağladığı bilinmektedir [29-30]. Çalışmada *M. longifolia* subsp. *typhoides* var. *typhoides*'in etanol ekstraktının, biyolojik sistemlerdeki en reaktif ve hasar verici radikal türü olan hidroksil radikalini 200 µg/mL derişimde %73.45±2.14 oranında inhibe ettiği belirlendi. Bitki ekstraktının Hipokloröz asidi ise 300 µg/mL derişimde %63.59±3.06 inhibisyona uğrattığı belirlendi. Bu değerlerden *M. longifolia* subsp. *typhoides* var. *typhoides*'in hidroksil radikali ve hipokloröz asidin inhibisyonunda etkin olduğu görüldü. Elde edilen bulgulardan yararlanarak, bitki etanol ekstraktın hidroksil radikali ve hipokloröz asit IC50 değerleri, BHT, askorbik asit gibi antioksidan özellikleri bilinen kontroller ile karşılaştırıldı. *M. longifolia* subsp. *typhoides* var. *typhoides*'in hidroksil radikalini süpürücü aktivitesi değerlendirildiğinde IC50 75.09±2.47 µg/mL olarak hesaplanırken, sentetik antioksidan olan BHT'nin ise IC50 değeri 49.20±1.83µg/mL, olarak belirlendi. *M. longifolia* subsp. *typhoides* var. *typhoides*'in hipokloröz asit süpürücü etkisi ise güçlü bir doğal antioksidan bileşiklerden olan askorbik asit ile karşılaştırıldı. Sonuçlar *M. longifolia* subsp. *typhoides* var. *typhoides*'in hipokloröz asiti (IC50=201.43±17.99µg/mL), güçlü doğal antioksidan bileşiklerden olan askorbik asitten (IC50=267.49±5.16µg/mL) daha etkin bir şekilde süpürdüğünü gösterdi. Belirlenen bu IC50 değeri, Türk halk hekimliğinde mide ülserleri ve mide hastalıklarına karşı kullanılan *Mentha* türlerinin bu özelliğini desteklemek açısından oldukça önem arz etmektedir [31-32]. Çünkü oksidan bir madde olan hipokloröz asit, mide ülserlerinde görülen mide hasarına bağlı olan mikrobisid monokloramini üretmek için insan midesinde *Helicobacter pylori* tarafından üretilen amonyakla tepkimeye girer [33-34]. Bu nedenle, HOCl ile savaşılabilen ilaç ve bitki ekstrelerinin değerlendirilmesi oldukça önemlidir. Yapılan literatür taramalarında, farklı lokasyonlardan toplanan *Mentha longifolia* L. Hudsons subsp. bitki örneklerinden hazırlanan etanol ekstraktının antioksidan ve antimikrobiyal potansiyele sahip olduğu gözlenmiştir [7]. *Mentha longifolia* L ve *Mentha pulegium* uçucu bileşenleri değerlendirilmiş fenol ve flavanoid yönünden iyi kapasiteye sahip olduğu belirlenmiştir. Yine methanol ekstraktlarının, DPPH radikalini ve önemli bir serbest radikal olan süperoksit radikalini süpürmede etkin olduğu tesbit edilmiştir [20]. Yine farklı bir çalışmada *M. spicata* (L.), *M. pulegium* (L.) ve *M. rotundifolia* (L.) Huds gibi mentha türlerinin DPPH radikalini süpürmede etkin oldukları belirtilmiştir [21]. Bu çalışmalara ilave olarak, yapılan bu çalışma ile *M. longifolia* subsp. *typhoides* var. *typhoides*'in hidroksil radikali ve hipokloröz asiti süpürücü özelliği ortaya konulmuştur.

4. Sonuç ve Öneriler

Sonuç olarak; Çalışmamızda *M. longifolia* subsp. *typhoides* var. *typhoides*'in yüksek antioksidan kapasitesiye sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bitkinin etanol ekstraktının, önemli bir reaktif oksijen türü olan hidroksil radikalini süpürmede etkin olduğu tesbit edilmiştir. Ekstraktın, hipokloröz asiti süpürmede, doğal antioksidan molekül olan askorbik asit ile kıyaslandığında daha etkin olduğu görülmüştür. Tüm bu sonuçlardan *M. longifolia* subsp. *typhoides* var. *typhoides*'in potensiyel bir doğal

antioksidan kaynağı olabileceği ve oksidatif strese bağlı olarak ortaya çıkacak dejeneratif hastalıkların önlenmesinde veya yavaşlatılmasında katkısı olabileceği dşnlmektedir.

Teşekkür

Mentha longifolia (L.) Hudson subsp. *typhoides* (Briq.) Harley var. *typhoides* tanımlanmasında Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Fakültesi Dr. Öğretim yesi Erol Dönmez teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] zgen U., Mavi A., Terzi Z., Yildırım A., Coşkun M., Houghton P.J. 2006. Antioxidant properties of some medicinal Lamiaceae (Labiatae) species. *Pharmaceutical biology*, 44 (2): 107-112.
- [2] Birben E., Sahiner U.M., Sackesen C., Erzurum S., Kalayci O. 2012. Oxidative stress and antioxidant defense. *World Allergy Organization Journal*, 5 (1): 9.
- [3] Kasprzak K.S. 2002. Oxidative DNA and protein damage in metal-induced toxicity and carcinogenesis 1, 3. *Free Radical Biology and Medicine*, 32 (10): 958-967.
- [4] Iwasaki A., Gagnon C. 1992. Formation of reactive oxygen species in spermatozoa of infertile patients. *Fertility and sterility*, 57 (2): 409-416.
- [5] Letelier M.E., Molina-Berríos A., Cortés-Troncoso J., Jara-Sandoval J., Holst M., Palma K., González-Lira V. 2008. DPPH and oxygen free radicals as pro-oxidant of biomolecules. *Toxicology in vitro*, 22 (2): 279-286.
- [6] Alscher R.G., Donahue J.L., Cramer C.L. 1997. Reactive oxygen species and antioxidants: relationships in green cells. *Physiologia Plantarum*, 100 (2): 224-233.
- [7] Sevindik M., Akgul H., Pehlivan M., Selamoğlu Z. 2017. Determination of therapeutic potential of *Mentha longifolia* ssp. *longifolia*. *Fresen Environ Bull*, 26, 4757-4763.
- [8] Mikaili P., Mojaverrostami S., Moloudizargari M., Aghajanshakeri S. 2013. Pharmacological and therapeutic effects of *Mentha longifolia* L. and its main constituent, menthol. *Ancient science of life*, 33 (2): 131.
- [9] Mimica-Dukić N., Popović M., Jakovljević V., Szabo A., Gařić O. 1999. Pharmacological studies of *Mentha longifolia* phenolic extracts. II. Hepatoprotective activity. *Pharmaceutical biology*, 37 (3): 221-224.
- [10] Bandar H., Hijazi A., Rammal H., Hachem A., Saad Z., Badran B. 2013. Techniques for the extraction of bioactive compounds from Lebanese *Urtica Dioica*. *American Journal of Phytomedicine and Clinical Therapeutics*, 1 (6): 507-513.
- [11] Prieto P, Pineda M, Aguilar M. 1999. Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: specific application to the determination of vitamin E. *Anal Biochem*, 269: 337-341.
- [12] Kunchandy E., Rao M.N.A. 1990. Oxygen radical scavenging activity of curcumin. *Int. J. Pharmacog*, 58: 237-240.
- [13] Aruoma OI, Halliwell B. 1987. Action of hypochlorous acid on the antioxidant protective enzymes superoxide dismutase, catalase and glutathione peroxidase. *Biochem J* 248: 973– 97.
- [14] Pedraza-Chaverrí J., Arriaga-Nobleciá G., Medina-Campos O.N. 2007. Hypochlorous acid scavenging capacity of garlic. *Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives*, 21 (9); 884-888.
- [15] Gulluce M., Sahin F., Sokmen M., Ozer H., Daferera D., Sokmen A., Ozkan H. 2007. Antimicrobial and antioxidant properties of the essential oils and methanol extract from *Mentha longifolia* L. ssp. *longifolia*. *Food chemistry*, 103 (4): 1449-1456.
- [16] Singh S., Das S.S., Singh G., Perotti M., Schuff C., Catalán C.A. 2015. In vitro antioxidant potentials and chemistry of essential oils and oleoresins from fresh and sun-dried *Mentha longifolia* L. *Journal of Essential Oil Research*, 27 (1): 61-69.
- [17] Djeridane A., Yousfi M., Nadjemi B., Boutassouna D., Stocker P., Vidal N. 2006. Antioxidant activity of some Algerian medicinal plants extracts containing phenolic compounds. *Food chemistry*, 97 (4): 654-660.

- [18] Abootalebian M., Keramat J., Kadivar M., Ahmadi F., Abdinian M. 2016. Comparison of total phenolic and antioxidant activity of different *Mentha spicata* and *M. longifolia* accessions. *Annals of Agricultural Sciences*, 61 (2): 175-179.
- [19] Stanisavljevic D.M., Stojicevic S.S., Dordevic S.M., Zlatkovic B.P., Velickovic D.T., Karabegovic I.T., Lazic M.L. 2012. Antioxidant activity, the content of total phenols and flavonoids in the ethanol extracts of *Mentha longifolia* (L.) Hudson dried by the use of different techniques. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 18 (3): 411-420.
- [20] Hajlaoui H., Trabelsi N., Noumi E., Snoussi M., Fallah H., Ksouri R., Bakhrouf A. 2009. Biological activities of the essential oils and methanol extract of two cultivated mint species (*Mentha longifolia* and *Mentha pulegium*) used in the Tunisian folkloric medicine. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 25 (12): 2227-2238.
- [21] Fatiha B., Didier H., Naima G., Khodir M., Martin K., Léocadie K., Pierre D. 2015. Phenolic composition, in vitro antioxidant effects and tyrosinase inhibitory activity of three Algerian *Mentha* species: *M. spicata* (L.), *M. pulegium* (L.) and *M. rotundifolia* (L.) Huds (Lamiaceae). *Industrial crops and products*, 74: 722-730.
- [22] Orhan F., Barış Ö., Yanmış D., Bal T., Güvenalp Z., Güllüce M. 2012. Isolation of some luteolin derivatives from *Mentha longifolia* (L.) Hudson subsp. *longifolia* and determination of their genotoxic potencies. *Food chemistry*, 135 (2): 764-769.
- [23] Bahadori M.B., Zengin G., Bahadori S., Dinparast L., Movahhedini N. 2018. Phenolic composition and functional properties of wild mint (*Mentha longifolia* var. *calliantha* (Stapf) Briq.). *International Journal of Food Properties*, 21 (1): 183-193
- [24] Aksit H., Demirtas I., Telci I., Tarimcilar G. 2013. Chemical diversity in essential oil composition of *Mentha longifolia* (L.) Hudson subsp. *typhoides* (Briq.) Harley var. *typhoides* from Turkey. *Journal of essential oil research*, 25 (5): 430-437.
- [25] Ozen T., Telci I., Gul F., Demirtas I. 2017. Chemical Analyses and Antioxidant Activities of Essential Oils of Four Wild *Mentha* Species Growing in the Tokat and Its Districts. *International Journal of Chemistry and Technology*, 1 (1): 46-57.
- [26] Battino M., Bullon P., Wilson M., Newman H. 1999. Oxidative injury and inflammatory periodontal diseases: the challenge of anti-oxidants to free radicals and reactive oxygen species. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*, 10 (4): 458-476.
- [27] Valko M., Rhodes C., Moncol J., Izakovic M.M., Mazur M. 2006. Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer. *Chemico-biological interactions*, 160 (1): 1-40.
- [28] Pullar J.M., Vissers M.C., Winterbourn C.C. 2000. Living with a killer: the effects of hypochlorous acid on mammalian cells. *IUBMB life*, 50 (4-5): 259-266.
- [29] Mika D., Guruvayoorappan C. 2011. Myeloperoxidase: the yin and yang in tumour progression. *Journal of experimental therapeutics & oncology*, 9 (2): 93-100.
- [30] Panasenko O.M., Gorudko I.V., Sokolov A.V. 2013. Hypochlorous acid as a precursor of free radicals in living systems. *Biochemistry (Moscow)*, 78 (13): 1466-1489
- [31] Senkardes I., Tuzlaci E. 2014. Some Ethnobotanical Notes from Gundogmus District (Antalya/Turkey). *Clinical and Experimental Health Sciences*, 4 (2): 63.
- [32] Arasan S., Kaya I. 2015. Some important plants belonging to asteraceae family used in folkloric medicine in Savur (Mardin/Turkey) area and their application areas. *J Food Nutr Res.*, 3: 337-340.
- [33] Dekigai H., Murakami M., Kita T. 1995. Mechanism of helicobacter pylori-associated gastric mucosal injury. *Digestive diseases and sciences*, 40 (6): 1332-1339.
- [34] Lapenna D., Cuccurullo F. 1996. Hypochlorous acid and its pharmacological antagonism: an update Picture. *General pharmacology*, 27 (7): 1145-1147.

Araştırma Makalesi / Research Article

Moleküler Dinamik Benzetim Yöntemi ile Isıtma İşlemi Sırasında Platin Metalinin Yapısal Gelişimi ve Erime Noktası Üzerine Atomlar-arası Potansiyel Etkisinin Araştırılması

Murat CELTEK^{1*}, Unal DOMEKELI², Sedat SENGUL²

¹Trakya Üniversitesi, Eğitim Fakültesi Matematik ve Fen Bilgisi Eğitimi Bölümü, Edirne, Türkiye

²Trakya Üniversitesi, Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Edirne, Türkiye

(ORCID: 0000-0001-7737-0411) (ORCID: 0000-0003-1469-2602) (ORCID: 0000-0003-2690-9354)

Öz

Bu çalışmada, farklı atomlar-arası potansiyeller ve klasik moleküler dinamik (MD) benzetimleri kullanılarak, yüzey merkezli kübik (*fcc*) yapıya sahip platin (Pt) elementinin taban durumdan başlayıp erime noktasının hemen üzerindeki bir sıcaklık aralığındaki fiziksel özellikleri ve atomik yapısının devinimi detaylı bir şekilde incelenmiştir. Artan sıcaklığa bağlı olarak katı sistemin yapısal gelişimini analiz etmek ve erime noktasını belirlemek için çiftler dağılım fonksiyonu (PDF), enerji-sıcaklık (E-T), örgü parametresi-sıcaklık (*a*-T), doğrusal termal genişleme katsayısı-sıcaklık (CLTE-T) eğrileri ve çift analiz yöntemi gibi analiz yöntemleri kullanıldı. Tüm potansiyeller için MD benzetiminin sonuçlarının analizinden elde edilen veriler daha önce rapor edilen deneysel veya teorik verilerle karşılaştırılmış ve tartışılmıştır. Farklı atomlar-arası potansiyellerle elde edilen sonuçlar çoğunlukla birbirleri ile tutarlı olmasına rağmen, farklılık gösterdikleri noktalar da bulunmaktadır. Özellikle, sistemin erime noktasının belirlenmesi konusunda, her bir potansiyelin farklı erime sıcaklıkları ürettiği gözlenmiştir. Tüm potansiyel enerji fonksiyonlarında ortak olarak, artan sıcaklıkla birlikte *fcc* yapıyı temsil eden 1421 bağlı çiftlerinin sayısı azalmış ve bu çiftlerin büyük bir bölümünün özellikle kusurlu icosahedra (*deficos*) ve kusurlu *fcc* yapıyı temsil eden 1541 ve 1431 bağlı çiftlerine dönüştüğü görülmüştür. Pt elementi için burada ele alınan potansiyellerin bazıları düşük bazıları ise yüksek sıcaklık aralığındaki fiziksel özellikleri açıklamada başarılı olurken, Sheng ve arkadaşları tarafından öne sürülen gömülü atom metot potansiyeli (EAM1) ve sıkı-bağlı (TB) potansiyelinin saf Pt elementinin geniş sıcaklık ölçeğinde ele alınan tüm özelliklerini açıklamada diğerlerine göre daha başarılı olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Moleküler Dinamik Benzetim, Çift Analizi, Atomlar-arası Potansiyel, Doğrusal Termal Genişleme Katsayısı, Erime Noktası, Platin.

Investigation of the Effect of Interatomic Potential on the Structural Development and Melting Point of Platinum Metal During the Heating Process by Molecular Dynamic Simulation Method

Abstract

In this study, the evolution of atomic structure and physical properties of platinum (Pt) element with face centered cubic (*fcc*) structure starting from the ground state to high temperatures higher than its melting point have been comprehensively analyzed by using molecular dynamics (MD) simulation method in conjunction with five different interatomic many-body potentials. Analysis methods such as pair distribution function (PDF), energy-temperature (E-T), lattice parameter-temperature (*a*-T), coefficient of linear thermal expansion – temperature (CLTE-T) curves and pair analysis method have been used to analyze the structural development of the solid system depending on the increasing temperature and to determine the melting point. The data obtained from the analysis of the results of the MD simulation for all potentials have been compared and discussed with the previously reported experimental or theoretical data. Although the results obtained with different interatomic potentials are mostly consistent with each other, there are also points where they differ. In particular, in the

*Sorumlu Yazar: mceltek@trakya.edu.tr

Geliş Tarihi: 06.10.2018, Kabul Tarihi: 12.03.2019

determination of the melting point of the system, it has been observed that each potential yields different melting temperatures. The number of 1421 bonded pairs representing the *fcc* structure has been decreased with increasing temperature, and the most of them have transformed into 1541 and 1431 bonded pairs, which represent defect icosahedra (*deficos*) and defect *fcc* structure. While some of the potentials considered in here for the Pt element have been successful in explaining the physical properties in the low temperature range and others in the high temperature range, results revealed that the embedded atom method potentials proposed by Sheng et al. (EAM1) and the tight-binding (TB) potentials successfully predict all properties discussed in wide temperature range.

Keywords: Molecular Dynamics Simulation, Pair Analysis, Interatomic Potential, Coefficient of Linear Thermal Expansion, Melting Point, Platinum.

1. Giriş

Atomik boyuttaki sistemlerin fiziksel özelliklerinin doğru ve hızlı bir şekilde açıklanmasını ve anlaşılmasını sağlayan en etkili araçlardan birisi benzetim teknikleridir. Moleküler dinamik (MD) benzetim yöntemi metaller, metalik alaşımlar, yarıiletkenler, polimerler, nano-malzemeler gibi birçok yüksek teknolojik malzemenin yapısal, dinamik ve termodinamik özelliklerini incelemek için yaygın olarak kullanılmaktadır [1–8]. MD benzetimde en önemli ve ana görevlerden biri, kuvvetlerin türetildiği uygun potansiyel fonksiyonların seçilmesidir. Sistemin özelliklerini araştırmak için seçilen potansiyel, sistemdeki atomların davranışlarını doğru bir şekilde modelleyemezse, MD benzetimden üretilen sonuçlar güvenilir olmaktan çıkar [9]. Atomlar – arası potansiyeller, atom sisteminin potansiyel enerjisinin hesaplanması için kullanılan matematiksel fonksiyonlar olup [10–12], kimya, moleküler fizik ve malzeme fiziğinde moleküler mekaniğin ve MD benzetimlerinin fiziksel temeli olarak ve bazen de malzemelerin kohezyon, ısıl genleşme ve elastik özellikleri gibi etkilerle bağlantılı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Potansiyelleri seçerken dikkat edilmesi gereken unsurların başında, esneklik, doğruluk, yüksek sıcaklıklarda da doğru sonuçlar verebilme ve hesaplama hızı gelmektedir. Atomlar-arası potansiyelin seçimi, tamamen hedeflenen uygulama alanına bağlıdır; yani (neredeyse) “iyi” veya “kötü” potansiyel yoktur, belirli bir problem için uygun veya uygun olmayan potansiyel vardır. MD benzetimlerde kullanılan potansiyeller çiftler potansiyelleri ve çok cisim potansiyelleri olarak iki sınıfa ayrılır. Bunların arasında çiftler potansiyellerinin tipik örnekleri Lennard-Jones [13] ve Morse [14] potansiyelleridir. Bu potansiyeller, iyonik veya Van der Waals kristallerinin modellenmesinde başarılı sonuçlar vermesine ve yaygın olarak kullanılmasına rağmen, metaller için yetersiz kalmaktadır. Bu yetersizliği gidermek için, bağ elektronlarının çok sayıda kafes alanı üzerindeki güçlü yer değiştirme (delocalization) özelliklerini daha doğru ve güvenilir bir şekilde tanımlamak gerekir. Bunun için de sistemdeki etkileşimleri daha doğru tanımlayabilen uzun menzilli çok cisim potansiyelleri tercih edilmelidir. Çok cisim potansiyelleri arasında gömülü atom metodu (Embedded Atom Method (EAM))[15, 16], geleneksel çiftler potansiyellerine ilk alternatiftir. Bu metod, halen MD benzetim yöntemlerinde metallerin fiziksel özelliklerini modellemek için tercih edilen en popüler seçimlerden biridir. Metalik sistemleri modellemek için aynı metoda dayanarak geliştirilen bir başka potansiyel ise, Finnis-Sinclair (FS) [17] potansiyelinin bir çeşidi olan Sutton-Chen (SC)[18, 19] potansiyelidir. Etkin ortam teorisi (Effective Medium Theory (EMT)) [20] potansiyeli de aynı aileye aittir ve bilgisayar benzetiminde, metallerdeki atom etkileşimlerinin temel fiziğini koruma/muhafaza etme ve hesaplamada harcanan çabayı azaltmak için yoğun olarak tercih edilmektedir. Sıkı-bağlı (Tight – binding (TB)) [21] veya diğer adıyla Rosato- Guillope - Legrand (RGL) [22] potansiyeli metaller ve metalik alaşımların fiziksel özelliklerini iyi tanımlayan ve bu yüzden de yaygın olarak kullanılan yarı-deneyisel (semiempirical) çok cisim potansiyellerindendir. İkinci moment yaklaşımına dayanan TB potansiyeli, özellikle *d*-bant elektronlarının etkin rol oynadığı geçiş metallerinin fiziksel özelliklerini tanımlamak için uygundur.

Bu çalışmamızda platin (Pt) elementini, çok nadir bulunan kıymetli bir element ve çok geniş bir kullanım alanına sahip olması sebebiyle seçtik. Korozyona karşı dayanıklı olması, aşınma ve kararmaya karşı dirençli olmasının yanı sıra yüksek sıcaklıklara dayanabilmesi ve kimyasallara karşı yüksek direnç göstermesi bu elementin önemli özelliklerinden bazılarıdır. İşlenebilir ve sünme özelliğinden dolayı, diş hekimliğinde ve kuyumculukta; yüksek sıcaklıklara dayanabilmesinden dolayı, elektrik fırınlarının yapımında ve jet ve füze motorlarının ağız kaplamalarında kullanılmaktadır. Diğer yandan, otomobillerin egzoz sistemlerinde katalitik dönüştürücüler gibi uygulamalar için önemli bir katalizördür. Keşfedilmesinden bu yana sahip olduğu bu eşsiz özelliklerinden dolayı bilim insanlarının

büyük ilgisini çekmektedir. Bilgisayar benzetimlerinde kullanmak üzere, Pt'nin fiziksel özelliklerini en doğru şekilde açıklayabilmek için pek çok potansiyel fonksiyonu bu elementin değişik fiziksel özelliklerine uydurularak (fit) parametrize edilmiştir. Çalışmamızda MD hesaplama hücrelerinde bulunan Pt atomları arasındaki etkileşimleri tanımlamak için çok cisimli potansiyeller grubuna ait, Sheng ve arkadaşları tarafından geliştirilen EAM (EAM1) [23], Zhou ve arkadaşları tarafından geliştirilen EAM (EAM2)[2], matematiksel formülü aynı fakat parametreleri farklı olan SC ve kuantum SC (Q-SC) ve son olarak Cleri ve Rosato tarafından geliştirilen TB [21] potansiyellerini kullandık. Beş potansiyel kullanılarak MD benzetiminden elde edilen sonuçların analizleri deneysel/teorik sonuçlarla karşılaştırmalı olarak bu çalışmanın ileriki bölümlerinde verilecektir.

2. Atomlar-arası Çok Cisim Potansiyelleri

Bilindiği üzere MD benzetimlerin güvenilirliği, sistemdeki atomik etkileşimleri en iyi şekilde açıklayabilecek atomlar-arası potansiyele bağlıdır. Çiftler potansiyellerinin kolay yorumlanabilme ve hızlı hesaplama olanaklarına rağmen, küresel simetrik etkileşmelere uygulanması gibi bir takım sınırlama ve zorlamalarının olması araştırmacıları bu tür sınırlamaları olmayan çok cisim potansiyellerine yönelmiştir [24]. Bu bölümde, çalışmamızda kullanılan çok cisim potansiyelleri hakkında kısaca bilgi verilecektir.

2.1. Gömülü Atom Metot (EAM) Potansiyeli

EAM modeline göre bir atomun toplam enerjisi elektrostatik itici (merkezi etkileşmeler) potansiyel enerjilerin toplamı ile atomun bulunduğu koordinattaki elektronik yük yoğunluğundan kaynaklanan gömme enerjisi terimlerinin toplamına eşittir. Bu tanıma göre N -atomlu bir sisteminin toplam enerjisi,

$$E_T = \frac{1}{2} \sum_{i,j,l \neq j}^N \varphi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i^N F_i(\rho_i) \quad (1)$$

formunda verilir. Burada $\varphi_{ij}(r_{ij})$, aralarında r_{ij} mesafe olan i ve j atomlarının çiftler etkileşim enerjisi ve F_i , ρ_i elektron yoğunluklu bölgeye i atomunun gömülme enerjisidir. ρ_i ifadesi ise, i atomunu çevreleyen komşu atomların atomik yük yoğunluklarının toplamı şeklinde hesaplanır:

$$\rho_i = \sum_{j,j \neq i} f_j(r_{ij}). \quad (2)$$

Burada $f_j(r_{ij})$ atomik yük yoğunluk fonksiyonudur. EAM, içeriğindeki fonksiyonların matematiksel formunun ele alınan sisteme göre belirlenebilmesine ve bu fonksiyonların farklı yöntemlerle parametrisasyonuna imkân tanıyan esnek bir yöntem olduğundan, alan yazında pek çok farklı uyarlaması mevcuttur. Burada yer verilen formları için [2, 15, 25, 26]' den daha ayrıntılı bilgi alınabilir. EAM1 potansiyel datası olarak, Sheng ve arkadaşları [23] tarafından üretilen ve yazarın <https://sites.google.com/site/eampotentials/Pt> web adresinde paylaştığı çok cisim EAM potansiyeli işlenmiş datalarını kullandık. Diğer EAM potansiyeli ise, Zhou ve arkadaşları [2] tarafından geliştirilen EAM2 çok cisim potansiyelidir. EAM2 çiftler potansiyelinin formu [2];

$$\varphi(r) = \frac{A \exp[-\alpha(r/r_e - 1)]}{1 + (r/r_e - \kappa)^{20}} - \frac{B \exp[-\beta(r/r_e - 1)]}{1 + (r/r_e - \lambda)^{20}} \quad (3)$$

şeklinde verilir. Burada A , B , α ve β ayarlanabilir parametrelerdir. r iki atom arasındaki mesafeyi temsil eder. r_e en yakın komşular arasındaki denge mesafesidir. κ ve λ ise iki ek parametredir. Bu formda elektron yoğunluk fonksiyonu;

$$f(r) = \frac{f_e \exp[-\beta(r/r_e - 1)]}{1 + (r/r_e - \lambda)^{20}} \quad (4)$$

şeklinde tanımlanır. Geniş bir elektron yoğunluğu aralığında çalışmak için gömme enerji fonksiyonlarının formları aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i, \quad \rho < \rho_n, \quad \rho_n = 0.85\rho_e, \quad (5)$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i, \quad \rho_n \leq \rho < \rho_0, \quad \rho_0 = 1.15\rho_e, \quad (6)$$

$$F(\rho) = F_e \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^\eta \right] \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^\eta, \quad \rho_0 \leq \rho. \quad (7)$$

Bu çalışmada kullanılan EAM2 potansiyel parametreleri Tablo 1’de verilmektedir.

Tablo 1. Pt elementi için EAM2 çok cisim potansiyel parametreleri [2].

Metal	r_e (Å)	f_e	ρ_e	ρ_s	α
	2.771916	2.336509	33.367564	35.205357	7.105782
	β	A (eV)	B (eV)	κ	λ
	3.789750	0.556398	0.696037	0.385255	0.770510
Pt	F_{n0} (eV)	F_{n1} (eV)	F_{n2} (eV)	F_{n3} (eV)	F_0 (eV)
	-1.455568	-2.149952	0.528491	1.222875	-4.17
	F_1 (eV)	F_2 (eV)	F_3 (eV)	η	F_e (eV)
	0	3.010561	-2.420128	1.450000	-4.145597

2.2. Sutton-Chen (SC) ve Kuantum Sutton-Chen (Q-SC) Çok Cisim Potansiyelleri

SC ve Q-SC çok cisim potansiyelleri [18, 19, 27, 28], matematiksel olarak aynı yapıya sahip olmalarına rağmen her iki potansiyelin parametrisasyon yöntemleri ve parametre değerleri bir birinden farklıdır. Bu modellere göre, N atomlu bir kristalin toplam enerjisi;

$$E_T = \sum_i^N \left[\frac{1}{2} \epsilon \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n - c \sqrt{\rho_i} \right] \quad (8)$$

şeklinde verilir. Burada ilk terim atomlar – arası geri tepkimeyi açıklayan çiftler potansiyel olup, esas olarak çekirdek elektronları arasındaki Pauli itmesinden kaynaklanır. İkinci terim ise gömme enerjisi olarak tanımlanır ve yerel yoğunluğun karekökü ile orantılı çekici terimdir. r_{ij} , i ve j atomları arasındaki mesafe, c pozitif ve boyutsuz parametre ve ϵ enerji boyutuna sahip bir parametredir. ρ gömme fonksiyonu i atomunu çevreleyen komşu atomların atomik yük yoğunluklarının i noktasındaki toplamı olarak

$$\rho = \sum_{j \neq i}^N \rho(r_{ij}) = \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m \quad (9)$$

şeklinde verilir. Burada a kristalin örgü sabitidir. n ve m parametreleri pozitif tam sayılardır. Potansiyellerle ilgili daha ayrıntılı bilgi Ref [29–31]’den alınabilir. Bu çalışmada kullanılan SC ve Q-SC çok cisim potansiyel parametreleri Tablo 2’de verilmektedir.

Tablo 2. Pt elementi için SC ve Q-SC çok cisim potansiyel parametreleri[19].

Potansiyel	a (Å)	ϵ ($\times 10^{-2}$ eV)	n	m	c
------------	---------	-----------------------------------	-----	-----	-----

SC	3.9200	1.98330	10	8	34.408
Q-SC	3.9163	0.97894	11	7	71.336

2.3. Sıku-Bağlı (TB) Çok Cisim Potansiyeli

TB metodu, metal özelliklerinin büyük bir kısmının dıştaki d -elektronlarının yoğunluğundan türetilbileceği kabulüne dayanmaktadır. Kuantum mekanik kökene sahip ve çok-cisim toplamlarını içeren TB modelinde tek bir atomun toplam enerjisi iki parçaya ayrılabilir [21]:

$$E_C^i = \sum_j (E_R^i + E_B^i) \quad (10)$$

Born-Mayer iyon-iyon çiftler potansiyelleri tipinde olan birinci terim, E_R^i , sistemdeki itici etkileşimlerden sorumludur ve

$$E_R^i = \sum_j A \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \quad (11)$$

olarak ifade edilir. Çekici etkileşimlerden sorumlu olan ikinci terim ise EAM'daki $F(\rho)$ gömme fonksiyonunun görevini üstlenmektedir:

$$E_B^i = \left\{ \sum_j \xi^2 \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2} \quad (12)$$

Burada r_{ij} , i ve j atomları arasındaki mesafeyi ve r_0 ise en yakın komşu mesafesini temsil eder. A , p , ζ ve q parametreleri, elementlerin fiziksel özelliklerine bağlı model parametreleridir. Potansiyel parametreleri hakkında daha ayrıntılı bilgi [21, 32–35] referanslarından bulunabilir. Pt elementi için MD benzetimde kullanılan ve Ref [21]'den alınan TB çok cisim potansiyel parametreleri Tablo 3'de verilmektedir.

Tablo 3. Pt elementi için TB çok cisim potansiyel parametreleri [21].

Potansiyel	$A(eV)$	$\xi(eV)$	p	q	$r_0(\text{Å})$
TB	0.2975	2.695	10.612	4.004	2.77*

*Ref [36]'den alındı.

3. Moleküler Dinamik (MD) Benzetim Metodu

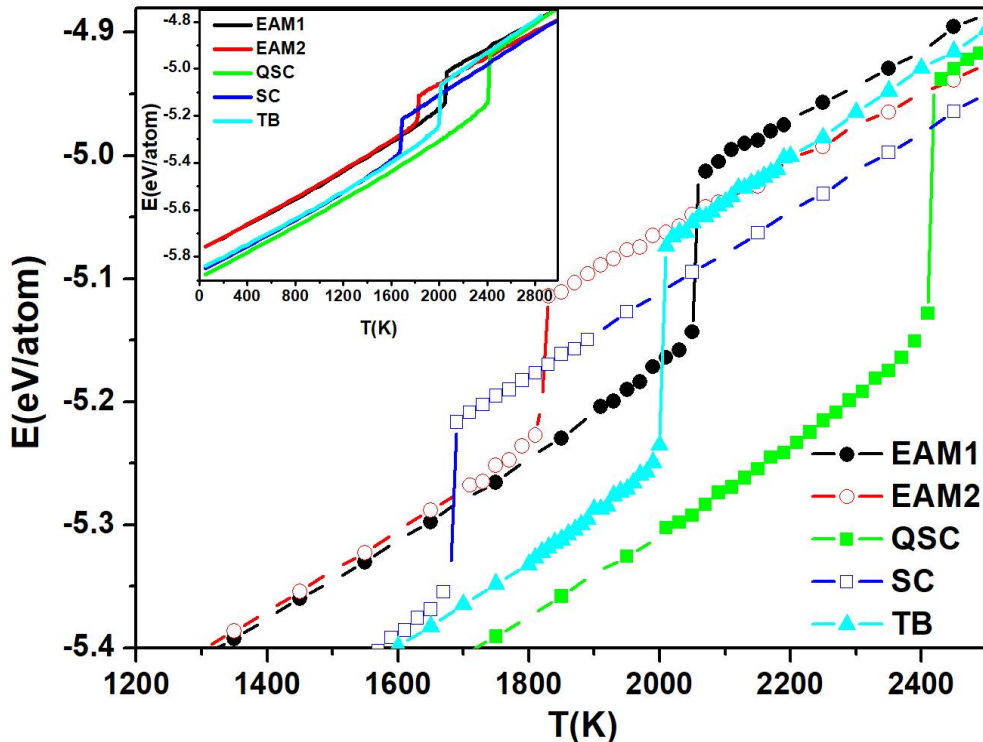
Pt elementinin ısıtma sürecinde bazı fiziksel özelliklerinin sıcaklığa bağlı değişiminin MD benzetim çalışmaları için Smith ve arkadaşları [37] tarafından geliştirilen ve açık kaynak olarak verilen DL_POLY 2.0 benzetim paket programı kullanılmıştır. Isıtma işlemi, sıfır basınç altında ($P=0$) NPT (sabit parçacık sayısı, basınç ve sıcaklık) topluluğu ile gerçekleştirildi. MD benzetimlerinde periyodik sınır koşulları, başlangıçta ideal fcc yapısında düzenlenen 13500 ($15 \times 15 \times 15 \times 4$) Pt atomu içeren kübik bir MD hesaplama hücresine her üç doğrultuda uygulandı. Benzetim boyunca sıcaklığı ve basıncı kontrol etmek için Nosé-Hoover termostat ve barostatı kullanıldı [38]. Newton hareket denklemleri, toplam enerjide oluşacak dalgalanmaları azaltmak için yeterli derecede küçük zaman adımıyla (2 fs) ve Leapfrog Verlet algoritması kullanılarak çözüldü. Beş farklı potansiyel için $T=0$ K'deki başlangıç yapısı önce 300 K'e ısıtılıp daha sonra 2 K sıcaklığa soğutulurak Pt atomlarının ideal örgü noktalarına yerleşmeleri sağlandı. Daha sonra sistem, bu sıcaklıktan başlayarak 50 K sıcaklık artışıyla, her sıcaklıkta 40,000 MD adımı sistemi dengeye getirmek için ve 10,000 MD adımı istatistik hesaplar için olmak üzere toplamda 50,000 adımlı MD benzetimleri ile 3000 K'e ısıtıldı. Bu şekilde yürütülen benzetimlerimizde

ısıtma oranı, $\gamma=0.5$ K/ps 'ye karşılık gelmektedir. Sistemin birinci-derece faz geçişi yaptığı bölgede 10 K' lik sıcaklık artışı kullanılarak erime sıcaklığının belirlenmesindeki hata miktarı azaltılmıştır.

4. Bulgular

4.1. Kohesif Enerji, Örgü Parametresi ve Doğrusal Termal Genleşme Katsayısı

Şekil 1'de beş potansiyel için sistemin kohesif enerjilerinin sıcaklığa bağlı değişimi (E-T) gösterilmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte bütün potansiyeller için E-T eğrilerinin neredeyse doğrusal olarak değiştiği ve E-T eğrilerinde her potansiyel için farklı sıcaklık değerlerinde ani ve keskin bir değişimin olduğu görülmektedir. Bu durum sistemin kristal yapıdan sıvı yapıya geçiş yaptığının açık bir göstergesidir. Sıcaklık artışı ile yüksek sıcaklıklarda sistemin kohesif enerji değişiminde görülen süreksizlik sıvı faza geçiş noktasına karşılık gelmektedir. Burada verilen beş potansiyel kullanılarak sıfır basınç altında çalışılan sistemin erime sıcaklıkları (sıvı olma sıcaklıkları) EAM1 için $T_m=2050\pm 5$ K ($T_f=2060\pm 5$ K), EAM2 için $T_m=1810\pm 5$ K ($T_f=1820\pm 5$ K), Q-SC için $T_m=2410\pm 5$ K ($T_f=2420\pm 5$ K), SC için $T_m=1670\pm 5$ K ($T_f=1680\pm 5$ K) ve TB için ise $T_m=2000\pm 5$ K ($T_f=2010\pm 5$ K) olarak belirlenmiştir. Deneysel erime sıcaklığı $T_m=2045$ K [36] ile karşılaştırıldığında MD benzetim sonuçlarından belirlenen bu değerler, deneyselden EAM1 için % 0.24, EAM2 için % -11.49, Q-SC için % 17.85, SC için % -18.34 ve TB için ise % -2.20 oranında bir sapma olduğu görülmektedir. Uyguladığımız benzetim prosedürüne göre EAM1 ve TB çok cisim potansiyellerinin deneysel erime sıcaklık değerine çok yakın değerler ürettiği söylenebilir. MD benzetim sonuçlarının deneyselden farklı çıkmasına veya sapmasına, MD hesaplama hücresinde kullanılan parçacık sayısının yeterli olmaması ve başlangıçta kurulan MD hücresinin yapısal kusurlar içermemesi gibi nedenler gösterilebilir.



Şekil 1. Beş potansiyelden elde edilen kohesif enerji değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Diğer yandan her bir potansiyel için 0 K'de Berendsen termostatu kullanılarak sistemin kohesif enerji ve 300 K'de örgü parametre değerleri MD benzetim çıktı dosyaları analiz edilerek hesaplandı. Bu analizlere göre, EAM1, EAM2, Q-SC, SC ve TB çok cisim potansiyelleri ile belirlenen örgü parametreleri ve kohesif enerji değerleri sırasıyla, $a=3.92$ Å ($E_c=5.771$ eV), $a=3.93$ Å ($E_c=5.770$ eV), $a=3.92$ Å ($E_c=5.887$ eV), $a=3.93$ Å ($E_c=5.848$ eV) ve $a=3.93$ Å ($E_c=5.853$ eV) şeklindedir. Daha önce alanyazında rapor edilen deneysel örgü parametresi $a=3.92$ Å [36] ve kohesif enerji $E_c=5.84$ eV [36] ile karşılaştırıldığında, bulgularımız ile deneysel değerler arasındaki sapma miktarı EAM1'de % 0.0 (% -

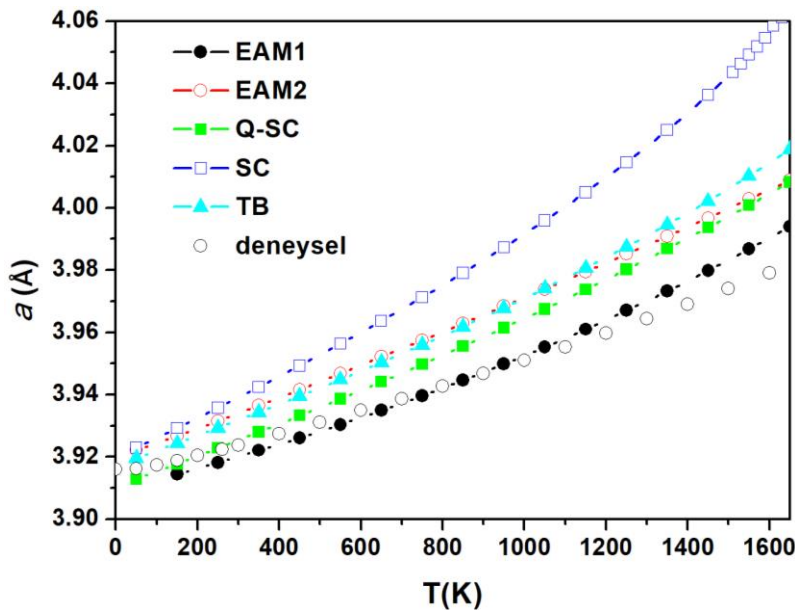
1.18), EAM2 'de % 0.26 (% -1.199), Q-SC' de % 0.0 (% 0.80), SC ' de % 0.26 (% 0.14) ve TB 'de ise % 0.26 (% 0.22) 'dir. Bütün potansiyellerden elde edilen değerler, birbirleriyle ve deneysel değerlerle tutarlı görülmektedir. Ayrıca, sonuçlarımızın daha önce bildirilen deneysel ve MD benzetim [2, 21, 23, 27] sonuçlarıyla da büyük ölçüde uyumlu olduğu görülmektedir. Bütün olarak bakıldığında benzetimde kullanılan parçacık sayısına, sıcaklığı kontrol altında tutmak için tercih edilen termostat seçimine ve Newton hareket denklemlerinin sayısal çözümü için tercih edilen algoritmalara bağlı olarak hesaplamalar sonucunda elde edilen değerler arasında makul sayılabilecek derecede farklılıklar ortaya çıkmaktadır.

Benzetimde örgü parametreleri, her bir potansiyel için 50 K'den 3000 K'e kadar 50 K aralıklarla hesaplandı. Belirlenen örgü parametre değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri deneysel değerlerle[39] karşılaştırılmalı olarak Şekil 2'de gösterilmektedir. Şekilde veriler, kullanılan potansiyeller ile belirlenen en düşük erime sıcaklığına (~1670 K) kadar gösterildi. Düşük sıcaklıklarda bütün MD benzetim sonuçlarından elde edilen örgü parametre değerleri hem bir birleriyle hem de deneysel değerlerle büyük ölçüde tutarlı görülmektedir. Beklendiği gibi, artan sıcaklıkla birlikte her biri doğrusal olarak artma eğiliminde fakat artışlar farklı eğim açıları ile gerçekleşmektedir. Diğer yandan, yüksek sıcaklıklarda hesaplanan değerler ile deneysel değerler arasında küçük sapmalar oluşmaktadır ve bu sapma miktarı özellikle SC çok cisim potansiyel sonuçlarında daha belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. Fonksiyon olarak aynı forma sahip fakat farklı parametre değerleri olan Q-SC çok cisim potansiyeli, SC potansiyeline göre deneysel değerlere daha yakın sonuçlar üretmiştir. Bunun yanı sıra TB ve EAM2'den elde edilen sonuçlar Q-SC'e benzer değerler üretmektedir. Son olarak Sheng ve arkadaşları [23] tarafından geliştirilen EAM1 çok cisim potansiyelinin ise diğer potansiyellerle karşılaştırıldığında deneyselle en uyumlu sonuçları ürettiği açıkça görülmektedir. Bu sonuçlara göre, örgü parametresi için SC en yüksek ve EAM1 ise en düşük değerleri öngörürken, kullanılan potansiyellere göre örgü parametreleri arasında $a_{SC} > a_{EAM2} > a_{TB} > a_{Q-SC} > a_{EAM1}$ ilişkisi olduğunu görülmüştür.

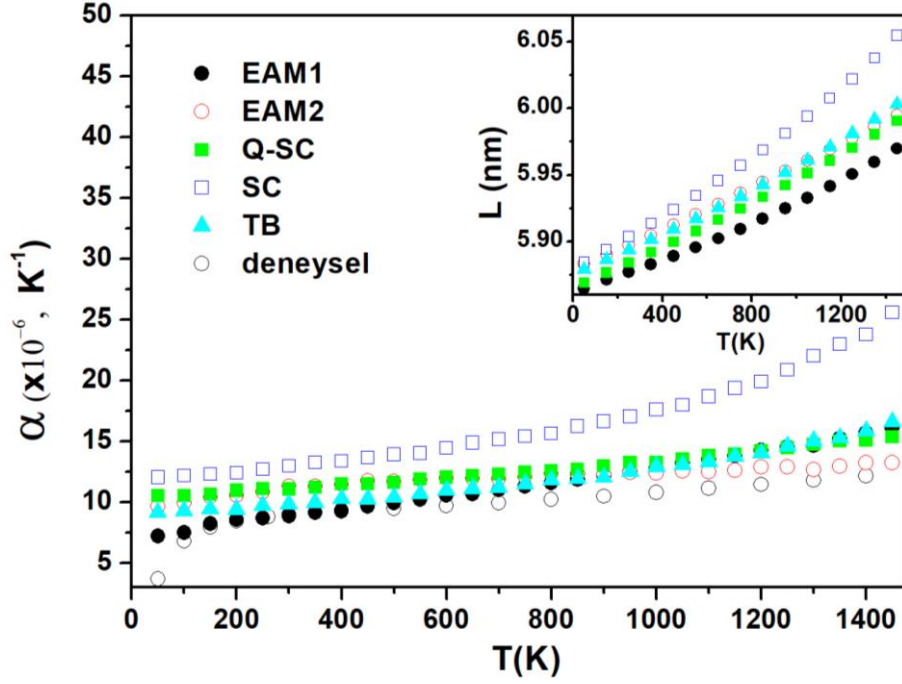
Doğrusal termal genleşme katsayısı (Coefficient of Linear Thermal Expansion (CLTE)), α , malzemede sıcaklık artışıyla meydana gelen birim şekil değişimi gözlemlenerek elde edilen bir katsayıdır. Yani bir birim sıcaklık değişiminde, maddede meydana gelen uzunluk değişimi gözlemlenerek elde edilir. Bu tanımdan yola çıkarak sistemin sıcaklığa bağlı CLTE'si

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{dL}{dT} \right) \quad (13)$$

bağıntısı ile hesaplandı. Burada α , doğrusal termal genleşme katsayısını ve L , MD hesaplama hücresinin boyunu temsil etmektedir.



Şekil 2. Örgü parametresinin sıcaklıkla değişimi. Deneyel veri [39]'dan alınmıştır.



Şekil 3. Farklı potansiyeller için MD benzetimden hesaplanan ve deneysel CLTE'nin (α) sıcaklığa bağlı değişimi ve şeklin sağ üst köşesine gömülen grafik MD hesaplama hücre boyunun sıcaklıkla değişimini temsil eder.

MD benzetimle farklı potansiyeller için 50-1500 K arasında hesaplanan CLTE ve L 'nin sıcaklığa bağlı değişimleri Şekil 3'te ve bunun yanı sıra MD hesaplama hücresinin boyunun sıcaklığa bağlı değişimi ise şeklin sağ üst köşesinde gösterilmektedir. CLTE oldukça hassas bir değer olmasına rağmen benzetim analizlerinden elde ettiğimiz sonuçların birbirlerine yakın sonuçlar ürettiği ve özellikle EAM1, EAM2, Q-SC ve TB sonuçlarının deneyselle [39, 40] büyük oranda uyumlu olduğu söylenebilir. EAM1 çok cisim potansiyeli kullanılarak elde edilen sonuçların, özellikle düşük sıcaklıklarda, deneysel sonuçlarla iyi bir uyum sergilediği görülmektedir. Diğer yandan EAM2 sonuçlarının ise yüksek sıcaklıklarda deneysel değerlere daha yakın sonuçlar üretmektedir. Yukarıdaki bölümlerde farklı analizlerle tartışılan sonuçlara benzer bir şekilde SC potansiyelinden elde edilen değerlerin, kullanılan diğer potansiyellerden elden edilenlere göre deneysel değerlerden çok daha büyük olduğu görülebilmektedir. 300 K sıcaklıkta MD benzetimden hesaplanan CLTE değerleri EAM1 için $\alpha=8,83 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, EAM2 için $\alpha=11,31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Q-SC için $\alpha=11,06 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, SC için $\alpha=12,96 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ve TB fonksiyonu için ise $\alpha=9,83 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu değerler deneysel CLTE, $\alpha=8,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (~298.15 K için) [41], değeri ile karşılaştırıldığında, bu değerlerden EAM1 için % 0.34, EAM2 için % 28.52, Q-SC için % 25.68, SC için % 47.27 ve TB için ise % 11.70 oranında sapma olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıklar için bu sapma miktarları potansiyellere göre farklılıklar gösterebilir. Üsteki bölümlerde bildirildiği gibi, bu analiz sonucunda da EAM1 ve TB potansiyellerinin diğer potansiyellere göre daha iyi sonuçlar ürettiği açıkça görülmektedir.

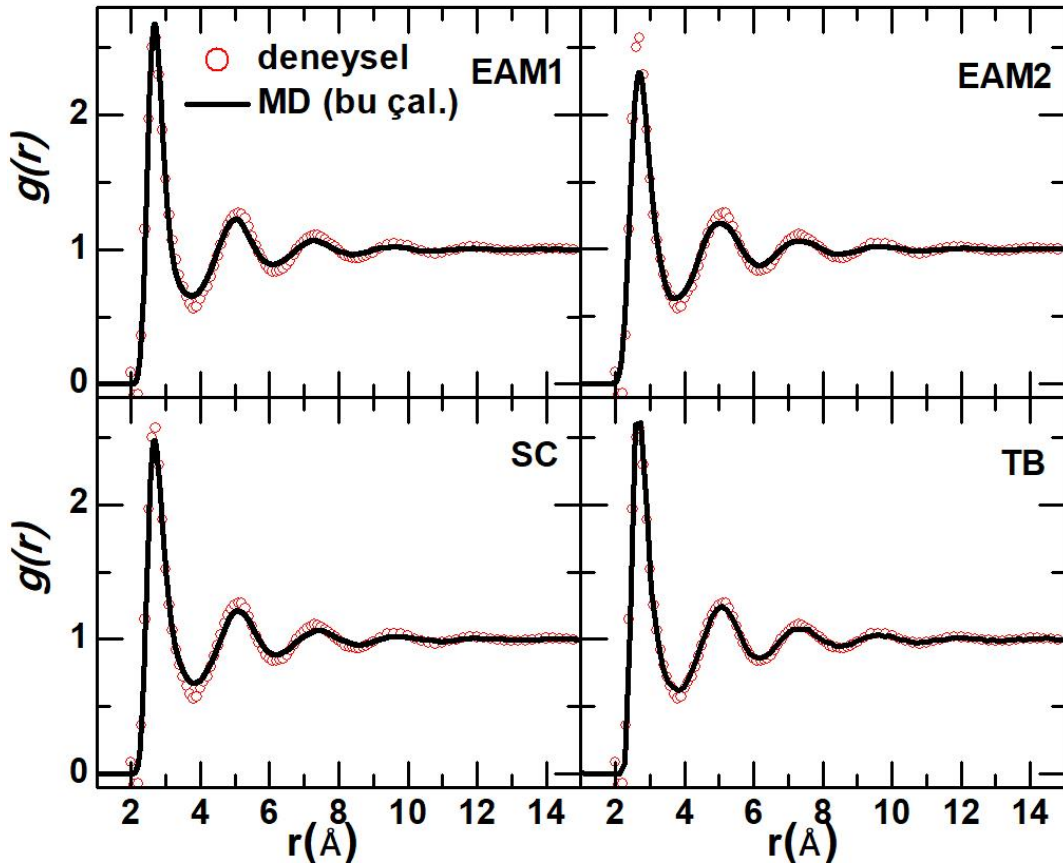
4.2. Çiftler Dağılım Fonksiyonu ve Yapı Faktörü

Çiftler dağılım fonksiyonu (Pair Distribution Function (PDF)), $g(r)$, merkezdeki bir atomdan r mesafe uzaklıkta bir başka atomun bulunma olasılığını temsil eder. PDF eğrileri, ısıtma ve soğutma süreçlerinde faz geçişlerini belirlemek ve bunun yanı sıra katı, sıvı ve amorf sistemlerin yapısal özelliklerini karakterize etmek için sıklıkla kullanılır. MD benzetimde kullanılan $g(r)$ 'nin ifadesi;

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N^2} \left\langle \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (14)$$

şeklinde verilir. Burada N ve V sırasıyla MD hesaplama hücresinde bulunan atomların sayısını ve hacmini temsil etmektedir.

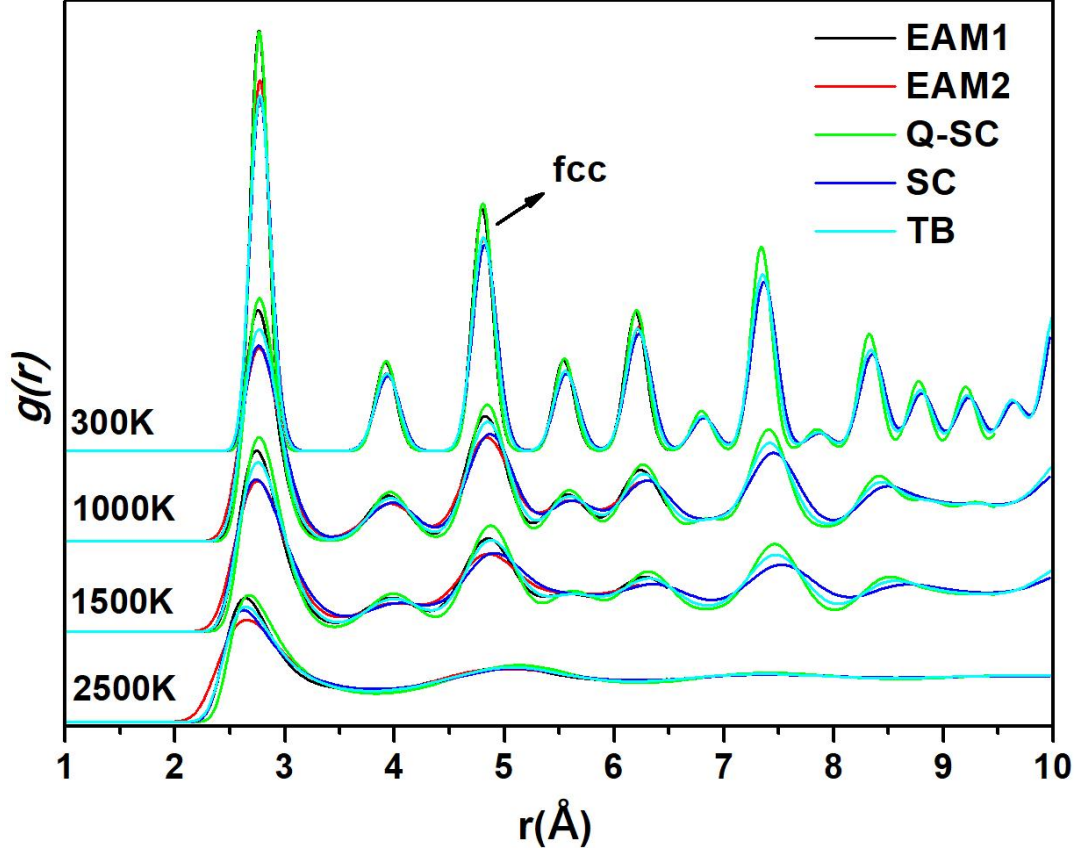
Dört farklı potansiyel (EAM1, EAM2, SC ve TB) kullanılarak erime noktası civarında elde edilen PDF eğrileri Waseda [42] tarafından üretilen deneysel $g(r)$ eğrileri ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4'te verilmektedir. Q-SC potansiyeli kullanılarak gerçekleştirilen MD benzetim çalışmasında sistem yüksek sıcaklıklarda ($T_m = 2410 \pm 5$ K) eridiği için deneysel değerle (~ 2053 K [42]) karşılaştırması yapılamamıştır. Bütün potansiyeller için PDF eğrilerinin ilk tepe noktalarının konumu deneyselle iyi bir uyum içindedir. EAM1 ve TB için ilk tepe noktalarının yükseklikleri deneysel PDF eğrisi ile aynı yüksekliğe sahipken, EAM2 ve SC için elde edilen PDF'lerin ilk tepe noktaları daha düşük tepeler üretmektedir. Her ne kadar, bütün PDF'lerin uzun menzildeki salınımlarının genlikleri deneysel $g(r)$ ile iyi bir uyum gösterse de, bunların içinde TB potansiyeli ile elde edilen $g(r)$ 'lerin salınım genliklerinin deneysel sonuçla çok daha iyi bir uyum sergilediği açıkça görülebilmektedir. Sonuç olarak, PDF açısından, bütün potansiyellerin platin elementi için başarılı sonuçlar ürettiği söylenebilir.



Şekil 4. EAM1 (2060 K), EAM2 (2050 K), SC (2050 K) ve TB (2050 K) çok cisim potansiyelleri için hesaplanan ve deneysel (~ 2053 K [42]) sıvı $g(r)$ eğrileri. Bu sıcaklıkta Q-SC için sistem halen kristal formda olduğu için deneyselle karşılaştırma yapılamadı.

Farklı potansiyeller için farklı sıcaklıklarda (300 K, 1000 K, 1500 K ve 2500 K) elde edilen $g(r)$ eğrileri Şekil 5'te karşılaştırmalı olarak verilmektedir. 300 K'de elde edilen $g(r)$ eğrileri küçük farklılıklar dışında bütün potansiyeller için *fcc* kristal yapıya ait keskin pikler üretmektedir. Benzer şekilde 1000 K ve 1500 K'deki $g(r)$ eğrilerinin de *fcc* kristal yapıyı temsil eden pikler gösterdiği, fakat 300 K'deki $g(r)$ piklerine nazaran daha alçak pikler ürettiği görülmektedir. Burada farklı potansiyeller için $g(r)$ eğrilerinde görülen küçük farklılıklar, büyük oranda bu potansiyellerin saf Pt'yi geniş ve farklı bir sıcaklık aralığında (1670-2410 K) eritmesiyle alakalıdır. Sıcaklığın daha da artırılmasıyla birlikte, $g(r)$ eğrilerinin pik yükseklikleri azalmakta/yumuşamakta ve piklerin genliklerinde genişlemeler

olmaktadır. Bütün potansiyeller için erime noktalarının üzerinde olan 2500 K sıcaklıkta ise $g(r)$ eğrileri sistemin sıvı olduğunu temsil eden davranış sergilemiştir. Yani, $g(r)$ 'lerin belirgin bir ilk tepe, görünür bir ikinci tepe ve belli bir özelliğe sahip olmayan kuyruğa sahip olması, bunun yanı sıra $g(r)$ 'nin tepe noktalarının genişlemesi ve ikinci tepe noktasından daha büyük bir mesafede güçlü tepe noktalarının olmayışı, sistemin artık kristal uzun menzil düzenini kaybettiğini ve nihai olarak eridiğini gösterir.



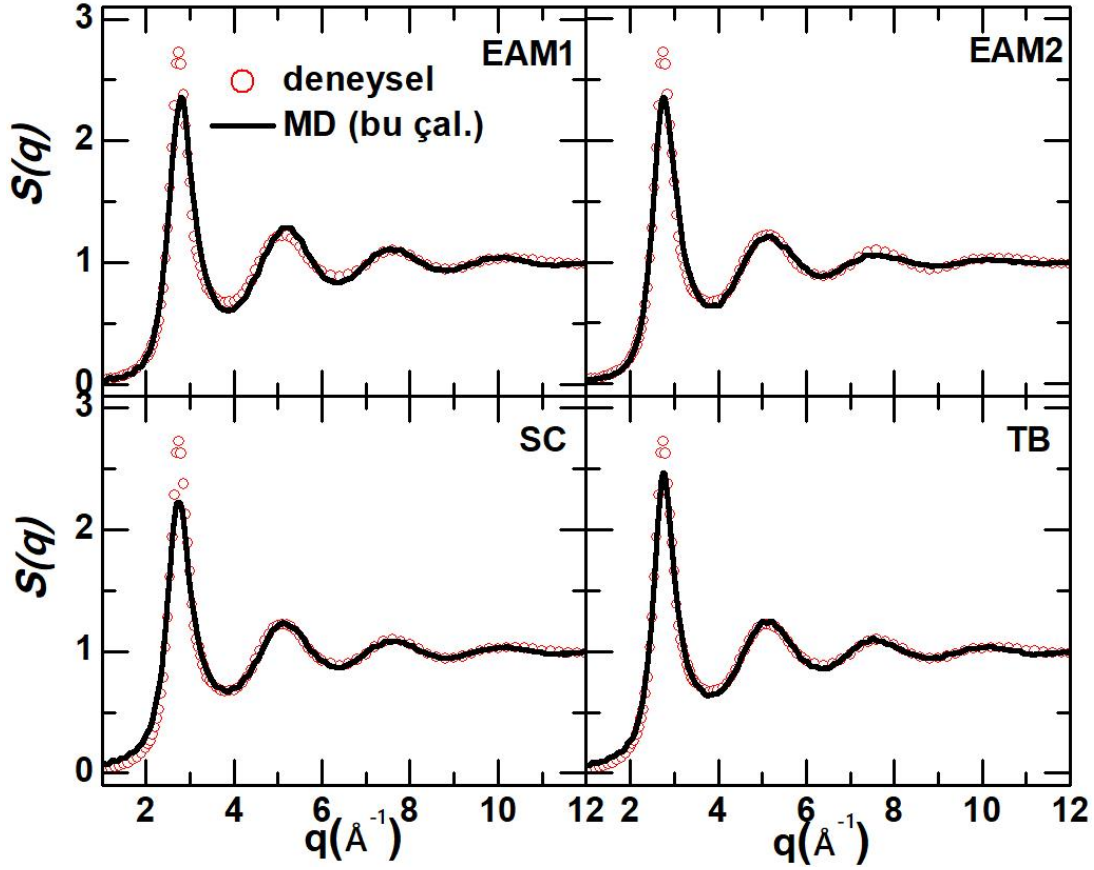
Şekil 5. Beş farklı potansiyel için 300 K, 1000 K, 1500 K ve 2500 K sıcaklıklarda elde edilen $g(r)$ eğrileri.

Isıtma ve soğutma süreçlerinde sistemdeki yapısal gelişimi gösteren diğer önemli bir yöntem ise sistemin yapı faktörüdür (Structure Factor (SF)). SF, sistemdeki atomların uzaysal dağılımlarını karakterize eder ve uzaysal yapının bir görünümünü sağlar [26]. Yapı faktörü $S(q)$, $g(r)$ 'nin Fourier dönüşümü olarak tanımlanır ve aşağıdaki formda verilir [42].

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} r^2 \frac{\sin qr}{qr} (g(r) - 1) dr. \quad (15)$$

Burada ρ , sistemin ortalama sayı yoğunluğudur.

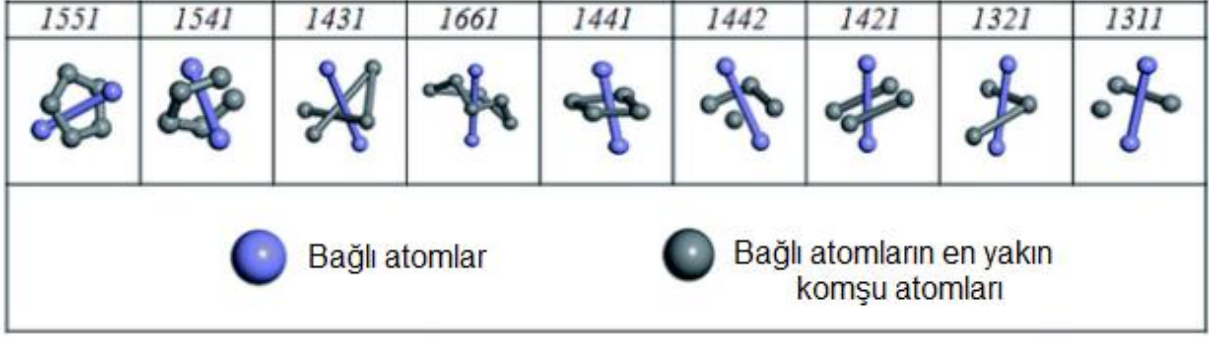
EAM1, EAM2, SC ve TB çok cisim potansiyelleri ile gerçekleştirilen MD benzetimleri sonucundan hesaplanan PDF'lerin Fourier dönüşümü yapılarak deneysel erime noktasının hemen üzerindeki sıcaklık için hesaplanan $S(q)$ eğrileri, deneysel verilerle [42] birlikte Şekil 6'da sunulmuştur. Bütün potansiyeller için hesaplanan $S(q)$ eğrileri sıvı sistemlere has tepe noktaları ve salımlar göstermektedir. Ayrıca, hesaplanan $S(q)$ eğrileri ile deneysel eğriler arasında oldukça iyi bir uyum gözlenmiştir. Bütün $S(q)$ 'lerin ilk tepe noktalarının yüksekliklerinin deneyselden daha düşük olmasına rağmen bu tepelerin konumları deneysel sonuçlarla uyumludur. Dahası ikinci ve diğer piklerin yükseklikleri, konumları ve genlikleri deneysel sonuçlarla tutarlıdır. Bu sonuçlar, çalışmada kullanılan potansiyellerin sistemin yapısal özelliklerini açıklamada başarılı sonuçlar üretebildiğini ve sistemdeki atomik etkileşimleri açıklamakta başarılı olduğunu göstermektedir.



Şekil 6. EAM1 (2060 K), EAM2 (2050 K), SC (2050 K) ve TB (2050 K) çok cisim potansiyelleri için hesaplanan ve deneysel (~2053 K [42]) sıvı $S(q)$ eğrileri. Bu sıcaklıkta Q-SC için sistem halen kristal formda olduğu için deneyselle karşılaştırma yapılamadı.

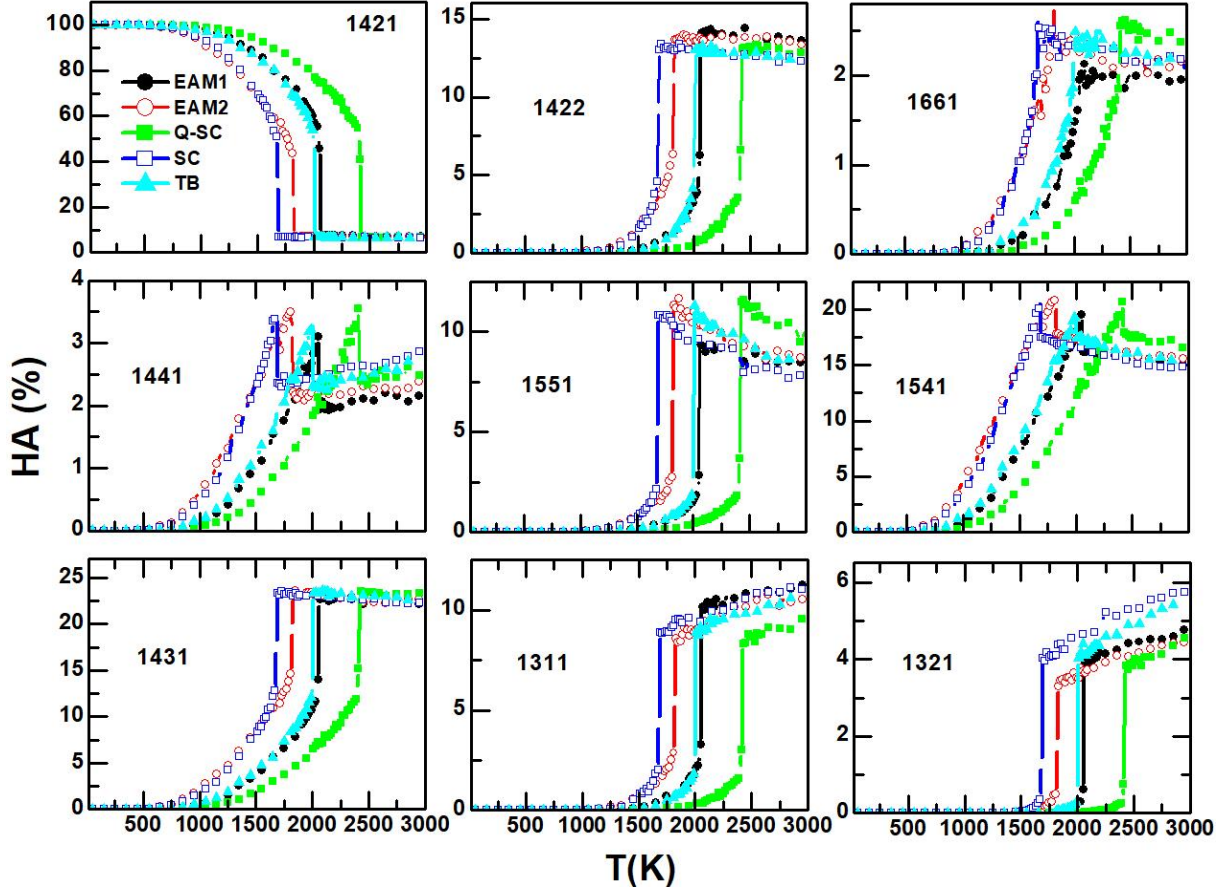
4.3. Çiftler Analiz (Honeycutt-Andersen (HA)) Metodu

Sistemin mikro yapısında neler olup bittiği hakkında daha ayrıntılı bilgi alabilmek için daha farklı analiz yöntemlerine ihtiyaç duyulur. Komşu analizleri, atom konumlarından faydalanarak sistemde oluşan tüm desenleri istatistikî açıdan ele alan metotlardandır. Honeycutt – Andersen tarafından önerilen çift analizi (HA) [43] bu metotların başında gelir. Bu yöntem, Honeycutt-Andersen (HA) tarafından tarif edildiği gibi katı, amorf ve sıvı sistemlerdeki atomik çiftlerin yerel çevresini tanımlamak için kullanılan oldukça faydalı ve açıklayıcı bir yöntemdir [5]. HA tekniğinde, çiftin yerel çevresini karakterize etmek için dört farklı tam sayıda oluşan indis dizisi, $ijkl$, kullanılır. İlk tam sayı i , verilen iki atomun bağlı olup olmadığını gösterir. Yani kök çiftleri bağlıysa ilk tamsayı 1 olur, aksi halde 2'dir. İkinci tam sayı j , kök çiftleriyle ortak olan yakın komşu atomların sayısıdır. Üçüncü tam sayı k , bu ortak noktalar arasındaki yakın komşu bağlarının sayısını verir. Dördüncü tam sayı l ise, ilk üç tam sayı (i, j, k) aynı olduğunda yerel yapıları ayırt etmek için kullanılan bir parametredir. HA tekniğine göre, 1431 ve 1541 bağlı çiftleri, kusurlu icosahedra (defect icosahedra) (*deficos*) ve kusurlu *fcc* yapısının karakteristiğidir [44], 1551 bağlı çifti ise ideal icosahedra (*icos*) düzeninin karakteristiğidir. 1421 ve 1422 bağlı çiftleri ise yüzey merkezli kübik (*fcc*) ve sıkı paketlenmiş altıgen (*hcp*) kristal yapıların karakteristiğidir. 1661 ve 1441 bağlı çiftleri cisim merkezli kübik (*bcc*) kristal yapısının karakteristiğidir. Son olarak, 1321 ve 1311 bağlı çiftler, 1551 paketleme formları oluştuğunda ve icosahedra atomik paketlemenin yan ürünü olarak görülebilen eşkenar-dörtgen (rhombhedra) çiftleri ile ilgili paketlerdir. HA yöntemiyle ilgili daha ayrıntılı bilgi Ref [5, 43, 45, 46]'dan alınabilir. Bahsi geçen bağlı çiftlerin şematik gösterimi Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7. Popüler bazı bağlı atom çiftlerinin şematik gösterimi [47].

Beş farklı potansiyel kullanılarak elde edilen verilerin HA yöntemi ile analizleri sonucunda, sistemde en yaygın halde bulunan 1421, 1422, 1661, 1441, 1551, 1541, 1431, 1311 ve 1321 bağlı çiftlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri Şekil 8’de sunulmuştur. Ayrıca bu şekil sistemin katı fazdan sıvı faza geçiş esnasındaki sıcaklığa bağlı mikro yapı değişikliklerini de temsil etmektedir. Şekil 8’de, düşük sıcaklıklarda 1421 bağlı çiftlerinin bulunma yüzdesi %100 olmuştur. 1421 bağlı çiftleri *fcc* yapıyı temsil ettiğinden, bu da sistemin *fcc* kristal yapıda olduğunu gösterir. Artan sıcaklıkla bu çiftlerin yüzdesi azalmakta olup her bir potansiyel için erime noktası civarında keskin bir düşüş görülmektedir ve neredeyse % 0 civarına düşmektedir. Keskin düşüşün gerçekleştiği sıcaklık sistemin katı fazdan sıvı faza geçişin gerçekleştiği erime noktasına karşılık gelir. 1421 bağlı çiftlerindeki azalmaya karşılık özellikle 1431 ve 1541 bağlı çiftlerinin yüzdesinde sistemin erime sıcaklığına kadar sürekli bir artış gözlenmektedir. Bu artış erime sıcaklığında 1541 bağlı çiftleri için tüm potansiyeller için ortalama % 20 civarında iken 1431 bağlı çiftleri için bu oran % 25 civarındadır. Diğer taraftan *bcc* kristal yapıyı temsil eden 1441 ve 1661 bağlı çiftlerinde, *hcp* yapıyı temsil eden 1422 bağlı çiftinde, icos tipi temsil eden 1551 bağlı çiftinde ve rhombohedra düzeni temsil eden 1311 bağlı çiftinde de 1431 ve 1541 bağlı çiftlerine göre daha az oranda fakat sürekli bir artış görülmektedir. Bu sonuçlar, ısıtma sürecinde mono atomik Pt sisteminin yapısında önemli değişimlerin olduğunu, diğer bir deyişle, sistemin doğal yapısını temsil eden 1421 bağlı çiftlerinin, artan sıcaklıkla birlikte özellikle *deficos* ve kusurlu *fcc* yapıları temsil eden 1431 ve 1541 bağlı çiftlerine ve diğer bağlı çiftlere dönüştüğünü gösterir. Sıvı sistemde bütün potansiyeller için 1321 ve 1311 bağlı çiftlerin sayısının artan sıcaklıkla birlikte yüzdeleri artarken, 1422 ve 1431 bağlı çiftleri neredeyse sıcaklığa karşı duyarsız kalmaktadır. 1661, 1441, 1551 ve 1541 bağlı çiftlerinin oranında erime sıcaklığı civarında önce keskin azalma görülürken, daha sonra, ya sabit kalmakta ya da çok az miktarda sıcaklığa bağlı değişim göstermektedir. Sonuç olarak, bu çalışmada seçilen EAM1, EAM2, Q-SC, SC ve TB çok cisim potansiyelleri, MD benzetim sonuçlarının HA yöntemiyle analizi açısından birbirlerine benzer davranış sergilemiştir. Genel hatlarıyla bütün potansiyellerin bazı farklılıkları olmasına rağmen sistemin mikro yapısının sıcaklığa bağlı değişimini başarılı bir şekilde açıklayabildikleri ve büyük oranda atomlar-arası etkileşimleri doğru bir şekilde tanımlayabildikleri sonucuna varılmıştır.



Şekil 8. Farklı potansiyellerin analizinden sistemde baskın olarak bulunan bazı kümelerin sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi.

4. Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada *fcc* yapıya sahip Pt elementinin ısıtma işlemi sırasında MD benzetim metodu yardımı ile yapısal gelişimi ve erime noktası gibi bazı fiziksel özellikleri üzerine potansiyel etkisini araştırmak için çok cisim potansiyel ailesinden olan EAM1, EAM2, Q-SC, SC ve TB potansiyelleri kullanılmıştır. Seçilen çok cisim potansiyellerinin mono atomik katı Pt sistemini farklı sıcaklıklarda erittiği görülmüştür. Bu potansiyeller arasında sistemin, özellikle EAM1 ve TB çok cisim potansiyelleri kullanılarak belirlenen, erime noktası deneysel değer ile iyi bir uyum göstermektedir. Diğer yandan tüm potansiyeller için örgü parametresi ve doğrusal genleşme katsayısı gibi fiziksel özellikler alan yazında sunulan deneysel sonuçlarla büyük ölçüde tutarlı görünmesine rağmen, bunların içinde EAM1, EAM2, Q-SC ve TB potansiyellerinin çok daha başarılı sonuçlar ürettiği görülmüştür. Sistemin sıcaklığa bağlı yapısal gelişimini araştırmak için PDF ve SF kullanılmıştır. EAM1, EAM2, SC ve TB çok cisim potansiyelleri kullanılarak ~2050 K civarında elde edilen PDF ve SF eğrileri deneysel $g(r)$ ve $S(q)$ eğrileri ile tutarlı sonuçlar üretmiştir. Katı sistemin sıcaklığa bağlı olarak mikro yapısındaki değişimleri incelemek için HA analiz yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar *fcc* kristal yapıyı temsil eden 1421 bağlı çiftlerinin artan sıcaklıkla azaldığını ve özellikle bu çiftlerin kusurlu icosahedra ve kusurlu *fcc* yapıyı temsil eden 1541 ve 1431 bağlı çiftlerine dönüştüğünü göstermiştir. Sonuç olarak, klasik MD benzetimlerinde atomlar-arası potansiyellerin seçiminin ele alınan sistemin hangi özelliklerinin hesaplanacağına ve bu özelliklerin hangi sıcaklık aralığında ele alınacağına kuvvetli derecede bağlı olduğu ve genel olarak bütün potansiyellerin Pt sisteminin yapısal özelliklerini açıklamada büyük ölçüde başarı sağlamış olsa da, bunların içinde EAM1 ve TB çok cisim potansiyellerinin bu çalışmada araştırılan fiziksel özellikleri hem yüksek hem de alçak sıcaklıklarda doğru bir şekilde açıklamada diğer potansiyellere göre daha başarılı olduğu görülmüştür.

Kaynaklar

- [1] Sheng H.W., Luo W.K., Alamgir F.M., Bai J.M., Ma E. 2006. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature*, 439 (7075): 419–425.
- [2] Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G. 2004. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers. *Physical Review B*, 69 (14): 144113.
- [3] Celik F.A. 2014. Molecular dynamics simulation of polyhedron analysis of Cu–Ag alloy under rapid quenching conditions. *Physics Letters A*, 378 (30–31): 2151–2156.
- [4] Domekeli U., Sengul S., Celtek M., Canan C. 2018. The melting mechanism in binary Pd_{0.25}Ni_{0.75} nanoparticles: molecular dynamics simulations. *Philosophical Magazine*, 98 (5): 371–387.
- [5] Sengul S., Celtek M., Domekeli U. 2017. Molecular dynamics simulations of glass formation and atomic structures in Zr₆₀Cu₂₀Fe₂₀ ternary bulk metallic alloy. *Vacuum*, 136: 20–27.
- [6] Zhang Y., Mattern N., Eckert J. 2011. Atomic structure and transport properties of Cu₅₀Zr₄₅Al₅ metallic liquids and glasses: Molecular dynamics simulations, *Journal of Applied Physics*, 110 (9): 093506.
- [7] Sengul S., Celtek M. 2018. Pressure Effects on the Structural Evolution of Monatomic Metallic Liquid Hafnium. *BEU Journal of Science*, 7 (1): 144–158.
- [8] Johnson M.L., Blodgett M.E.E., Lokshin K.A.A., Mauro N.A.A., Neufeind J., Pueblo C., Kelton K.F.F. 2016. Measurements of structural and chemical order in Zr₈₀Pt₂₀ and Zr₇₇Rh₂₃ liquids. *Physical Review B*, 93: 054203.
- [9] Oluwajobi A., Chen X. 2011. The effect of interatomic potentials on the molecular dynamics simulation of nanometric machining. *International Journal of Automation and Computing*, 8 (3): 326–332.
- [10] Allen M.P., Tildesley D.J. 1991. *Computer simulation of liquids*. Oxford,: Clarendon Press, NY, USA.
- [11] Frenkel D., Smit B. 2002. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications* (Academic P.). San Diego, second edition.
- [12] Brenner D.W. 2005. The Art and Science of an Analytic Potential, In *Computer Simulation of Materials at Atomic Level*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, pp. 23–40.
- [13] Jones J.E., Ingham A.E. 1925. On the calculation of certain crystal potential constants, and on the cubic crystal of least potential energy. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 107: 363.
- [14] Morse P.M. 1929. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Physical Review*, 34 (1): 57–64.
- [15] Daw M.S., Baskes M.I. 1984. Embedded atom method: derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metal, *Physical Review B*, 29 (12): 6443–6453.
- [16] Daw M.S., Baskes M.I. 1983. Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals. *Physical Review Letters*, 50 (17): 1285–1288.
- [17] Finnis M.W., Sinclair J.E. 1984. A simple empirical N -body potential for transition metals. *Philosophical Magazine A*, 50 (1): 45–55.
- [18] Sutton A.P., Chen J. 1990. Long-range Finnis–Sinclair potentials. *Philosophical Magazine Letters*, 61 (3): 139–146.
- [19] Ruffi-Tabar H., Sutton A.P. 1991. Long-range Finnis–Sinclair potentials for f.c.c. metallic alloys. *Philosophical Magazine Letters*, 63 (4): 217–224.
- [20] Jacobsen K.W., Norskov J.K., Puska M.J. 1987. Interatomic interactions in the effective-medium theory. *Physical Review B*, 35 (14): 7423–7442.
- [21] Cleri F., Rosato V. 1993. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*, 48 (1): 22–33.
- [22] Rosato V., Guillope M., Legrand B. 1989. Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model. *Philosophical Magazine A*, 59 (2): 321–336.
- [23] Sheng H.W., Kramer M.J., Cadien A., Fujita T., Chen M.W. 2011. Highly optimized embedded-atom-method potentials for fourteen FCC metals. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 83 (13): 1–20.
- [24] Erkoç Ş. 1997. Empirical many-body potential energy functions used in computer simulations

- of condensed matter properties. *Physics Reports*, 278 (2): 79–105.
- [25] Dömekeli Ü. 2011. Nanomateryallerin erime sürecindeki fiziksel özelliklerinin moleküler dinamik simülasyonu ile incelenmesi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, 243s, Edirne.
- [26] Celtek M., Sengul S. 2019. Effects of the cooling rate on the atomic structure and the glass formation process of Co₉₀Zr₁₀ metallic glass investigated by molecular dynamics simulations. *Turkish Journal of Physics*, 43: 11-25.
- [27] Cagin T., Qi Y., Li H., Kimura Y., Ikeda H., Johnson W.L., Goddard W.A. 1999. The Quantum Sutton-Chen Many-Body Potential for Properties of fcc Metals. *MRS Symp. Ser.*, 554: 43.
- [28] Qi Y., Cagin T., Kimura Y., Goddard III W.A. 1991. Molecular-dynamics simulations of glass formation and crystallization in binary liquid metals: Cu-Ag and Cu-Ni. *Phys. Rev. B*, 59 (5): 3527–3533.
- [29] Kazanc S. 2006. Molecular dynamics study of pressure effect on glass formation and the crystallization in liquid CuNi alloy, *Computational Materials Science*, 38 (2): 405–409.
- [30] Kart H.H., Tomak M., Uludoğan M., Çağın, T. 2005. Thermodynamical and mechanical properties of Pd–Ag alloys. *Computational Materials Science*, 32 (1): 107–117.
- [31] Celik F.A. 2013. Cooling rate dependence of the icosahedral order of amorphous CuNi alloy: A molecular dynamics simulation. *Vacuum*, 97: 30–35.
- [32] Celtek M., Sengul S., Domekeli U., Canan C. 2016. Molecular dynamics study of structure and glass forming ability of Zr₇₀Pd₃₀ alloy. *European Physical Journal B*, 89 (3): 65.
- [33] Celtek M., Sengul S., Domekeli U. 2017. Glass formation and structural properties of Zr₅₀Cu_{50-x}Al_x bulk metallic glasses investigated by molecular dynamics simulations. *Intermetallics*, 84: 62–73.
- [34] Celtek M. 2011. Çok bileşenli Cu ve Zr bazlı bulk metalik camı alaşımlarının fiziksel özelliklerinin MD simülasyon metodu ile incelenmesi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, 229s, Edirne.
- [35] Celtek M., Sengul S. 2018. The characterisation of atomic structure and glass-forming ability of the Zr–Cu–Co metallic glasses studied by molecular dynamics simulations. *Philosophical Magazine*, 98 (9): 783-802.
- [36] Kittel C. 1986. *Introduction to Solid State Physics*, New York: John Wiley Sons Inc, USA.
- [37] Smith W., Forester T.R. 1996. DL_POLY_2.0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package. *Journal of Molecular Graphics*, 14 (3): 136–141.
- [38] Nosé S. 1984. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81 (1): 511–519.
- [39] Arblaster J.W. 1997. Crystallographic Properties of Platinum. *Platinum Metals Rev.*, 41 (1): 12–21.
- [40] Kirby R.K. 1991. Platinum-A Thermal Expansion Reference Material. *International Journal of Thermophysics*, 12 (4): 679–685.
- [41] Cohen E.R., Cohen R.E., Lide D., Trigg G. 2003. *Physicist's Desk Reference*, Springer.
- [42] Waseda Y. 1981. *The Structure of Non-Crystalline Materials-Liquids and Amorphous Solids*. New York: London: McGraw-Hill, USA.
- [43] Honeycutt J.D., Andersen H.C. 1987. Molecular Dynamics Study of Melting and Freezing of Small Lennard- Jones Clusters. *Journal of Physical Chemistry*, 91 (24): 4950–4963.
- [44] Li G.X., Liang Y.F., Zhu Z.G., Liu C.S. 2003. Microstructural analysis of the radial distribution function for liquid and amorphous Al. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15 (14): 2259–2267.
- [45] Çelik F.A., Kazanç S. 2010. CuNi Alaşımının Amorf Fazdan Kristal Faza Dönüşüm Sürecinde Mikro-Topak Özelliklerinin Moleküler Dinamik Yöntem ile İncelenmesi. *Fırat Üniv. Fen Bilimleri Dergisi*, 22 (2): 79–84.
- [46] Çelik F.A. 2010. Geçiş Metali Alaşımlarında Amorf Yapıdan Kristal Yapıya Dönüşümün Moleküler Dinamik Yöntemi ile İncelenmesi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, 177s, Elazığ.
- [47] Chen H.-L., Su C.-H., Ju S.-P., Liu S.-H., Chen H.-T. 2015. Local structural evolution of Fe 54 C 18 Cr 16 Mo 12 bulk metallic glass during tensile deformation and a temperature elevation process: a molecular dynamics study. *RSC Advances*, 5 (126): 103925–103935.

Araştırma Makalesi / Research Article

Ag Katkılı NaPO₃ Camları: Sentez ve Karakterizasyon

Tankut ATEŞ^{1*}, Serhat KESER², Ömer KAYGILI¹

¹Fırat Üniversitesi, Fizik Bölümü, Elazığ

²Fırat Üniversitesi, Kimya Bölümü, Elazığ

(ORCID: 0000-0002-4519-2953)(ORCID: 0000-0002-9678-1053)(ORCID: 0000-0002-2321-1455)

Öz

Bu çalışmada, Ag katkısının NaPO₃ camlarının yapısal özellikleri ve morfolojisi üzerine etkileri araştırıldı. Bu amaçla farklı oranlarda Ag içeren NaPO₃ camları 850 °C'de üretildi. Hazırlanan numunelerin karakterizasyonu X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen tüm numuneler için gözlemlenen tek faz, ortorombik kristal yapıdaki NaPO₃'tür. Ag katkısıyla ikincil bir fazın oluşumu gözlenmedi. Ag katkılanmasının, sodyum fosfat camlarının kristal büyüklüğü, kristalleşme miktarı ve örgü parametrelerinde belirgin değişimler meydana getirdiği görüldü. FTIR spektrumlarında fosfat grubuna ait bantlar tespit edildi. Morfolojinin Ag katkısından etkilendiği gözlemlendi.

Anahtar kelimeler: X-ışını kırınımı (XRD), Morfoloji, Ag katkılama.

Ag-doped NaPO₃ Glasses: Synthesis and Characterization

Abstract

In this study, the effects of Ag-doping on the structural properties and morphology of NaPO₃ glasses were investigated. For this purpose, Ag-containing NaPO₃ glasses were produced at 850 °C. The characterization of the as-prepared samples was performed using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) techniques. The as-observed single phase for all the as-obtained samples is the NaPO₃ having the orthorhombic crystal structure. The formation of the secondary phase was not observed. It was seen that the Ag-doping caused significant changes in the crystallite size, amount of crystallinity and lattice parameters. The bands related to the phosphate group were detected in the FTIR spectra. It was observed that the morphology was affected by Ag-doping.

Keywords: X-ray diffraction (XRD), Morphology, Ag-doping.

1. Giriş

Camlar, tek bileşenli, iki bileşenli ve çok bileşenli olmak üzere, bileşim ve özelliklerine göre üç grupta incelenirler. En önemli camlar ise bor-silikat, soda-kireç-silikat, alümina-silikat, kurşun-silikat ve fosfat camları olarak kabul edilmektedir [1,2].

Fosfat camların yapılarında, yüksek oranda alümina veya düşük oranda alkali olduğu zaman yapıları, silikat camlarına benzemektedir. 4 valanslı Si iyonları ve 5 valanslı P iyonlarının boyutları birbirine yakındır. P⁺⁵ iyonunun fazla yükü, 2 valanslı Mg, Ca veya 3 valanslı Al gibi iyonlarla nötralize edilmektedir. Saf fosfat camları, 5 valanslı P iyonunun yapıya köprü yapmayan oksijen sokması nedeniyle zayıf bir yapıya ve düşük erime sıcaklığına sahiptir. Farklı katkılarla erime sıcaklığı yükseltilebilir [1,2].

Son yıllarda fosfat camları, özel teknolojik uygulamalarda sahip olduğu uygun fizikokimyasal özelliklerinden dolayı çok çeşitli alanlarda büyük ilgi duyulan malzemelerdir. Fosfat camlar, silikat veya

*Sorumlu yazar: tankut_ates@hotmail.com

Geliş Tarihi: 15.11.2018, Kabul Tarihi: 12.03.2019

borat camlarla karşılaştırıldığında, yüksek termal genleşme katsayısı, düşük yumuşama sıcaklığı ve düşük hazırlama sıcaklığı gibi avantajlı özelliklere sahiptir[3]. Bu özellikler nedeniyle, belirli yüksek seviyeli radyoaktif nükleer atıklar, lazer camları, enerji transfer materyalleri, ultra hızlı şarj ve deşarj için batarya malzemeleri, amplifikatörler, güneş pilleri, elektronikte sızdırmazlık için camlar, biyomalzemeler, manyetooptik cihazlar, vb. için potansiyel ana malzemeler olabilirler [3-5].

Fosfat camları son yıllarda klasik silikat camlardan daha düşük camı geçiş sıcaklıkları (T_g) ile geliştirilmiştir. Bu termal özellik, sızdırmazlık, nükleer atık depolama ve biyomedikal implantlar gibi mühendislik uygulamalarında büyük potansiyel sunmaktadır [5]. Son yıllarda, insan sağlığına ve çevreye zararlı olan fakat ticari uygulamalarda kullanılan kurşun esaslı sızdırmazlık camına alternatif olarak, düşük cam geçiş sıcaklığı ve dilatometrik yumuşatma sıcaklığı, geniş çapta ayarlanabilir termal genleşme katsayıları, sızdırmazlık sıcaklıklarında düşük viskozite ve iyi hareketlilik gibi, sızdırmazlık malzemesi olarak birçok cazip avantajlara sahip olan fosfat camlarla ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Gelişmiş sızdırmazlık malzemeleri, özellikle güneş pilleri, mikro motor sistemleri, vakum mühendisliği ve benzerlerinde daha fazla dikkat çekmiştir [6].

Oksit esaslı camlar arasında fosfat cam, fiziksel özellikleri nedeniyle yüksek şeffaflık, düşük erime noktası, düşük viskozite, yüksek ultraviyole iletimi ve lantanit iyonları için yüksek çözünürlük gibi benzersiz özelliklere sahiptir [7]. Düşük cam erime sıcaklığı ve optik fiber geliştirme uyumluluğu, fosfat camları fotonik uygulamalar için uygun adaylar haline getirmektedir. Günümüzde, yüksek oranda nadir toprak elementi katkılı yeni camlar, çip üzerinde yoğun optik iletişim, aktif sensörler ve görünür lazerler gibi çeşitli fotonik uygulamalar için uyarlanmıştır. Nd^{+3} katkılı fosfat camları bugün üretilen en yaygın ve en büyük lazer camıdır [8]. İnorganik fosfat camı, mükemmel mekanik özellikleri, optik berraklığı ve biyoyumlu olması nedeniyle optik ve biyomedikal uygulamalarda kullanılır [9].

Bununla birlikte, zayıf kimyasal kararlılık ve fosfat camlarının korozyonu, sanayileşme sürecini sınırlandırmıştır. Fosfat camların kimyasal kararlılığı, geçiş metali oksitlerinin eklenmesiyle artırılabilir. Geçiş metali oksitlerinin fosfat camlara girmesi yapısal değişikliklere neden olur ve cam ağlarındaki P-O-P bağlarının M-O-P bağlarıyla değiştirilmesinin kimyasal kararlılığı önemli ölçüde artırdığı bulunmuştur [3,8]. Literatürde yapılan çalışmalarda, Reis ve diğerleri [10] Fe^{+3} ve Al^{+3} gibi yüksek değerli katyonların eklenmesi ile, Sirotkin ve diğerleri [11] sülfosfat (SP) camı oluşturmak üzere sülfat eklenerek, Iturraran ve diğerleri [5] ise kalay fosfat oksifloridler ile, kimyasal kararlılığın iyileştirilebileceği belirtilmiştir. Metcalfe ve diğerleri [12], üçlü $CaO-Fe_2O_3-P_2O_5$ camlarının bileşimlerinin korozyon direnci üzerinde olumlu özelliklere sahip olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Bu çalışmada, farklı oranlarda Ag katkılanmış $NaPO_3$ camları üretilmiş olup, katkı miktarının yapısal özellikler ve morfoloji üzerine etkileri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

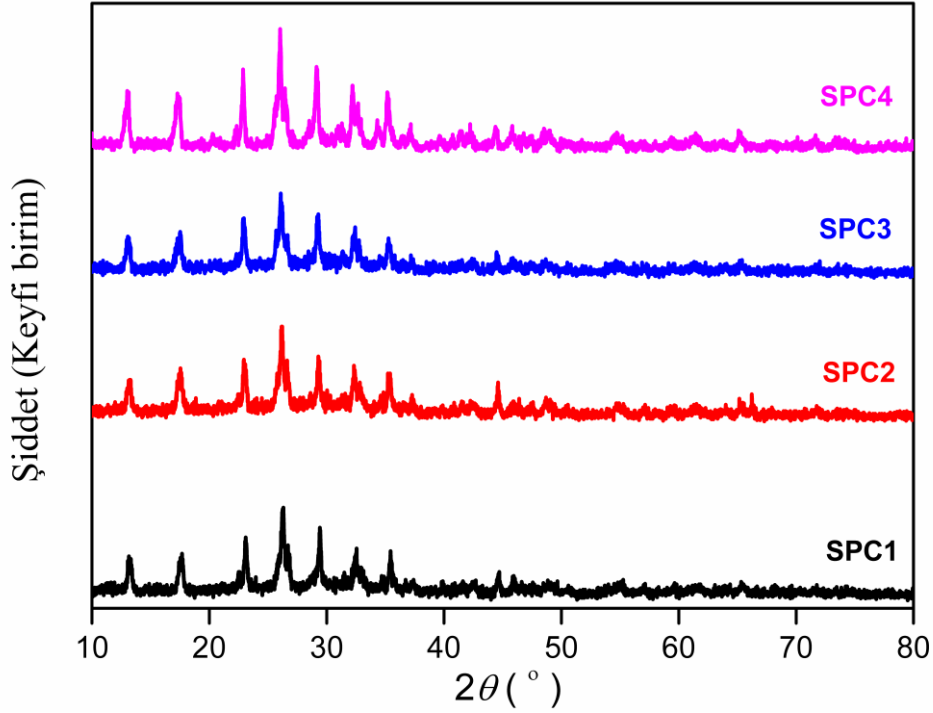
Sodyum fosfat monobazik dihidrat (NaH_2PO_4) ve gümüş nitrat ($AgNO_3$) numunelerin sentezinde kullanılan kimyasallar olup, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan Sigma-Aldrich firmasından alındıkları halleriyle kullanılmışlardır. Ag katkısının miktarı 0, 0,4, 0,8 ve 1,2 (at.%) olacak şekilde uygun miktarda alınan NaH_2PO_4 ve $AgNO_3$ saf su yardımı ile çözündürülmek suretiyle 200 mL'lik çözeltiler elde edildi (katkısız numune için aynı hacimdeki NaH_2PO_4 çözeltisi hazırlandı). Elde edilen çözeltiler, ısıtıcı bir manyetik karıştırıcı yardımıyla 250 °C sıcaklıkta 14 saat karıştırıldı ve sonrasında kül fırını içerisinde 850 °C'de 2 saat ısıtım tabi tutulmak suretiyle sodyum fosfat camları (SPC) üretildi. Üretilen numunelere sırasıyla SPC1, SPC2, SPC3 ve SPC4 kodları verildi.

Numunelerin X-ışını kırınımı (XRD) analizleri Bruker D8 Advance cihazı ile alındı. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrumları ise Perkin Elmer Spectrum One spektrofotometresi ile kaydedildi. Morfolojik incelemeler, Oxford Inca Energy 350 model enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analizörüne sahip JEOL JSM 7001F taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirildi (çalışma voltajı 25 kV ve büyütme oranı 5000×).

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları

Saf ve Ag-katkılı olarak elde edilen sodyum fosfat camlarının X-ışını kırınımı (XRD) desenleri Şekil 1’de gösterilmiştir. Tüm numuneler için gözlemlenen piklerin tamamı ortorombik kristal yapıdaki NaPO_3 (JCPDS PDF No: 11-0648) fazına aittir. Ag katkısıyla herhangi bir yeni fazın oluşumuna rastlanmamıştır, fakat pik konumlarında ufak çaplı kaymalar ve pik şiddetlerinde gözle görülür biçimde değişimler olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 1. Üretilen sodyum fosfat camlarının XRD desenleri

Şekil 1’deki XRD sonuçlarından yararlanarak, her bir numune için ortorombik yapıya ait örgü parametreleri (a , b ve c), birim hücre hacmi (V) sırasıyla aşağıda verilen bağıntılar yardımıyla hesaplandı [13].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

$$V = abc \quad (2)$$

Burada h , k ve l üçlüsü Miller indisleri olarak bilinir. d komşu iki düzlem arasındaki mesafedir. Üretilen numunelerin kristal büyüklükleri (D), aşağıda verilen Scherrer denklemi vasıtasıyla hesaplandı [13].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Denklem (3)’de, λ dalga boyu, β yarı maksimumdaki tam pik genişliği ve θ Bragg açısıdır. Numunelerin kristalleşme yüzdeleri ($X_c\%$) ise aşağıdaki bağıntı kullanılarak bulunmuştur [14].

$$X_C \% = \frac{\sum A_C}{\sum A_C + \sum A_A} \times 100 \quad (4)$$

Denklem (4)'teki $\sum A_C$ ve $\sum A_A$ terimleri sırasıyla, XRD deseninde gözlemlenen kristal ve amorf yapılara ait pikler altında kalan toplam alanlardır. Söz konusu bu dört denklem yardımıyla hesaplanan yukarıda bahsi geçen tüm parametrelere ait sonuçlar Tablo 1'de sunulmuştur.

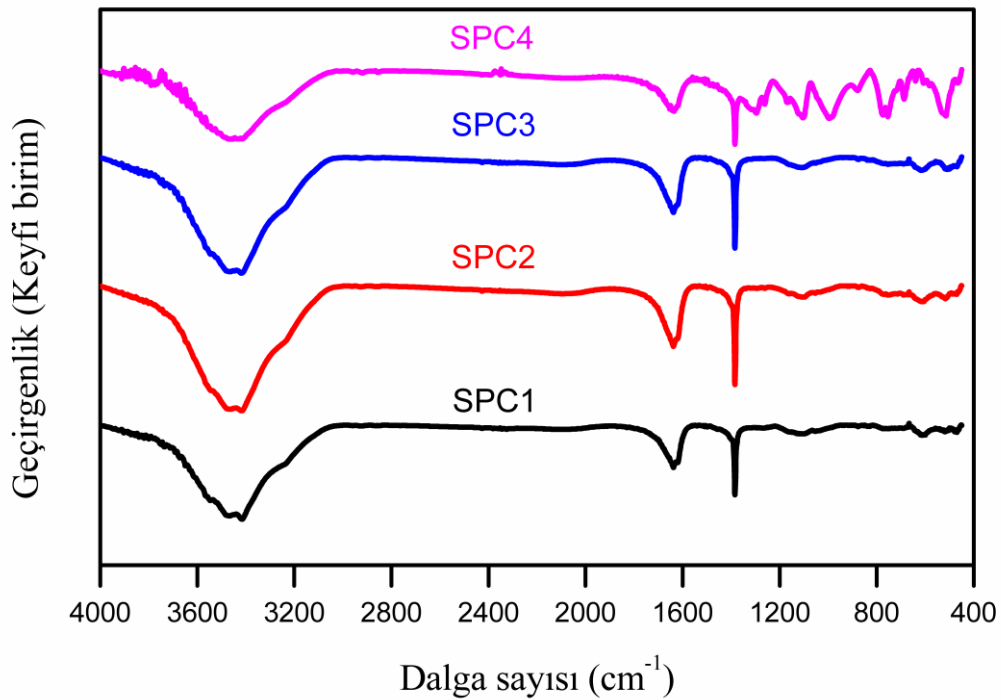
Tablo 1. Üretilen her bir numuneye ait kristal yapı parametrelerinin hesaplanan değerleri

Numune	X_C (%)	D (nm)	a (nm)	b (nm)	c (nm)	V (nm ³)
SPC1	87,0	17,89	0,7880	1,3212	0,7708	0,8025
SPC2	85,2	15,30	0,7899	1,3252	0,7723	0,8084
SPC3	86,8	17,39	0,7913	1,3297	0,7718	0,8121
SPC4	86,6	19,01	0,7909	1,3342	0,7768	0,8197

Tablo 1'deki sonuçlar incelenecek olunursa şu sonuçlara varılabilir: Referans numuneye kıyasla tüm Ag katkılı numunelere ait kristalleşme yüzdesi değerleri biraz daha düşüktür. Dolayısıyla Ag ilavesi, kristalleşmeyi etkiler. Kristal büyüklüklerinde Ag ilavesi ile değişimler olduğu göze çarpmaktadır. Örgü parametrelerinde de bazı değişimler meydana gelmektedir. Bunlara ilave olarak, b örgü parametresi ve V birim hücre hacmi değerlerinde artan Ag miktarıyla orantılı, kademeli bir artış tespit edilmiştir.

3.2. FTIR analiz sonuçları

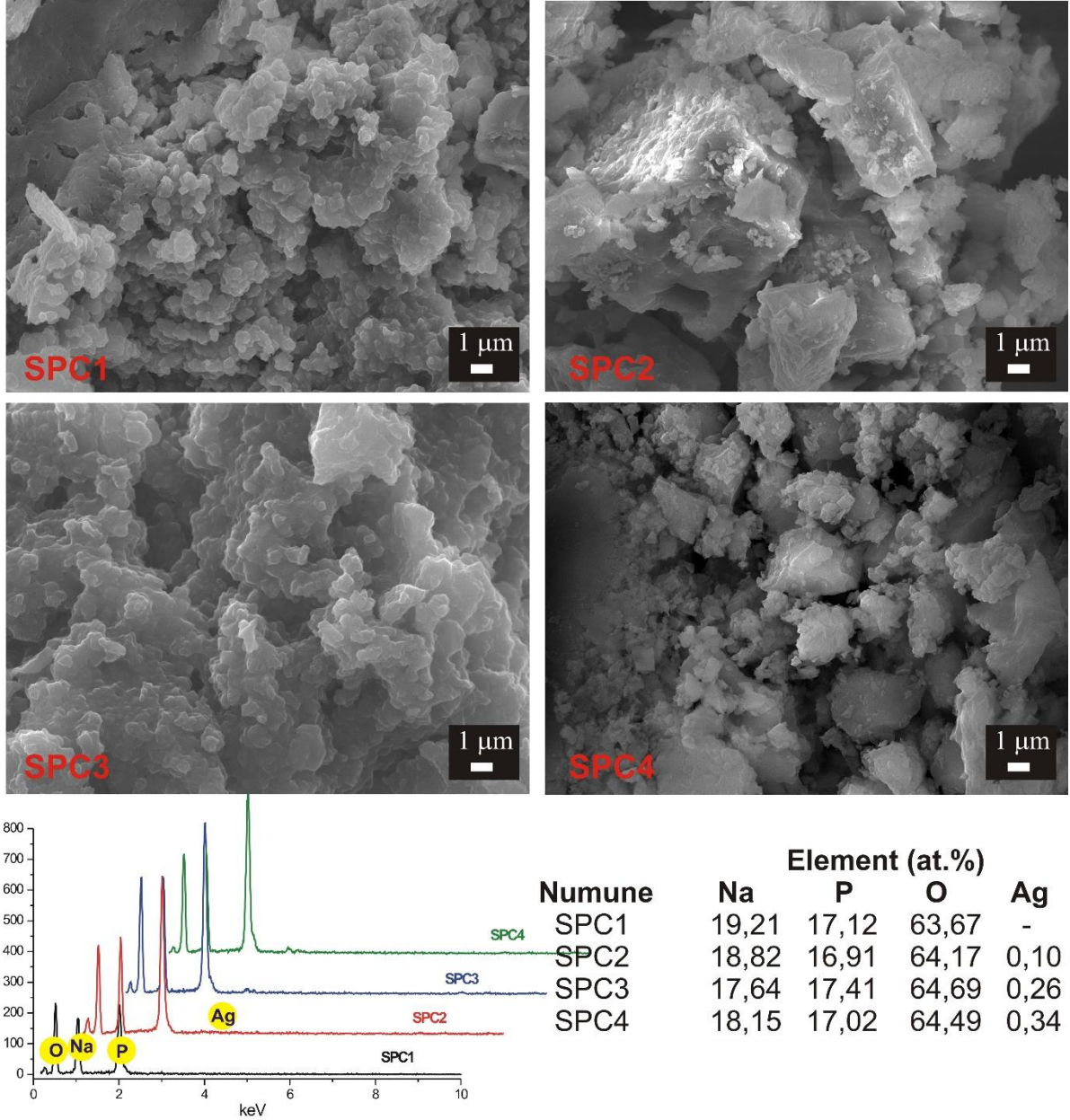
Şekil 2'de verilen FTIR spektrumlarında gözlemlenen bantlar ve bunların işaret ettiği fonksiyonel gruplar şunlardır: 3460 ve 1640 cm^{-1} 'de tespit edilen bantlar, adsorbe edilen su ile ilişkilendirilir [15]. 1384, 1109, 609 ve 523 cm^{-1} 'de gözlemlenen bantlar ise fosfat grubuna ait titreşim modları ile bağlantılıdır. Yine fosfat grubunun titreşim modları ile ilgili diğer bantlar yalnızca SPC4 numunesi için gözlenmiş olup, bu bantların yerleri 769, 997 ve 1294 cm^{-1} olarak tespit edilmiştir [16-19]. FTIR sonuçları, tüm üretilen numuneler için fosfat yapısının oluşumunu destekler niteliktedir.



Şekil 2. Numunelerin FTIR spektrumları

3.3. Morfolojik incelemeler

Şekil 3'te verilen SEM görüntüleri ve görüntü alınan bu bölgelere ait EDX analiz sonuçları bir bütün halinde incelendiğinde şunları söyleyebiliriz: Tüm numuneler üst üste istiflenmiş genel itibarıyla nano boyutlardaki ince tanecikli yapıya sahiptirler. SEM fotoğraflarında gözlemlenen değişimler, Ag katkı miktarının sodyum fosfat camlarının morfolojisi üzerine etkili olduğunun bir göstergesi kabul edilebilir. EDX analiz sonuçlarında Ag'nin yapı içerisinde nüfuz ettiği fakat bu miktarın beklenenden düşük olduğu tespit edilmiştir. Yine EDX sonuçları, numuneler içerisinde herhangi bir safsızlık teşkil edecek elemente rastlanmadığını doğrular niteliktedir.



Şekil 3. Numunelerin SEM resimleri ve EDX sonuçları

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, sodyum fosfat camları saf ve Ag katkılı olarak üretilmiştir. Yapılan katkılamaların yapısal ve morfolojik özellikler üzerine etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak şunlar gözlenmiştir: XRD sonuçları incelendiğinde, üretilen istisnasız tüm numunelerin NaPO_3 faz yapısına sahip olduğu ve bu faz yapısının mevcut Ag katkılamalarının tamamında korunduğu görüldü. Ag katkısı kristalleşmede az miktarda bir azalmaya neden olmuştur. Kristal örgü parametrelerinde değişimler meydana gelmiştir. Özellikle *b* örgü parametresinde kademeli bir artış gözlemlendi. Birim hücre hacminde de Ag katkısıyla orantılı bir artış gözlemlendi. FTIR analiz sonuçlarında fosfat grubuna ait bantlar tespit edildi. SEM incelemeleri, Ag ilavesiyle morfolojide bazı değişimler olduğunu ve üretilen numunelerin nano parçacıklardan müteşekkil olduklarını göstermektedir. EDX sonuçları numunelerin %100 saf olduklarını destekler nitelikte olup, sodyum fosfat yapı içerisine Ag'nin nüfuz ettiğini doğrulamaktadır. Yapılan analizler ve elde edilen sonuçlar bir bütün halinde değerlendirilirse, Ag katkısı ile sodyum fosfat camlarının yapısal ve morfolojik özelliklerinin değiştirilebileceği dolayısıyla kontrol edilebileceği sonucuna ulaşılabılır.

Kaynaklar

- [1] Orbay B. 2007. Potasyum Mikası Ve Kordierit İçeren İşlenebilir Cam Seramiklere Çekirdeklenme Katalisti (TiO_2) İlavesinin Kristalizasyon Davranışı ve Elektriksel Özellikler Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 66s.
- [2] Çekli C. 2005. Sodyum-Potasyum Mikası ve Florapatit İçeren İşlenebilir Cam Seramiklerin Kristalizasyon Davranışları, İşlenebilirlik Özellikleri ve Biyoaktivite Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 84s.
- [3] Choudhary B.P., Singh N.B. 2016. Properties of silver phosphate glass in the presence of nanosize cobalt and nickel oxides. Journal of Non-Crystalline Solids, 440: 59-69.
- [4] Liang X., Li H., Wang C., Yu H., Li Z., Yang S. 2014. Physical and structural properties of calcium iron phosphate glass doped with rare earth. Journal of Non-Crystalline Solids, 402: 135-140.
- [5] Iturraran N., Huraux K., Bao Y., Gawne D.T., Guilment J. 2018. Effect of melting parameters during synthesis on the structure and properties of tin fluoride phosphate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 489: 64-70
- [6] Jiang X., Li Z., Zhuang H., Tang D., Chen K., Zhang T. 2018. Stable phosphate-based glass for low-temperature sealing applications: Effect of Si_3N_4 dopant. Ceramics International, 44: 20227-20231.
- [7] Chanthima N., Tariwong Y., Djamal M., Kaewkhao J., Sangwanatee N. 2018. Physical, optical and luminescence properties of Sm^{3+} doped lithium aluminium phosphate glass system. Materials Today: Proceedings, 5: 15066-15071.
- [8] Novais A.L.F., Dantas N.O., Guedes I., Vermelho M.V.D. 2015. Spectroscopic properties of highly Nd-doped lead phosphate glass, Journal of Alloys and Compounds, 648: 338-345.
- [9] Kim K., Rahimi S.K., Alam T.M., Sorte E.G., Otaigbe J.U. 2018, Unexpected effects of inorganic phosphate glass on crystallization and thermo-rheological behavior of polyethylene terephthalate. Polymer, 154: 135-147.
- [10] Reis S.T., Karabulut M., Day D.E. 2001. Chemical durability and structure of zinc-iron phosphate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 292: 150-157.
- [11] Sirotkin S., Meszaros R., Wondraczek L. 2012, Chemical stability of $\text{ZnO-Na}_2\text{O-SO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses. International Journal of Applied Glass Science, 3: 44-52. [12]
- [12] Metcalfe B.L., Fong S.K., Donald I.W. 2005, Preparation, thermal characterisation and chemical durability of calcium iron phosphate glasses. Glass Technology, 46: 130-133.
- [13] Cullity B.D. 1978. Elements of X-ray Diffraction (2nd edition), Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts.
- [14] Kaygılı O., 2014, Synthesis and characterization of $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ glass-ceramic. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 117: 223-227.

- [15] Abdelghanyi A.M., El-Damrawi, G., Oraby, A.H., Madshal, M.A. 2018. Optical and FTIR structural studies on CoO-doped strontium phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 499: 153-158.
- [16] Jha P.K., Pandey O.P., Singh K. 2016. Non-isothermal crystallization kinetics of K₂O modified sodium-phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 440: 76-84.
- [17] Basak A., Ramrakhiani L., Ghosh S., Sen R., Mandal A.K. 2018. Preparation of chromium doped phosphate glass adopting microwave irradiation and comparative analysis of properties with conventional glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 500: 11-17.
- [18] Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Kadyko M.I., Nikonov B.S. 2018, Sodium aluminum-iron phosphate glass-ceramics for immobilization of lanthanide oxide wastes from pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 500: 153-165.
- [19] Liu J., Zhu Y., Wang F., Liao Q., Zhu H., Deng, Y. Zhu, Y. 2018. Properties and structural features of iron sodium phosphate glasses containing neodymium oxide. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 500: 92-97.

Araştırma Makalesi / Research Article

Bazı önemli tıbbi bitkilerin antioksidan ve antikanser etkilerinin araştırılması

Rabia TOP¹, Yavuz ERDEN^{1*}, Suat TEKİN²

¹Bartın Üniversitesi Fen Fakültesi Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Bartın

²İnönü Üniversitesi Tıp Fakültesi Fizyoloji Anabilim Dalı, Malatya

(ORCID: 0000-0002-3306-1163) (ORCID: 0000-0002-2807-6096) (ORCID: 0000-0002-2757-1802)

Öz

Tıbbi açıdan önemli bitkiler binlerce yıldır birçok hastalığın tedavisi amacıyla kullanılmaktadır. Buna ek olarak modern eczacılıkta birçok bitki bileşiği ilaç ham maddesi veya yeni ilaçların yapımında önemli bir yere sahiptir. Bu çalışmada tıbbi öneme sahip kudret narı (*Momordica charantia*), pepino (*Solanum muricatum*) ve altın çilek (*Physalis peruviana*) bitkilerinin meyvelerinden elde edilen özütlerin biyolojik etkinliklerinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Bitkilerin meyve özütleri %80'lik etanolde hazırlandıktan sonra toplam polifenol içeriği Folin-Ciocalteu reaktifi kullanılarak spektrofotometrik olarak ölçüldü. Bitki örneklerinin serbest radikal giderme etkisi DPPH serbest radikali kullanılarak belirlendi. Özütlerin insan over ve meme kanseri hücre hatları (sırasıyla A-2780 ve MCF-7) üzerine sitotoksik etkileri MTT yöntemi kullanılarak belirlendi. Bitki örneklerindeki toplam polifenolik düzeyin en düşük 138,14±12,15 ve en yüksek 415,71±36,89 µg/gr gallik asit düzeyinde olduğu belirlendi. Bütün özütlerin düşük seviyede antioksidan etki sergilediği saptandı. Son olarak over ve meme kanseri hücre serilerine uygulanan özütlerin güçlü sitotoksik etki gösterdiği belirlendi (p<0.05). Sonuçta her üç bitki örneğinin de antioksidan etkilerinden ziyade yüksek antikanser etkiye sahip olduğunu bizlere göstermektedir. Her üç örneğinde söz konusu kanser türleri üzerine etkilerini aydınlatmak için ileriki çalışmalara ihtiyaç vardır.

Anahtar kelimeler: Antioksidan, *Momordica charantia*, *Physalis peruviana*, Sitotoksosite, *Solanum muricatum*.

The investigation of antioxidant and anticancer effects of some importance medical plants

Abstract

For thousands of years, plants have been used for the treatment of many diseases. In addition, in modern pharmacy many plant compounds have an important place in the production of pharmaceutical raw materials or new medicines. The aim of this study was to determine the biological activity of extracts obtained from the fruits of the medical important bitter melon (*Momordica charantia*), pepino (*Solanum muricatum*) and goldenberry (*Physalis peruviana*). The total polyphenol content of the samples was measured spectrophotometrically using Folin-Ciocalteu reactivity. The DPPH free radical scavenging effect of plant samples was determined and antioxidant capacities were determined. In addition, the cytotoxic effects of the samples on human over and breast cancer cell lines (A-2780 and MCF-7, respectively) were determined using MTT method. As a result of the study, it was determined that the highest total polyphenol content was in the case of potency and the lowest content was in the case of pepino. All three plant samples revealed the effect of free radical elimination of DPPH dependent predation. Finally, it was determined that all three plant samples showed high cytotoxic effect on both human over and breast cancer cell lines (p<0.05). Results show us that in all three plant samples it has a significantly higher anticancer effect than antioxidant effect. With the extensive studies to be carried out after that, the mechanism of the effect can be enlightened and contribute to new treatment approaches.

Keywords: Antioxidant, Cytotoxicity, *Momordica charantia*, *Physalis peruviana*, *Solanum muricatum*.

*Sorumlu yazar: yerden@bartin.edu.tr

Geliş Tarihi: 19.11.2018, Kabul Tarihi: 15.03.2019

1. Giriş

Farmakolojik olarak tıbbi bitkiler neredeyse tüm medeniyetler için her zaman ön planda olmuştur. Bu bitkiler hastalıkların tedavisi ve muhtemel salgınların önlenmesi, yemeklere lezzet katmak ve gıdaları muhafaza etmek amacıyla kullanılmaktadır. Tıbbi bitkiler geleneksel ilaçların zengin kaynakları olarak kabul edilir ve bu bitkilerden sentetik ilaçların çoğu üretilir. Bitkiler tarafından üretilen ikincil metabolitler genellikle dünya genelinde kullanılan bitki türlerinin biyolojik özelliklerinden sorumludur [1, 2]. Bitkilerde bulunan alkaloidler, tanenler, flavonoidler ve fenolik gibi bileşikler insan sağlığı için terapötiktir [3, 4].

Tıbbi bitkiler insanlığın gelişiminde önemli bir rol oynamaktadır. Binlerce yıldır var olan geleneksel tıp sistemlerinin temelleri bitkilerden oluşmaktadır. Hastalıkların tedavisinde kullanılan geleneksel tıp pratiği özellikle Çin, Hindistan, Japonya, Pakistan, Sri Lanka ve Tayland'da yaygındır. Örneğin toplam tıbbi tüketimin yaklaşık % 40'ı Çin tarafından yalnız başına geleneksel kabile ilaçlarına atfedilmektedir Diğer yandan bitkisel tıbbi preparatlar, Japonya'daki ana farmasötik ürünlere göre daha fazla talep görmektedir [2, 5]. Dünya Sağlık Örgütü'nün yaptığı araştırmalara göre tedavi amaçlı kullanılan tıbbi bitkilerin sayısı 20.000 civarındadır [1].

Tıbbi bitkilerin sağlık üzerine etkilerinin araştırılması yeni ilaçların keşfi veya tasarımı için önemlidir. Bitkiler geçmişte, günümüzde ve gelecekte farklı hastalıkların tedavisinde kullanılan ilaçların yapımı için en iyi kaynak olmaya devam edecektir [6]. Örneğin aspirinin keşfedilme öyküsü, söğüt ağacı kabuğunun ağrı kesici ve ateş düşürücü olarak kullanıldığı 3500 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. Aspirin şu anda dünyada en yaygın kullanılan ilaçtır ve başta kardiyovasküler ve serebrovasküler hastalıkların tedavisinde rolü nedeniyle geçen yüzyılın en büyük farmasötik başarı öykülerinden biri olarak kabul edilir [7]. Diğer bazı tıbbi öneme sahip bitkilerin kanser ve viral saldırı ile ilişkili hastalıklar dahil olmak üzere Hepatit ve AIDS gibi bir dizi ölümcül hastalığın tedavisinde etkin roller üstlendiği bildirilmektedir [8-10]. Bu tür bitkilerden elde edilen geleneksel ilaçlar, sentetik ilaçlara kıyasla daha az yan etkilere sahip olmaları ve bileşik kombinasyonunun sinerjik etkisinden dolayı da hastalıkların tedavisinde önemli bir yer tutmaktadır [2]. Bitki izolatlarından elde edilen ham madde kaynaklı tasarlanan birçok sentetik ilacın olmasına karşın, insanların maruz kaldığı hastalıkların çeşitliliği ve kişilerin hastalıklara farklı yanıtlar vermesi ilaç çalışmalarının önemini arttırmaktadır. Kabul edilebilir terapinin bilinen insan hastalıklarının sadece üçte biri için mevcut olduğu tahmin edilmektedir. Bu nedenle tıbbi öneme sahip türlerin biyolojik özelliklerinin ortaya konması gelecek çalışmalar için önemlidir [2].

Bu çalışmada ülkemizde de son zamanlarda üretimine başlanan ve tıbbi öneme sahip kudret narı (*Momordica charantia*), pepino (*Solanum muricatum*) ve altın çilek (*Physalis peruviana*) bitkilerinin meyvelerinden elde edilen özütlerin *in vitro* ortamda antioksidan ve antikanser etkilerini belirlemeyi amaçladık. Söz konusu bitkilerin potansiyel biyolojik etkinliklerinin ortaya konması bu kapsamda yapılacak yeni çalışmalara destek sağlayabilir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Bitki örnekleri

Çalışmada kullanılan bitki örnekleri Bartın İli Çaydüzü mevkinde 2017 yılı Ağustos-Ekim ayları arasında toplandı. Toplanan meyve örnekleri %80 etanol içerisinde 1:10 (gr/ml) oranında homojenize edildi. İşlem sonrasında homejenatın içerisindeki alkol oda sıcaklığında uçuruldu ve geriye kalan bitki özütünün toplam hacmi 10 ml olacak şekilde distile su tamamlandı. Sonrasında hazırlanan bu stoktan 1, 5, 25, 50 ve 100 mg/ml'lik konsantrasyonlar hazırlanarak deneysel çalışmalarda kullanıldı. Bütün örnekler deneysel süreç boyunca +4°C'de muhafaza edildi.

2.2. Toplam polifenol miktarının belirlenmesi

Toplam polifenol konsantrasyonu Folin-Ciocalteu kullanılarak belirlendi [11]. Bu amaçla, 0,125 mL bitki özütü (son konsantrasyonu 100 mg/mL) üzerine 0,125 mL Folin-Ciocalteu reaktifi ile 0,5 mL distile su ilave edilip oda sıcaklığında 6 dk beklendi. Daha sonra bu karışım üzerine 1,25 mL %7'lik Na₂CO₃ eklendi ve toplam hacim 3 mL olacak şekilde distile su ile tamamlandı. Reaktif karışımı

vortekslenildi ve oda sıcaklığında 90 dk inkübasyona bırakıldı. Son olarak preparatın absorpsiyonu 765 nm'de köre karşı okundu. Toplam polifenol miktarı, gallik asit standart eğrisi kullanılarak hesaplandı ($r^2 = 0.999$) [12]. Sonuçlar ug/gr gallik asit eşdeğeri taze ağırlık olarak ifade edildi.

2.3. Serbest radikal giderme aktivitesi

Özütlerin antioksidan özellikleri DPPH serbest radikal temizleme aktivitesi belirlenerek değerlendirildi [13]. Serbest radikal olarak 25 mg/L DPPH (Sigma-Aldrich, ABD) metanolde hazırlandı ve kullanıma hazır hale getirildi. 3,9 mL DPPH çözeltisi üzerine 100 µL hacimde bitki özütlerinin 1, 5, 25, 50 ve 100 mg/ml'lik konsantrasyonları eklendi. Karışım oda sıcaklığında karanlık bir ortamda 30 dk inkübasyona bırakıldı ve sonrasında absorpsiyonları 517 nm'de köre karşı spektrofotometrede okundu. Azalan absorpsiyon, geriye kalan DPPH miktarı serbest radikal giderme aktivitesi olarak belirlenmektedir. Sonuçlar % = [(KontrolABS - ÖrnekABS) / KontrolABS] × 100 göre hesaplandı.

2.4. Antikanser özelliklerinin belirlenmesi

2.4.1. Hücre kültürü ve özütlerle muamele

Çalışmamızda özütlerin antikanser etkisinin araştırılması için, insan meme kanseri hücre serisi (MCF-7) ve insan over kanseri hücre serisi (A-2780) olmak üzere 2 farklı kanser hücresi kullanıldı. Her iki hücre hattı 25 cm² kültür flaklarında, MCF-7 hücreleri DMEM medyum (içerisine %10 FBS, 100 U/mL penisilin ve 0.1 mg/mL streptomisin ilave edilerek hazırlanan) ile A-2780 hücreleri ise RPMI-1640 medyum (içerisine %10 FBS, 100 U/mL penisilin ve 0.1 mg/mL streptomisin ilave edilerek hazırlanan) ile beslendi. Flaklar %5'lik karbondioksitli inkübatörde (Panasonic, Japon) 37 °C'de ve nemli ortamda tutuldu ve hücrelerin medyumları haftada iki defa değiştirildi. Hücrelerin canlılığı %0,4 tripan blue kullanılarak belirlendi ve hücre canlılığının %90 üstü olduğu durumlarda deneysel çalışmalara başlandı. Konfluent olan flaklardaki hücreler tripsin-EDTA solüsyonu kullanılarak kaldırıldı ve 96 kuyucuklu plaklara herbir kuyucuğa 15x10³ hücre gelecek şekilde ekimi gerçekleştirildi. Test edilecek özütlerin 1, 5, 25, 50 ve 100 mg/ml'lik konsantrasyonları (final hacim 200 µl) hücrelerin içinde bulunduğu kuyucuklara ilave edildi ve 24 saat CO₂'li inkübatörde inkübasyona bırakıldı [14].

2.4.2. MTT yöntemi

İnkübasyon sonunda bitki özütlerinin hücre canlılığı üzerine etkisi MTT yöntemi ile tespit edildi. Öncelikle steril fosfat tamponu (pH: 7.2) içerisinde hazırlanan stok MTT (Sigma-Aldrich, ABD) solüsyonundan 0,5 mg/mL MTT çalışma solüsyonu hazırlandı. Hazırlanan bu solüsyondan 96 kuyucuklu plaklara 100µL ilave edildi. İnkübatörde 3 saat bekletildikten sonra plaklardaki hücrelerin optik dansiteleri 550 nm dalga boyunda ELISA cihazında (Synergy HT ABD) okundu. Kontrol kuyucukları okutulmuş, elde edilen absorpsiyon değerlerinin ortalaması alındı ve bu değer %100 canlı hücre olarak kabul edildi. Bitki özütü uygulanan kuyucuklardan elde edilen absorpsiyon değerleri, kontrol absorpsiyon değerine oranlandı ve yüzde canlılık değerleri hesaplandı [14, 15].

2.5. İstatistiksel analiz

İstatistiksel analizler SPSS 20 (Windows) paket programı kullanılarak gerçekleştirildi. Verilerin normal dağılıma uygunluğu Shapiro Wilk testi ile değerlendirildi. Gruplar arasındaki farklılıkların belirlenmesinde One Way ANOVA ve çoklu karşılaştırmalarda Tukey testi kullanıldı. Nicel veriler ortalama ± standart sapma (Ort. ± SS) olarak ifade edildi ve p<0.05 değerliği anlamlı kabul edildi.

3. Bulgular ve Tartışma

Bitki örneklerine ait toplam polifenol düzeyleri ve DPPH serbest radikal giderme etkisi Tablo 1'de gösterildi. Buna göre hazırlanan meyve özütleri kendi aralarında kıyaslandığında en fazla polifenol içerik kudret narının iç kısmından elde edilen özütte belirlenirken, en az polifenolik içerik ise kudret narının dış kısmında belirlendi. Bütün bitki özütlerinde artan doza bağlı olarak serbest radikal süpürme

etkisinin arttığı ortaya konuldu. En yüksek konsantrasyon düzeyinde (100 mg/ml) %DPPH serbest radikali süpürme etkisi altın çilek özütünde fazla iken, en düşük etki kudret narının dış kısmından elde edilene özütte görüldü.

Tablo 1. Bitki özütlerinin toplam polifenol düzeyi ve DPPH serbest radikal temizleme etkisi (%).

Bitki özütü	Polifenol düzeyi*	% DPPH temizleme etkisi				
		1 mg/ml	5 mg/ml	25 mg/ml	50 mg/ml	100 mg/ml
Kudret narı (dış kısım)	138,14 ± 12,15	2,41 ± 0,95	3,22 ± 1,24	5,36 ± 0,89	8,13 ± 2,03	10,51 ± 2,78
Kudret narı (iç kısım)	415,71 ± 36,89	3,05 ± 1,14	3,65 ± 0,95	4,95 ± 1,45	7,52 ± 1,56	9,58 ± 1,65
Pepino	176,23± 26,71	3,52 ± 1,02	3,89 ± 1,36	5,03 ± 0,97	8,16 ± 2,87	12,69 ± 1,52
Altın çilek	207,85 ± 21,56	4,13 ± 0,84	5,17 ± 1,78	6,42 ± 1,61	11,65 ± 1,86	13,56 ± 2,54

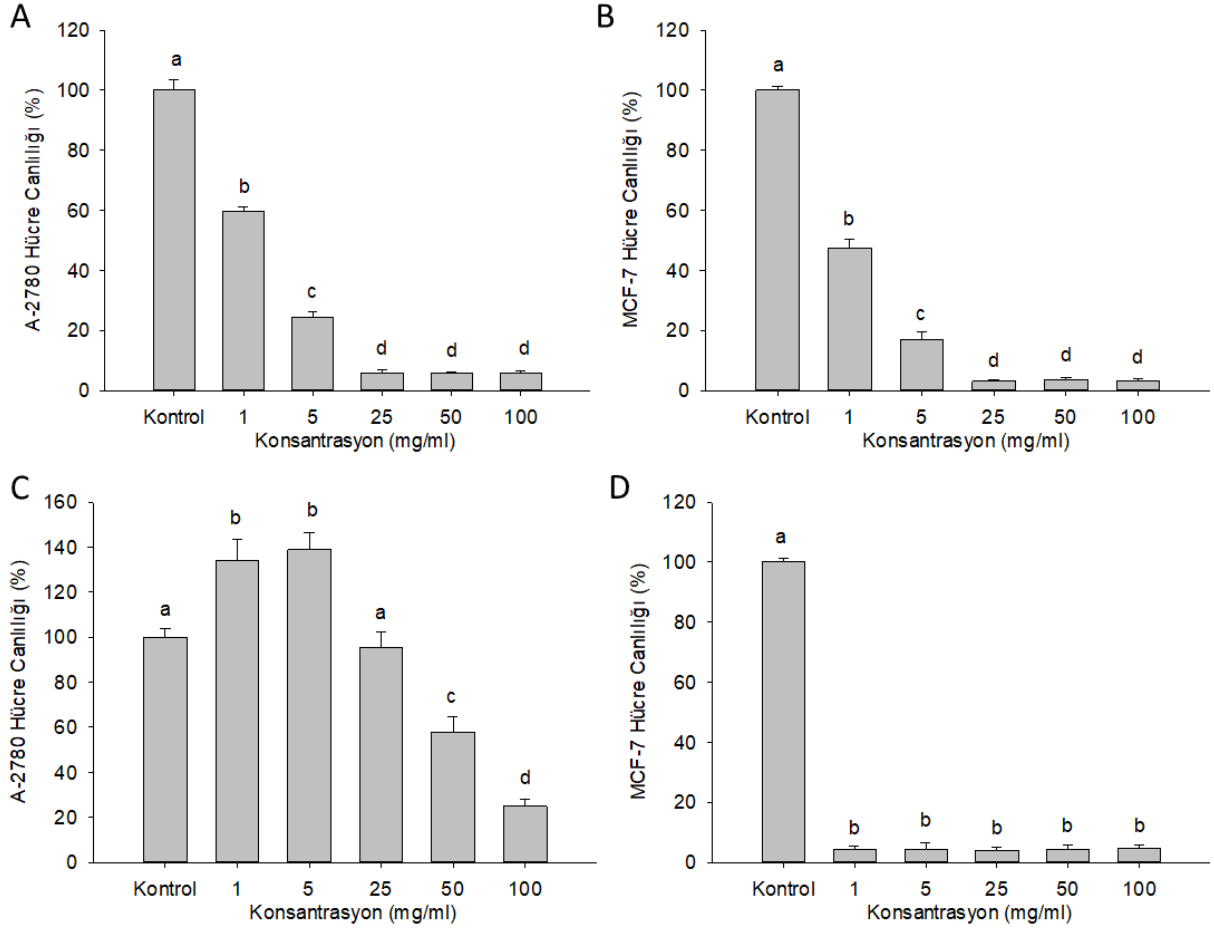
* Toplam polifenolik içerik µg/gr Gallik asit eşdeğeri olarak ifade edildi.

Yapılan çalışmalar kudret narı, pepino ve altın çilek bitkilerinden elde edilen özütlerin flavanoid, polifenol ve vitamin içeriğine bağlı olarak antioksidan etki gösterdiğini bildirmektedir. Örneğin kudret narı [16-18] ve pepino [19] bitkilerinden elde edilen özütlerin *in vitro* olarak DPPH ve ABTS (2,2-azinobis-3-etilbenzotiazolin-6-sülforik asit) gibi serbest radikalleri giderici etki sergilediğini ve bu bitkilerin fitokimyasallar bakımından zengin birer kaynak olduklarını göstermektedir [17, 19]. Ayrıca altın çilek meyve özütünün de doza bağımlı bir şekilde DPPH serbest radikal giderme etkinliği gösterdiği ve bu etkinin referans antioksidan olarak kullanılan C vitaminine eş değer meydana geldiği bildirilmektedir [20]. Bitkiler, E ve C vitaminleri başta olmak üzere birçok vitamini ve antioksidan özellik gösteren karotenoidler, flavonoidler ve fenolik bileşikler bünyelerinde fazlaca bulundurmaktadır [21]. Bitkilerin göstermiş oldukları antioksidan etkilerin bu bileşiklere bağlı olabileceği belirtilmiştir [22]. Çalışmamızda bitki örneklerinin toplam polifenolik düzeylerinin yanı sıra DPPH serbest radikal giderme kapasiteleri ortaya kondu. Örneklerin artan konsantrasyona bağlı olarak serbest radikal giderme etkilerinin de artış gösterdiği görüldü.

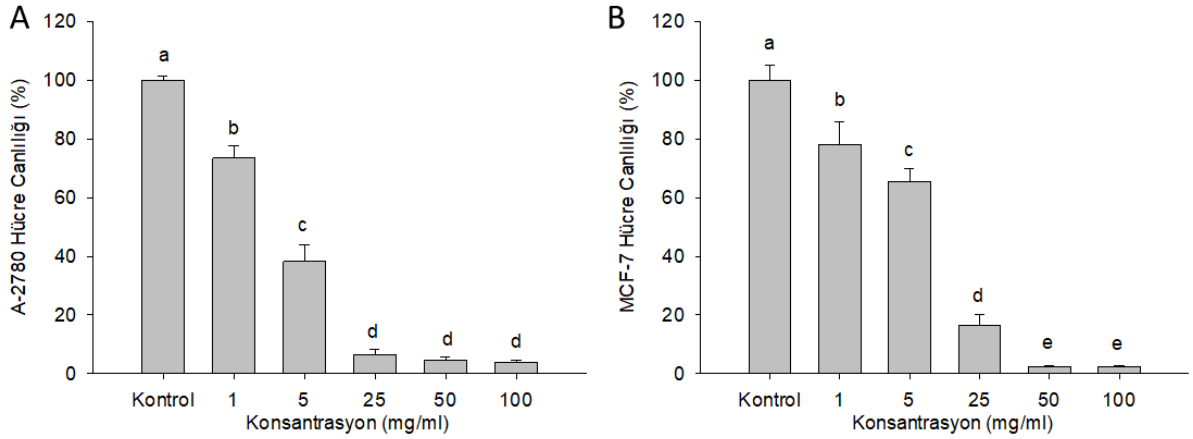
Kudret narı meyvelerinin dış ve iç kısımlarından elde edilen özütlerin insan meme ve over kanseri hücre serileri üzerine sitotoksik etkileri Şekil 1’de gösterilmiştir. Buna göre kudret narının dış kısmından elde edilen özütün bütün konsantrasyonları A-2780 ve MCF-7 hücrelerinde canlılığı önemli düzeyde azalttı (Şekil 1 A-B, p<0.05). Kudret narının iç kısmından elde edilen özütte ise 50 ve 100 mg/ml’lik konsantrasyonların her iki hücre üzerine canlılığı önemli ölçüde azalttığı belirlendi (Şekil 1 C-D, p<0.05). Buna karşın aynı özütün 1, 5 ve 25 mg/ml’lik konsantrasyonları A-2780 hücrelerinde canlılığı azaltıcı bir etki sergilemedi. Genel olarak meyvenin dış ve iç kısımlarından elde edilen özütlerin her ikisinde MCF-7 hücre canlılığı üzerine daha azaltıcı etkiler sergiledi.

Pepino özütünün insan over ve meme kanseri hücre hatları üzerine sitotoksik etkisi Şekil 2’de gösterilmiştir. Bitki özütünün uygulanan bütün konsantrasyonları her iki hücre hattı üzerine önemli düzeyde canlılığı azaltıcı etki sergiledi (p<0.05). Özellikle bu azaltıcı etki düşük konsantrasyonlara kıyasla (1 ve 5 mg/ml) 25 mg/ml ve üzeri konsantrasyonlar da daha belirgindi (p<0.05).

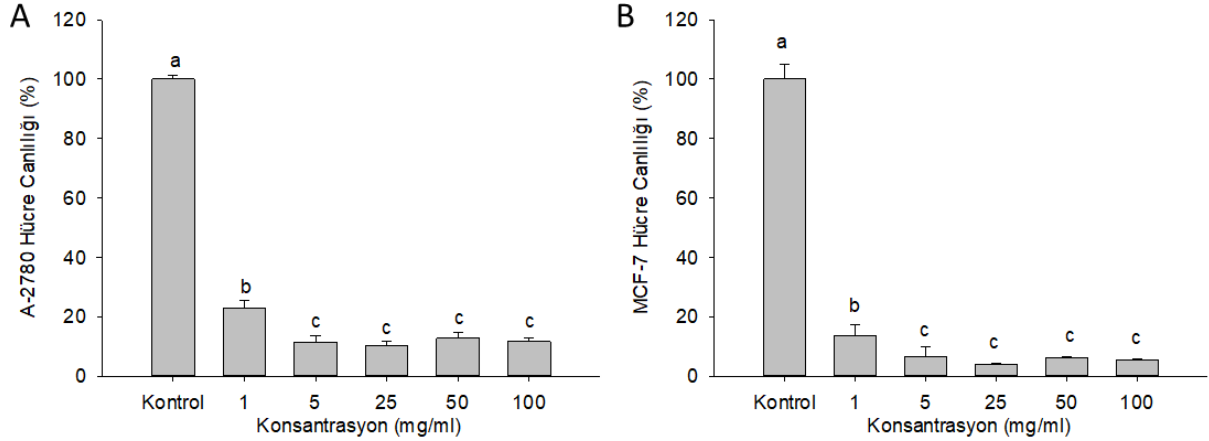
Altın çilek özütünün insan over ve meme kanseri hücre hatları üzerine sitotoksik etkileri sırasıyla Şekil 3A ve Şekil 3B’de gösterilmiştir. Altın çilek özütünün uygulanan bütün konsantrasyonları kontrole kıyasla her iki hücre hattında da benzer şekilde hücre canlılığını azalttı (p<0.05). Bitki özütünün uygulanan konsantrasyonları birbiri içerisinde kıyaslandığı zaman ise 5, 25, 50 ve 100 mg/ml’lik konsantrasyonların hücre canlılığı üzerine benzer etkiler ortaya koyduğu (p>0.05) ve bu konsantrasyonların 1 mg/ml’lik konsantrasyona kıyasla daha fazla sitotoksik etki gösterdikleri belirlendi (p<0.05).



Şekil 1. Kudret narınnın dış (A-B) ve iç (C-D) kısımlarından elde edilen özütlerinin insan over ve meme kanseri hücre canlılıkları üzerine etkileri. Veriler ort. ± SS olarak ifade edildi. ^{a-d} birbirinden farklı, $p < 0.05$.



Şekil 2. Pepino özütünün insan over (A) ve meme kanseri hücre (B) canlılıkları üzerine etkileri. Veriler ort. ± SS olarak ifade edildi. ^{a-e} birbirinden farklı, $p < 0.05$.



Şekil 3. Altın çilek özütünün insan over (A) ve meme kanseri hücre (B) canlılıkları üzerine etkileri. Veriler ort. ± SS olarak ifade edildi. ^{a-c} birbirinden farklı, p<0.05.

Kanser tedavisinde bitkisel kaynaklı ürünlerin kullanımı nispeten oluşabilecek sağlık sorunlarının önüne geçebilir. Bu yüzden son yıllarda antikanser ajan olarak kullanılan çeşitli bitki kaynaklarının kimyasal bileşenleriyle ilgili çalışmalar artmıştır [23]. Örneğin, soya fasulyesinden elde edilen curcumin, yeşil çaydan gelen polifenoller, üzümünden resveratrol, domatesten likopen ve safrandan crocetin kanser tedavisinde etkili olan bileşiklerdir [24-26].

Yapılan çalışmalar kudret narından izole edilen BG-4 peptidinin ve özütün HCT-116 ve HT-29 kolon kanseri hücrelerinde Bcl-2 ekspresyonunu azaltıp, Bax ve kaspaz-3 ekspresyonlarını ise artırarak apoptozu indüklediğini belirtmektedir [27, 28]. Diğer bir çalışmada ise yine aynı bitki özütünün meme kanseri hücrelerinde mTOR/Akt sinyal yolağını inhibe ederek antikanser etki sergilediği gösterilmiştir [29]. Pepino bitki özütünün prostat (PC3, DU145), mide (MKN45), karaciğer (QGY-7721, SK-HEP-1), göğüs (MDA-MB-435), yumurtalık (OVCAR), kolon (HT29) ve akciğer (NCI-H209) kanser hücre hatlarında sitotoksik etki gösterdiği ve farelerde mide tümörünü küçültücü etki sergilediği rapor edilmiştir [30]. Ayrıca araştırmacılar deneysel kanser modeli çalışmalarında pepino özütü ile tedavinin metasitazı azalttığını ve hayvanların yaşam süresini uzattığını göstermiştir [31, 32]. Diğer yandan altın çilek üzerine yapılan çalışmalarda bu bitkinin antikanser etkilere sahip olduğunu, altın çilek özütü uygulamasının akciğer, kolon ve hepatoselüler karsinom hücrelerinde proliferasyonu inhibe ettiğini bildirmektedir [33-35]. Literatürde belirten bu bulguların çalışmamızı destekler niteliktedir ve çalışmamızda araştırdığımız bitki özütleri farklı kanser serilerinde benzer etkiler ortaya koymaktadır. Sonuçlarımız özellikle 25mg/ml konsantrasyon ve üstü uygulanan bütün özütlerin insan over ve meme kanseri hücre hatları üzerine güçlü sitotoksik etki sergilediğini ve bu söz konusu etkinin doza bağlı olarak arttığını ortaya koymaktadır. Bitki özütlerinin kanser hücreleri üzerine gerçekleştirdiği bu sitotoksik etkinin içerdikleri vitaminler [36], polifenoller ve flavanoidler [37, 38] gibi antioksidan ve antikanser moleküllere bağlı olarak ortaya çıktığını düşünmekteyiz. Sonuç olarak farklı kanser türleri üzerine meydana gelen bu etkilerin mekanizmasını aydınlatmak için moleküler düzeyde çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sayede yeni terapötiklerin insan kullanımına kazandırılması sağlanabilir.

4. Sonuç ve Öneriler

Bitkiler yüzyıllardır gıda ve ilaç amacıyla kullanılmaktadır ve bu geleneksel kullanımlar yüzyıllar boyunca denenmiş, test edilmiş ve nesilden nesile aktarılmıştır [39]. Dünya nüfusunun büyük bir kısmı, özellikle gelişmekte olan ülkelerde çeşitli hastalıklara karşı geleneksel tıbbi yöntemler kullanılmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü, Dünya nüfusunun %80'inin temel olarak geleneksel tıpta bitki özütlerinin veya bunların aktif bileşenlerinin kullandığını belirtmiştir [40]. Bu çalışmada tıbbi önemi olan kudret narı, pepino ve altın çilek türlerinin *in vitro* ortamda antioksidan ve antikanser etkilerini araştırıldı. Sonuç olarak her üç bitki örneğinin düşük seviyede antioksidan etki gösterdiğini, buna karşın A-2780 ve MCF-7 kanser hücre hatları üzerine güçlü sitotoksik etki sergilediğini ortaya koyduk. Her üç örneğinde tıbbi açıdan önemli bitkiler olması ve halk tarafından kullanılması, bu bitkiler üzerine yapılacak yeni çalışmaların etki mekanizmalarını aydınlatmada yardımcı olacağını düşünmekteyiz.

Teşekkür

Bu çalışma Bartın Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2017-FEN-CY-003' nolu proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Faydaoğlu E., Sürücüoğlu M.S. 2011. Geçmişten günümüze tıbbi ve aromatik bitkilerin kullanılması ve ekonomik önemi. Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 11:52-67.
- [2] Dar R.A., Shahnawaz M., Qazi P.H. 2017. General overview of medicinal plants: A review, The Journal of Phytopharmacology, 6: 349-351.
- [3] Ginwala R., Bhavsar R., Chigbu D.I., Jain P., Khan Z.K. 2019. Potential role of flavonoids in treating chronic inflammatory diseases with a special focus on the anti-inflammatory activity of apigenin. Antioxidants (Basel), 8 (2) e35.
- [4] Rawat D., Shrivastava S., Naik R.A., Chhonker S.K., Mehrotra A., Koiri R.K. 2018. An overview of natural plant products in the treatment of hepatocellular carcinoma. Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry, 18 (3): 1838 - 1859.
- [5] Singh R. 2015. Medicinal plants: A review. Journal of Plant Sciences, 3:50-55.
- [6] Hamburger M., Hostettmann K. 1991. 7. Bioactivity in plants: the link between phytochemistry and medicine. Phytochemistry, 30: 3864-3874.
- [7] Desborough M.J.R., Keeling D.M. 2017. The aspirin story - from willow to wonder drug. British Journal of Haematology, 177: 674-683.
- [8] Salehi B., Kumar N.V.A., Sener B., Sharifi-Rad M., Kilic M., Mahady G.B., Vlasisavljevic S., Iriti M., Kobarfard F., Setzer W.N., Ayatollahi S.A., Ata A., Sharifi-Rad J. 2018. Medicinal plants used in the treatment of human immunodeficiency virus. International Journal of Molecular Sciences, 19 (5): e1459.
- [9] Rehman S., Ashfaq U.A., Ijaz B., Riazuddin S. 2018. Anti-hepatitis C virus activity and synergistic effect of *Nymphaea alba* extracts and bioactive constituents in liver infected cells. Microbial Pathogenesis, 121: 198-209.
- [10] Doaei S., Hajiesmaeil M., Aminifard A., Mosavi-Jarrahi S.A., Akbari M.E., Gholamalizadeh M. 2018. Effects of gene polymorphisms of metabolic enzymes on the association between red and processed meat consumption and the development of colon cancer; a literature review. Journal of Nutritional Science, 7: e26.
- [11] Singleton V.L., Rossi J.A. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. American Journal of Enology and Viticulture, 16:144-158.
- [12] Çötel E., Erden Y., Karataş F. 2013. Yarpuz (*Mentha pulegium* L.) bitkisindeki malondialdehit, glutatyon ve vitamin miktarları ile total antioksidan kapasitesinin araştırılması. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 17 (2): 4-10.
- [13] Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C. 1995. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. LWT - Food Science and Technology, 28: 25-30.
- [14] Tekin S., Erden Y., Sandal S., Yılmaz B. 2015. Is irisin an anticarcinogenic peptide? Medicine Science, 4: 2172-2180.
- [15] Mosmann T. 1983. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. Journal of Immunological Methods, 65: 55-63.
- [16] Güdr A. 2016. Influence of total anthocyanins from bitter melon (*Momordica charantia* Linn.) as antidiabetic and radical scavenging agents. Iranian Journal of Pharmaceutical Research, 15 (1): 301-9.
- [17] Leelaprakash G., Rose J.C., Gowtham B., Javvaji P.K., Prasad S. 2011. In vitro antimicrobial and antioxidant activity of *Momordica charantia* leaves. Pharmacophore, 2: 244-252.
- [18] Sen S., Chakraborty R., Borah B., Dey B., Sarkar B.R., Sahariah B. 2014. In vitro anthelmintic and antioxidant potential of fruits of *Momordica charantia*: A comparative study. Indian Journal of Health Sciences and Biomedical Research (KLEU), 7: 113.
- [19] Sudha G., Sangeetha Priya M., Indhu Shree R.B., Vadivukkarasi S. 2012. Antioxidant activity of ripe and unripe pepino fruit (*Solanum muricatum* Aiton). Journal of Food Science, 77: C1131-C1135.

- [20] Chang J., Lin C., Wu S., Lin D., Wang S., Miaw C., Ng L. 2008. Antioxidative and hepatoprotective effects of *Physalis peruviana* extract against acetaminophen-induced liver injury in rats. *Pharmaceutical Biology*, 46: 724-731.
- [21] Koca N., Karadeniz F. 2005. Gıdalardaki doğal antioksidan bileşikler. *Gıda/The Journal of Food*, 30 (4): 229-236.
- [22] Cook N., Samman S. 1996. Flavonoids—chemistry, metabolism, cardioprotective effects, and dietary sources. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 7: 66-76.
- [23] Desai A.G., Qazi G.N., Ganju R.K., El-Tamer M., Singh J., Saxena A.K., Bedi Y.S., Taneja S.C., Bhat H.K. 2008. Medicinal plants and cancer chemoprevention. *Current drug metabolism*, 9: 581-591.
- [24] G Gutheil W., Reed G., Ray A., Anant S., Dhar A. 2012. Crocetin: an agent derived from saffron for prevention and therapy for cancer. *Current Pharmaceutical Biotechnology*, 13: 173-179.
- [25] Aggarwal B.B., Shishodia S. 2006. Molecular targets of dietary agents for prevention and therapy of cancer. *Biochemical Pharmacology*, 71: 1397-1421.
- [26] Lee B.M., Park K.K. 2003. Beneficial and adverse effects of chemopreventive agents. *Mutation Research*, 523-524: 265-278.
- [27] Dia V.P., Krishnan H.B. 2016. BG-4, a novel anticancer peptide from bitter melon (*Momordica charantia*), promotes apoptosis in human colon cancer cells. *Scientific Reports*, 6: 33532.
- [28] Li C.J., Tsang S.F., Tsai C.H., Tsai H.Y., Chyuan J.H., Hsu H.Y. 2012. *Momordica charantia* extract induces apoptosis in human cancer cells through caspase- and mitochondria-dependent pathways. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 2012: 261971.
- [29] Muhammad N., Steele R., Isbell T.S., Philips N., Ray R.B. 2017. Bitter melon extract inhibits breast cancer growth in preclinical model by inducing autophagic cell death. *Oncotarget*, 8: 66226-66236.
- [30] Ren W., Tang D.G. 1999. Extract of *Solanum muricatum* (Pepino/CSG) inhibits tumor growth by inducing apoptosis. *Anticancer Research*, 19: 403-408.
- [31] Shathish K., Guruvayoorappan C. 2014. *Solanum muricatum* Ait. inhibits inflammation and cancer by modulating the immune system. *Journal of Cancer Research and Therapeutics*, 10: 623-630.
- [32] Shathish K., Sakthivel K.M., Guruvayoorappan C. 2015. Protective effect of *Solanum muricatum* on tumor metastasis by regulating inflammatory mediators and nuclear factor-kappa B subunits. *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*, 34: 249-262.
- [33] Wu S.J., Chang S.P., Lin D.L., Wang S.S., Hou F.F., Ng L.T. 2009. Supercritical carbon dioxide extract of *Physalis peruviana* induced cell cycle arrest and apoptosis in human lung cancer H661 cells. *Food and Chemical Toxicology*, 47: 1132-1138.
- [34] Lee C.C., Chang W.H., Chang Y.S., Liu T.Y., Chen Y.C., Wu Y.C., Chang J.G. 2017. 4beta-hydroxywithanolide e modulates alternative splicing of apoptotic genes in human hepatocellular carcinoma Huh-7 Cells. *Scientific Reports*, 7: 7290.
- [35] Chang L.C., Sang-Ngern M., Pezzuto J.M., Ma C. 2016. The Daniel K. Inouye College of Pharmacy Scripts: Poha berry (*Physalis peruviana*) with potential anti-inflammatory and cancer prevention activities. *Hawai'i Journal of Medicine and Public Health*, 75: 353-359.
- [36] Ang A., Pullar J.M., Currie M.J., Vissers M.C.M. 2018. Vitamin C and immune cell function in inflammation and cancer. *Biochemical Society Transactions*, 46 (5): 1147-1159.
- [37] Rengasamy K.R.R., Khan H., Gowrishankar S., Lagoa R.J.L., Mahomoodally F.M., Khan Z., Suroowan S., Tewari D., Zengin G., Hassan S.T.S., Pandian S.K. 2018. The role of flavonoids in autoimmune diseases: Therapeutic updates. *Pharmacology and Therapeutics*, 194: 107-131.
- [38] Salehi B., Kumar N.V.A., Sener B., Sharifi-Rad M., Kilic M., Mahady G.B., Vlaisavljevic S., Iriti M., Kobarfard F., Setzer W.N., Ayatollahi S.A., Ata A., Sharifi-Rad J. 2018. Medicinal plants used in the treatment of human immunodeficiency virus. *International Journal of Molecular Sciences*, 19 (5): e1459.
- [39] Prinsloo G., Nogemane N., Street R. 2018. The use of plants containing genotoxic carcinogens as foods and medicine. *Food Chemical Toxicology*, 116: 27-39.
- [40] Gram H. 1993. Summary of WHO guidelines for the assessment of herbal medicines. Switzerland: World Health Organization, 13-14.

Araştırma Makalesi / Research Article

New Results on the Exponential Stability of Class Neural Networks with Time-Varying Lags

Yener ALTUN*

*Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Matematik Bölümü, Van
(ORCID: 0000-0003-1073-5513)*

Abstract

In this article, some novel approaches to the analysis of global exponential stability (GES) for a class of neural networks with time-varying lags are presented. For functional differential equations, these approaches to are based on Lyapunov stability theory. Then, the necessary and sufficient conditions for GES of the equation considered have been discussed. An example was given to illustrate the qualitative behavior of the solution of the proposed equation and MATLAB-Simulink Program was used to demonstrate the validity of the results obtained in this sample. Consequently, the obtained results include and improve the results found in the related literature.

Keywords: Neural networks, GES, Lyapunov functional, Convergence rate.

Zaman Değişken Gecikmelerle Sınıfsal Sinir Ağlarının Üstel Kararlılığı Üzerine Yeni Sonuçlar

Öz

Bu makalede, zamanla değişen gecikmelerle sinir ağlarının bir sınıfı için global üstel kararlılığının analizine yönelik bazı yeni yaklaşımlar sunulmuştur. Fonksiyonel diferansiyel denklemlere yönelik bu yaklaşımlar için Lyapunov kararlılık teorisinden yararlanılmıştır. Daha sonra, dikkate alınan denklemin global üstel kararlılığı (GÜK) için gerek ve yeter koşullar tartışılmıştır. Önerilen denklemin çözümünün nitel davranışını göstermek için bir örnek verilmiştir ve bu örneklerde elde edilen sonuçların geçerliliğini göstermek için MATLAB-Simulink Programı kullanılmıştır. Sonuç olarak, elde edilen sonuçlar ilgili literatürde bulunan sonuçları içerir ve geliştirir.

Anahtar kelimeler: Sinir ağları, GÜK, Lyapunov fonksiyoneli, Yakınsama oranı.

1. Introduction

It should be noted that time-varying lags are often encountered in different neural networks. These time-varying delays are frequently examined in qualitative behaviors of neural networks, such as optimization, stability, and instability. When examining the qualitative behavior of neural networks, the stability conditions that bring the restriction conditions to the network parameters are obtained depending on the desired applications. Thus, when a neural network is used to solve problems, the neural network must have a equilibrium point independent of the initial conditions. It should be noted that the assumptions to be applied to the network parameters of a neural network are determined by the characters of the functions considered. Lately, the dynamic properties of neural networks, particularly the stability, instability, oscillation and asymptotic behaviors of neural networks have been received considerable account by many researchers (see, for instance, [1-18] and the references therein).

In 2009, Li [12] considered a class of neural networks defined as follows

*Sorumlu yazar: yeneraltun@yyu.edu.tr

Geliş Tarihi:28.11.2018 Kabul Tarihi:29.03.2019

$$\frac{d}{dt}[x(t) + px(t - \tau)] + ax(t) - b \tanh x(t - \sigma) = 0, \quad t \geq t_0 \geq 0, \tag{1}$$

where a, b, τ and σ are positive real constants $|p| < 1$. Using Lyapunov functional, the author established some conditions for the GES of solutions of (1). By this work, the author established an improved criterion for the GES of solutions of (1).

In the relevant literature, some conclusions can be reached regarding the qualitative properties of the neutral-type neural networks (see for instance, Agarwal and Grace [1], Altun and Tunç [2], El-Morshedy and Gopalsamy [5], Park [14], Park and Kwon [15], Tunç [16] and the references therein). The authors often used from several techniques such as Lyapunov-functional method, model transformations and linear matrix inequality to obtain some new necessary and sufficient conditions to ensure the stability and asymptotic stability of equation (1).

The Lyapunov method, which we will benefit from in this study, is used as a basic tool for examining the qualitative behaviors of differential equations and systems. The main advantage of these methods allows us to mention about their qualitative behavior without any knowledge of about the solutions. The basis of these methods is based on the construction of an appropriate function for the equation or system under examination. We will use this method for the equation (2) which we will discuss below.

In this paper, instead of (1), we take into account a class of neural networks defined by non-linear equation system as follows

$$\frac{d}{dt}[x(t) + p(t)x(t - \tau(t))] + q(t)h(x(t)) - r(t) \tanh x(t - \sigma(t)) = 0 \tag{2}$$

where $p, q, r : [t_0, \infty) \rightarrow [0, \infty)$, $t_0 \geq 0$, and $h : \mathfrak{R} \rightarrow \mathfrak{R}$ are continuous functions with $h(0) = 0$; p is also differentiable, and $|p(t)| \leq p_0 < 1$, (p_0 -constant). The variable delays $\tau(t)$ and $\sigma(t)$ are continuous differentiable functions, defined by $\tau(t) : [0, \infty) \rightarrow [0, \tau_0]$ and $\sigma(t) : [0, \infty) \rightarrow [0, \sigma_0]$ satisfying

$$0 \leq \tau(t) \leq \tau_0, \quad 0 \leq \sigma(t) \leq \sigma_0, \quad \tau'(t) \leq \delta_1 < 1, \quad \sigma'(t) \leq \delta_2 < 1. \tag{3}$$

Throughout the paper, we assume that assumptions given by (3) hold. For each solution of (2), we suppose existence of the following initial condition

$$x_0(\theta) = \phi(\theta), \quad \theta \in [-\mathcal{G}, 0],$$

where $\mathcal{G} = \max\{\tau_0, \sigma_0\}$, $\phi \in C([-\mathcal{G}, 0]; \mathfrak{R})$.

The function $h_1(x)$ is defined as follows

$$h_1(x) = \begin{cases} \frac{h(x)}{x}, & x \neq 0 \\ h'(0), & x = 0. \end{cases} \tag{4}$$

Hence, taking into account condition (4), the equation (2) can be rewritten as follows

$$\frac{d}{dt}[x(t) + p(t)x(t - \tau(t))] + q(t)h_1(x(t))x(t) - r(t) \tanh x(t - \sigma(t)) = 0 \tag{5}$$

It should be well known that GES has an important place in many areas of applications and designs of neural networks, engineering fields, automatic control, biological systems and synchronization in secure communication [11-13]. Therefore, GES question of equation (5) is very important from both theoretical and practical viewpoints. The result obtained here contributes to the subject in the related literature and it may be beneficial for authors working on the behaviors of the equation considered with variable lags. Especially, this exponential stability can also be applied to some type of delayed equations [3].

The main aim of this study is firstly to examine the qualitative behaviors of solutions of equation (5) and to present some novel approaches ensuring GES of this equation by utilizing Lyapunov functional. Then an instance is given to illustrate the applicability and usefulness of the results obtained. Finally, we used MATLAB-Simulink Program to show the qualitative behaviors of the solution of the proposed equation system.

The following Lemma is required to prove the main result of this article.

Lemma 1. ([2]) Let N be a symmetric matrix positive definite and $a, b \in \mathfrak{R}^n$. Then, for $\forall N \in \mathfrak{R}^{n \times n}$, we have

$$\pm 2a^T b \leq a^T N a + b^T N^{-1} b .$$

2. Main Results

We suppose that there exist non-negative real numbers q_1, q_2, r_1, r_2, n_1 and n_2 such that for $t \geq t_0$,

$$q_1 \leq q(t) \leq q_2, \quad r_1 \leq r(t) \leq r_2, \quad n_1 \leq h_1(x) \leq n_2 . \tag{6}$$

In this section, the GES of the equation discussed under some sufficient conditions is presented as follows.

Theorem 1. Suppose that $q_1 n_1 (1 - p_0) > r_2 (1 + p_0)$. Then the zero solution of (5) is globally exponentially stable.

Proof. Since $q_1 n_1 (1 - p_0) > r_2 (1 + p_0)$, we can choose the proper constants α, β as follows such that

$$p_0 (q_1 n_1 + r_2) < \alpha, \quad r_2 (1 + p_0) < \beta$$

and

$$\alpha + \beta < 2q_1 n_1 - q_1 n_1 p_0 - r_2 .$$

Thus, there exist $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3 > 0$ such that

$$2\varepsilon_1 p_0^2 + p_0 (q_1 n_1 + r_2) \leq (1 - \delta_1) \alpha e^{-\varepsilon_1 \tau_0}, \quad r_2 (1 + p_0) \leq (1 - \delta_2) \beta e^{-\varepsilon_2 \sigma_0} \tag{7}$$

And

$$2\varepsilon_3 + \alpha + \beta \leq 2q_1 n_1 - p_0 q_1 n_1 - r_2 . \tag{8}$$

Considering the assumption $|p(t)| \leq p_0 < 1$, there also exists a positive constant ε_4 such that

$$|p(t)| \leq p_0 < e^{-\frac{\varepsilon_4}{2} \tau_0} . \tag{9}$$

Let $\varepsilon^* = \min\{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4\}$, then we can indicate that, for any initial data $\phi \in C([- \max\{\tau_0, \sigma_0\}, 0], \mathfrak{R})$, there exists a number $M \geq 1$ such that

$$|x(t, t_0, \phi) + p(t)x(t - \tau(t))| \leq M \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)} e^{-\frac{\varepsilon^*}{2}(t-t_0)},$$

where $\|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)} = \sup_{-\max\{\tau_0, \sigma_0\}} |\phi(s)|$.

In order to show this, we describe a new Lyapunov functional as follows:

$$V(t) = e^{\varepsilon^* t} [x(t) + p(t)x(t - \tau(t))]^2 + \alpha \int_{t-\tau(t)}^t e^{\varepsilon^* s} x^2(s) ds + \beta \int_{t-\sigma(t)}^t e^{\varepsilon^* s} \tanh^2 x(s) ds,$$

which implies that

$$\begin{aligned} V(t_0) &\leq e^{\varepsilon^* t_0} \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)}^2 (1 + p_0)^2 + \alpha \tau(t_0) e^{\varepsilon^* t_0} \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)}^2 + \beta \sigma(t_0) e^{\varepsilon^* t_0} \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)}^2 \\ &\leq e^{\varepsilon^* t_0} \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)}^2 \{ (1 + p_0)^2 + \alpha \tau_0 + \beta \sigma_0 \}. \end{aligned} \tag{10}$$

The following equality is obtained when the derivative of V along solutions of (5) is taken and the necessary algebraic operations are performed:

$$\begin{aligned} \frac{dV(t)}{dt} &= e^{\varepsilon^* t} \varepsilon^* [x(t) + p(t)x(t - \tau(t))]^2 + 2e^{\varepsilon^* t} [x(t) + p(t)x(t - \tau(t))] \\ &\quad \times [-q(t)h_1(x(t))x(t) + r(t) \tanh x(t - \sigma(t))] \\ &\quad + \alpha e^{\varepsilon^* t} x^2(t) - (1 - \tau'(t)) \alpha e^{\varepsilon^* (t-\tau(t))} x^2(t - \tau(t)) \\ &\quad + \beta e^{\varepsilon^* t} \tanh^2 x(t) - (1 - \sigma'(t)) \beta e^{\varepsilon^* (t-\sigma(t))} \tanh^2 x(t - \sigma(t)) \\ &= e^{\varepsilon^* t} \varepsilon^* [x(t) + p(t)x(t - \tau(t))]^2 + e^{\varepsilon^* t} \{-2q(t)h_1(x(t))x^2(t) \\ &\quad + 2r(t)x(t) \tanh x(t - \sigma(t)) - 2p(t)q(t)h_1(x(t))x(t)x(t - \tau(t)) \\ &\quad + 2p(t)r(t)x(t - \tau(t)) \tanh x(t - \sigma(t))\} \\ &\quad + \alpha e^{\varepsilon^* t} x^2(t) - (1 - \tau'(t)) \alpha e^{\varepsilon^* (t-\tau(t))} x^2(t - \tau(t)) \\ &\quad + \beta e^{\varepsilon^* t} \tanh^2 x(t) - (1 - \sigma'(t)) \beta e^{\varepsilon^* (t-\sigma(t))} \tanh^2 x(t - \sigma(t)). \end{aligned}$$

Using conditions (3) and (6) and the inequalities $(a + b)^2 \leq 2(a^2 + b^2)$ and $|p(t)| \leq p_0 < 1$, we can write the following inequality

$$\begin{aligned} \frac{dV(t)}{dt} &\leq 2e^{\varepsilon^* t} \varepsilon^* [x^2(t) + p_0^2 x^2(t - \tau(t))] + e^{\varepsilon^* t} \{-2q_1 n_1 x^2(t) \\ &\quad + 2r_2 x(t) \tanh x(t - \sigma(t)) - 2p_0 q_1 n_1 x(t)x(t - \tau(t)) \\ &\quad + 2p_0 r_2 x(t - \tau(t)) \tanh x(t - \sigma(t))\} \\ &\quad + \alpha e^{\varepsilon^* t} x^2(t) - (1 - \delta_1) \alpha e^{\varepsilon^* (t-\tau_0)} x^2(t - \tau(t)) \\ &\quad + \beta e^{\varepsilon^* t} \tanh^2 x(t) - (1 - \delta_2) \beta e^{\varepsilon^* (t-\sigma_0)} \tanh^2 x(t - \sigma(t)). \end{aligned}$$

By Lemma1, and the fact that $\tanh^2 x(t) \leq x^2(t)$, we get

$$\begin{aligned} \frac{dV(t)}{dt} \leq e^{\varepsilon^* t} \{ & x^2(t)[2\varepsilon^* - 2q_1n_1 + r_2 + p_0q_1n_1 + \alpha + \beta] \\ & + x^2(t - \tau(t))[2\varepsilon^* p_0^2 + p_0q_1n_1 + p_0r_2 - (1 - \delta_1)\alpha e^{-\varepsilon^* \tau_0}] \\ & + \tanh^2 x(t - \sigma(t))[r_2 + p_0r_2 - (1 - \delta_2)\beta e^{-\varepsilon^* \sigma_0}] \}, \end{aligned}$$

which, together with inequalities (7) and (8) yields

$$\frac{dV(t)}{dt} \leq 0.$$

Therefore, we know that $V(t)$ is monotone non-increasing in t for $t \in [t_0, \infty)$, that is, $V(t) \leq V(t_0)$. Taking into account inequality (10) and the definition of V , we get

$$e^{\varepsilon^* t} [x(t) + p(t)x(t - \tau(t))]^2 \leq V(t) \leq V(t_0) \leq e^{\varepsilon^* t_0} \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)}^2 \{(1 + p_0)^2 + \alpha\tau_0 + \beta\sigma_0\},$$

i.e.,

$$|x(t) + p(t)x(t - \tau(t))| \leq M \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)} e^{-\frac{\varepsilon^*}{2}(t-t_0)}, \tag{11}$$

where $M = \sqrt{(1 + p_0)^2 + \alpha\tau_0 + \beta\sigma_0} \geq 1$.

By (9), next we can show that $|p(t)| \leq p_0 < e^{-\frac{\varepsilon_4}{2}\tau_0}$.

$$|x(t)| \leq \frac{M}{1 - p_0 e^{\frac{\varepsilon^*}{2}\tau_0}} \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)} e^{-\frac{\varepsilon^*}{2}(t-t_0)}, \quad t \geq t_0. \tag{12}$$

First, note $M \geq 1$ and (11), we have, for $t \in [t_0, t_0 + \tau_0)$,

$$\begin{aligned} |x(t)| &\leq |p(t)| |x(t - \tau(t))| + M \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)} e^{-\frac{\varepsilon^*}{2}(t-t_0)} \\ &\leq \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)} [p_0 + M e^{-\frac{\varepsilon^*}{2}(t-t_0)}] \leq M \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)} [p_0 + e^{-\frac{\varepsilon^*}{2}(t-t_0)}] \\ &\leq M \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)} e^{-\frac{\varepsilon^*}{2}(t-t_0)} [p_0 e^{\frac{\varepsilon^*}{2}\tau_0} + 1] \\ &\leq \frac{M}{1 - p_0 e^{\frac{\varepsilon^*}{2}\tau_0}} \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)} e^{-\frac{\varepsilon^*}{2}(t-t_0)}. \end{aligned} \tag{13}$$

Similarly, by (13), we obtain, for $t \in [t_0 + \tau_0, t_0 + 2\tau_0)$,

$$\begin{aligned} |x(t)| &\leq |p(t)| |x(t - \tau(t))| + M \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)} e^{-\frac{\varepsilon^*}{2}(t-t_0)} \\ &\leq p_0 M \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)} e^{-\frac{\varepsilon^*}{2}[t-\tau(t)-t_0]} [p_0 e^{\frac{\varepsilon^*}{2}\tau_0} + 1] + M \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)} e^{-\frac{\varepsilon^*}{2}(t-t_0)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\leq p_0 M \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)} e^{-\frac{\varepsilon^*}{2}(t-\tau_0-t_0)} [p_0 e^{\frac{\varepsilon^*}{2}\tau_0} + 1] + M \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)} e^{-\frac{\varepsilon^*}{2}(t-t_0)} \\ &\leq M \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)} e^{-\frac{\varepsilon^*}{2}(t-t_0)} [p_0^2 e^{\frac{\varepsilon^*}{2}2\tau_0} + p_0 e^{\frac{\varepsilon^*}{2}\tau_0} + 1] \\ &\leq \frac{M}{1 - p_0 e^{\frac{\varepsilon^*}{2}\tau_0}} \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)} e^{-\frac{\varepsilon^*}{2}(t-t_0)}. \end{aligned}$$

By induction, we reach at, for $t \in [t_0 + k\tau_0, t_0 + (k+1)\tau_0)$, $k \in \mathbb{Z}_+$,

$$\begin{aligned} |x(t)| &\leq |p(t)| |x(t - \tau(t))| + M \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)} e^{-\frac{\varepsilon^*}{2}(t-t_0)} \\ &\leq M \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)} e^{-\frac{\varepsilon^*}{2}(t-t_0)} [p_0^{k+1} e^{\frac{\varepsilon^*}{2}(k+1)\tau_0} + p_0^k e^{\frac{\varepsilon^*}{2}k\tau_0} + \dots + p_0 e^{\frac{\varepsilon^*}{2}\tau_0} + 1] \\ &\leq \frac{M}{1 - p_0 e^{\frac{\varepsilon^*}{2}\tau_0}} \|\phi\|_{(\tau_0, \sigma_0)} e^{-\frac{\varepsilon^*}{2}(t-t_0)}. \end{aligned}$$

So, the inequality (12) holds. Thus, the zero solution of (5) is GES. Therefore the proof is completed.

Corollary 1. Let $q_1 n_1 (1 - p_0) > r_2 (1 + p_0)$. Then the zero solution of (5) is uniformly stable.

Proof. To show that the zero solution of equation (5) is uniformly stable, we consider the following Lyapunov functional:

$$\begin{aligned} V(t) &= [x(t) + p(t)x(t - \tau(t))]^2 + p_0(q_1 n_1 + r_2) \int_{t-\tau(t)}^t x^2(s) ds \\ &\quad + r_2(1 + p_0) \int_{t-\sigma(t)}^t \tanh^2 x(s) ds. \end{aligned}$$

Then taking into account inequality $|p(t)| \leq p_0 < 1$ and using the similar argument to the proof of Theorem 1, we can obtain the above mentioned result.

Example 1. As a special case of (5), we take into account the following nonlinear equation system with two time-varying lags

$$\begin{aligned} &\frac{d}{dt} \left[x(t) + \frac{1}{6+t^2} x(t - \tau(t)) \right] + (1 + \exp(-t)) \left[2x + \frac{x}{1+x^2} \right] \\ &- \left(\frac{1}{4} + \exp(-t) \right) \tanh x(t - \sigma(t)) = 0, \quad t \geq 0. \end{aligned} \tag{14}$$

Here, considering the conditions (3), (4) and (7), the following equality or inequalities can be written:

$$\begin{aligned}
 p(t) &= \frac{1}{6+t^2} \leq \frac{1}{6} = p_0 < 1, \\
 q_1 &= 1 \leq q(t) = 1 + \exp(-t) \leq 2 = q_2, \\
 r_1 &\leq \frac{1}{4} = r(t) = \frac{1}{4} + \exp(-t) \leq \frac{5}{4} = r_2, \\
 h(x) &= 2x + \frac{x}{1+x^2}, \quad h_1(x) = \begin{cases} 2 + \frac{1}{1+x^2}, & x \neq 0 \\ h'(0), & x = 0 \end{cases} \\
 h(0) &= 0, \quad n_1 = 2 \leq h_1(x) \leq 3 = n_2 \\
 0 \leq \tau(t) &= \frac{\sin^2(t)}{2} \leq \frac{1}{2} = \tau_0, \quad \tau'(t) = \frac{\sin 2t}{2} \leq \frac{1}{2} = \delta_1 < 1, \\
 0 \leq \sigma(t) &= \frac{\sin^2(t)}{2} \leq \frac{1}{2} = \sigma_0, \quad \sigma'(t) = \frac{\sin 2t}{2} \leq \frac{1}{2} = \delta_2 < 1, \\
 \alpha &= \frac{2}{3} \quad \text{and} \quad \beta = \frac{3}{2}.
 \end{aligned}$$

As seen in the example above, it is clear that the equation (14) under different initial conditions is stable after a certain time interval. Thus, all the conditions of Theorem 1 are provided.

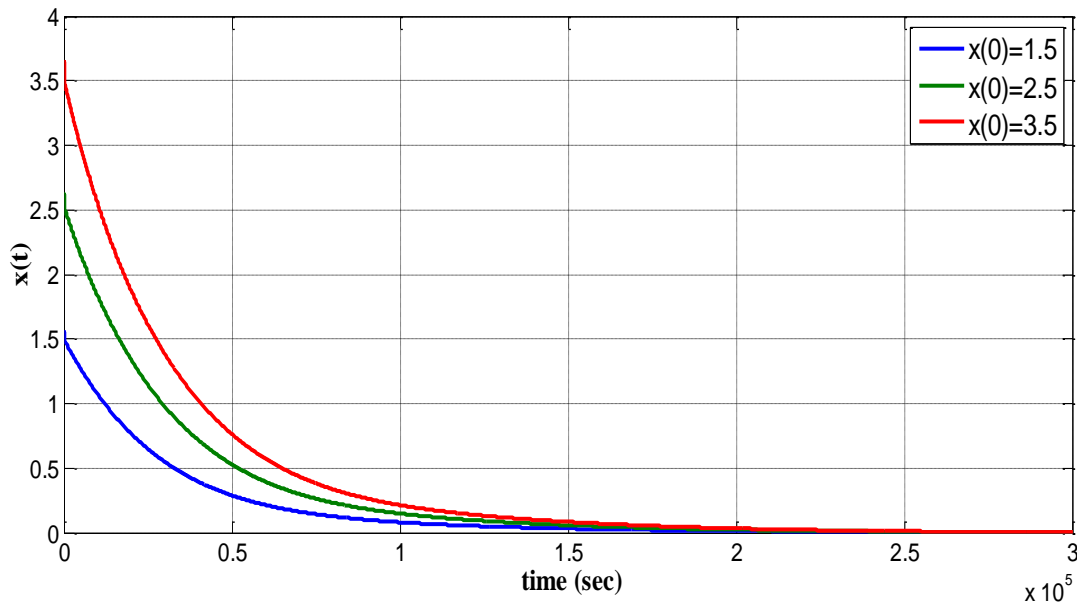


Figure. 1 Trajectories of $x(t)$ of equation (14) in Example 1, for $\tau(t) = \sigma(t) = \frac{\sin^2(t)}{2}$, $t \geq 0$.

3. Conclusion

As a result, we examined the global exponential stability of the problem (2). An appropriate Lyapunov-Krasovskii functional was defined and stability criteria were obtained. An example is given to illustrate the feasibility and usefulness of the results obtained. The MATLAB-Simulink Program was used to illustrate the results of the problem presented in the example. The simulation of the example we consider as a special case of equation (2) is shown in Figure 1. When the Figure is examined it is clear that the equation considered in the example is stable after a certain time interval under different initial conditions. Our results include the results found in the relevant literature and improves them.

References

- [1] Agarwal R.P., Grace S.R. 2000. Asymptotic stability of certain neutral differential equations. *Math. Comput. Modelling*, 31 (8-9): 9-15.
- [2] Altun Y., Tunç C. 2017. On the global stability of a neutral differential equation with variable time-lags. *Bull. Math. Anal. Appl.*, 9 (4): 31-41.
- [3] Cakir M., Arslan D. 2015. The Adomian decomposition method and the differential transform method for numerical solution of multi-pantograph delay differential equations. *Appl. Math.*, 6: 1332-1343.
- [4] Cao J. 2001. Global exponential stability of Hopfield neural networks. *Internat. J. Systems Sci.*, 32 (2): 233-236.
- [5] El-Morshedy H.A., Gopalsamy K. 2000. Nonoscillation, oscillation and convergence of a class of neutral equations. *Nonlinear Anal. Ser. A: Theory Methods*, 40 (1-8):173-183.
- [6] Erbe L., Kong Q., Zhang B. 1995. *Oscillation Theory for Functional Differential Equations*. Marcel Dekker, New York.
- [7] Fridman E. 2002. Stability of linear descriptor systems with delays a Lyapunov-based approach. *J. Math. Anal. Appl.*, 273 (1): 24-44.
- [8] Gopalsamy K. 1992. *Stability and Oscillation in Delay Differential Equations of Population Dynamics*. Kluwer Academic, Netherlands.
- [9] Gopalsamy K., Leung I., Liu P. 1998. Global Hopf-bifurcation in a neural netlet. *Appl. Math. Comput.*, 94: 171-192.
- [10] Keadnarmol P., Rojsiraphisal T. 2014. Globally exponential stability of a certain neutral differential equation with time-varying delays. *Adv. Difference Equ.*, 32, 10 pp.
- [11] Kulenovic M., Ladas G., Meimaridou A. 1987. Necessary and sufficient conditions for oscillations of neutral differential equations. *J. Aust. Math. Soc. Ser. B*, 28: 362-375.
- [12] Li X. 2009. Global exponential stability for a class of neural networks. *Appl. Math. Lett.*, 22 (8): 1235-1239.
- [13] Mohamad S., Gopalsamy K. 2000. Dynamics of a class of discrete-time neural networks and their continuous-time counterparts. *Math. Comput. Simulation*, 53: 1-39.
- [14] Park J.H. 2004. Delay-dependent criterion for asymptotic stability of a class of neutral equations. *Appl. Math. Lett.*, 17 (10): 1203-1206.
- [15] Park J.H., Kwon, O. M. 2008. Stability analysis of certain nonlinear differential equation. *Chaos Solitons Fractals*, 37: 450-453.
- [16] Tunç C. 2015. Convergence of solutions of nonlinear neutral differential equations with multiple delays. *Bol. Soc. Mat. Mex.*, 3 (21): 219-231.
- [17] Tunç C., Altun, Y. 2016. Asymptotic stability in neutral differential equations with multiple delays. *J. Math. Anal.*, 7 (5): 40-53.
- [18] Xu S., Lam J. 2006. A new approach to exponential stability analysis of neural networks with time-varying delays. *Neural Netw.*, 19: 76-83.

Araştırma Makalesi / Research Article

Approximate Solutions of Singularly Perturbed Nonlinear Ill-posed and Sixth-order Boussinesq Equations with Hybrid Method

Derya ARSLAN*

*Department of Mathematics, Faculty of Art and Science, University of Bitlis Eren, 13200, Bitlis, Turkey
(ORCID: 0000-0001-6138-0607)*

Abstract

The aim of this paper is to obtain the approximate solution of singularly perturbed ill-posed and sixth-order Boussinesq equation by hybrid method (differential transform and finite difference method) as a different alternative method. Differential transform method is applied for t –time variable and the finite difference method (central difference approach) is applied for x –position variable. Two examples are presented to demonstrate the efficiency and reliability of the hybrid method. Numerical results are given and compared with exact solution and in literature RDTM solution. The numerical data show that hybrid method is a powerful, quite efficient and is practically well suited for solving nonlinear singular perturbed Boussinesq equations.

Keywords: Sixth-order Boussinesq Equation, Differential Transform Method, Finite Difference Method, Approximate Solution.

Hibrit Metot ile Singüler Pertürbe Nonlinear Ill-posed ve Altıncı Mertebe Boussinesq Denklemlerinin Yaklaşık Çözümleri

Öz

Bu çalışmanın amacı, singüler pertürbe lineer olmayan ill-posed ve altıncı mertebeden Boussinesq denkleminin farklı bir alternatif yöntem olan hibrit metotla (diferansiyel dönüşüm ve sonlu fark metodu) yaklaşık çözümünü elde etmektir. t –zaman değişkeni için diferansiyel dönüşüm metodu ve x –konum değişkeni için sonlu fark metodu (merkezi fark yaklaşımı) uygulanmıştır. Hibrit yöntemin etkinliğini ve güvenilirliğini göstermek için iki örnek sunulmuştur. Nümerik sonuçlar, kesin çözüm ve literatürde yer alan RDTM çözümü ile karşılaştırılmıştır. Sayısal veriler bu yöntemin güçlü, oldukça etkili olduğunu ve nonlineer singüler pertürbe Boussinesq denklemlerini çözmek için pratik olarak uygun olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Altıncı Mertebe Boussinesq Denklemi, Ill-posed Boussinesq Denklemi, Diferansiyel Dönüşüm Metodu, Sonlu Fark Metodu, Yaklaşık Çözüm.

1. Giriş

Boussinesq equation was modeled by Boussinesq in 1872 [1]. Singularly perturbed Boussinesq equation as a dispersive regularization of the ill-posed classical Boussinesq equation for $\varepsilon = 0$ was introduced by Darapi and Hua [2]. The Boussinesq equation is a classical nonlinear equation, which describes the wave phenomenon of physics, and has been widely studied in many fields of physics [3]. There are many documents about these equations such as Z. Feng [4] studied the generalized Boussinesq equation including the singularly perturbed Boussinesq equation, C. Song, H. Li, and J. Li [5] investigated the initial boundary value problem for the singularly perturbed Boussinesq-type equation. Other studies on singularly perturbed Boussinesq equation can be seen in references [2,3,5,6,10-12]. Recently, some powerful and efficient techniques for solving singular perturbed boussinesq equation have used by many mathematicians and physical scientists such as reduced differential transform method [6], homotopy

*Sorumlu yazar: ayredlanu@gmail.com

Geliş Tarihi: 03.12.2018, Kabul Tarihi: 30.03.2019

perturbation method [7] and so on. Hybrid method is also preferred in the solution of many linear and nonlinear problems (see, for instance, [7,12,17-23]).

In this study, the following ill-posed for $\varepsilon = 0$ in Eq. (1) and sixth-order singularly perturbed Boussinesq equation for $\varepsilon = \frac{1}{2}$ in Eq. (2) is examined for the first time by hybrid method:

$$u_{tt} = u_{xx} + u_{xx}^2 + u_{xxxx} \tag{1}$$

and

$$u_{tt} = u_{xx} + u_{xx}^2 + u_{xxxx} + \varepsilon u_{xxxxxx}. \tag{2}$$

The procedure of the method includes the use of differential transform method based on the t –time variable in the ill-posed and sixth order Boussinesq equation and then the central difference method based on the x –position variable and iteration equation is obtained. Then, $Y(i, k)$ terms for $k = 0,1,2,3, \dots$ are obtained. If these terms are written in Equation (4), a series solution or a solution based on mesh points is obtained. Finally, the solution is compared to the exact and RDTM solution [6]. So the effectiveness and applicability of the hybrid method is shown.

This study is organized as follows: Ill- posed and sixth order Boussinesq equation are analyzed by hybrid method (differential transform and finite difference methods). The properties of the ill-posed and sixth order Boussinesq equation are given in the introduction. Hybrid method is defined. The hybrid method is applied to two examples. In the series solution, obtained with the above-mentioned application, the exact and approximate solution values are presented with graphs and tables for some values of x_i and t . Then, these solutions are compared with in the literature [6].

The differential transform method was initially used by Zhou for the solution of linear and nonlinear problems in electrical circuit analysis [26]. Based on the definition and properties of the differential transform method, solution of $u(x, t)$ for the differential transform function $U(i, k) = U(x_i, k)$ that corresponds to the two-variable $u(x, t)$ function, where $x_i = i\Delta x$, Δx is the finite difference step interval and $i = 0,1,2,3, \dots$, based on t –time variable is described as follows [8,9]:

$$u(x, t) = \sum_{k=0}^{\infty} U(i, k)t^k = U(i, 0) + U(i, 1)t + U(i, 2)t^2 + \dots \tag{3}$$

The differential transform of $u(x, t)$ based on t – time variable is defined as follows [8,9]:

$$U(i, k) = \frac{1}{k!} \left[\frac{d^k}{dt^k} u(x, t) \right]_{t=0} \tag{4}$$

The inverse of the $U(i, k)$ differential function based on t is defined as follows [8,9]:

$$u(x, t) = \sum_{k=0}^{\infty} U(i, k)t^k \tag{5}$$

Using the above-mentioned equations and certain mathematical operations, some features of the differential transform method [8,9,18,25,28] are presented in Table 1. These properties will be used to solve the ill-posed and sixth order Boussinesq equation.

Table 1. Some properties of differential transform based on t and x variable

Function	Transform
$\frac{d^2w(x, t)}{dt^2}$	$W(i, k) = (k + 1)(k + 2)W(i, k + 2)$
$w(x, t) = c, \quad c \text{ is constant}$	$W(i, k) = c$

Central difference derivations are defined as

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \rightarrow \frac{u(i + 1, k) - 2u(i, k) + u(i - 1, k)}{\Delta x^2},$$

$$\frac{\partial^4 u}{\partial x^4} \rightarrow \frac{u(i + 2, k) - 4u(i + 1, k) + 6u(i, k) - 4u(i - 1, k) + u(i - 2, k)}{\Delta x^4},$$

$$\frac{\partial^6 u}{\partial x^6} \rightarrow \frac{u(i-3, k) - 6u(i-2, k) + 15u(i-1, k) - 20u(i, k) + 15u(i+1, k) - 6u(i+2, k) + u(i+3, k)}{\square^6}$$

2. Application of the Hybrid Method

In this section, we present two examples to show the effectiveness of hybrid method. The results are compared with [6] and shown in Table 1 and Table 2. The algorithms are computed by computer program.

Example 2. 1

We consider the following singularly perturbed sixth-order Boussinesq equation [6] for $\varepsilon = \frac{1}{2}$, where, $\varepsilon \in (0,1)$ is a very small perturbation parameter:

$$u_{tt} = u_{xx} + u_{xx}^2 - u_{xxxx} + \frac{1}{2}u_{xxxxxx}, \tag{6}$$

with initial conditions

$$u(x, 0) = \frac{-105}{169} \sec^4\left(\frac{x}{\sqrt{26}}\right), \quad u_t(x, 0) = \frac{-210}{2197} \sqrt{\frac{194}{13}} \sec^4\left(\frac{x}{\sqrt{26}}\right) \tan\left(\frac{x}{\sqrt{26}}\right), \tag{7}$$

and exact solution are given by

$$u(x, t) = -\frac{105}{169} \sec^4\left[\frac{1}{\sqrt{26}}\left(x - \sqrt{\frac{97}{169}}t\right)\right].$$

By hybrid method, the solution procedure is given as follows:

Firstly, differential transforms of terms dependent on t – time variable in the sixth-order singularly perturbed Boussinesq equation (6)-(7) are found by using the differential transform method. Secondly, the central differences of derivative terms dependent on the x – position variable are found. The x – position variable is replaced with x_i mesh points in the equation (6)-(7). Finally, we obtain the recurrence relation.

$$\begin{aligned} u_{tt} &\rightarrow (k+1)(k+2)U(i, k+2), \\ u_{xx} &\rightarrow \frac{U(i+1, k) - 2U(i, k) + U(i-1, k)}{\square^2}, \\ u_{xxxx} &\rightarrow \frac{U(i+2, k) - 4U(i+1, k) + 6U(i, k) - 4U(i-1, k) + U(i-2, k)}{\square^4}, \\ u_{xxxxxx} &\rightarrow \frac{U(i-3, k) - 6U(i-2, k) + 15U(i-1, k) - 20U(i, k) + 15U(i+1, k) - 6U(i+2, k) + U(i+3, k)}{\square^6}, \\ u(x, 0) &\rightarrow \frac{-105}{169} \sec^4\left(\frac{x_i}{\sqrt{26}}\right), \\ u_t(x, 0) &\rightarrow \frac{-210}{2197} \sqrt{\frac{194}{13}} \sec^4\left(\frac{x_i}{\sqrt{26}}\right) \tan\left(\frac{x_i}{\sqrt{26}}\right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & U(i, k + 2) \\
 = & \frac{1}{(k + 1)(k + 2)} \left[\frac{U(i + 1, k) - 2U(i, k) + U(i - 1, k)}{\square^2} + \frac{(U(i + 1, k) - 2U(i, k) + U(i - 1, k))^2}{\square^4} \right. \\
 & - \frac{U(i + 2, k) - 4U(i + 1, k) + 6U(i, k) - 4U(i - 1, k) + U(i - 2, k)}{\square^4} \\
 & \left. + \frac{U(i - 3, k) - 6U(i - 2, k) + 15U(i - 1, k) - 20U(i, k) + 15U(i + 1, k) - 6U(i + 2, k) + U(i + 3, k)}{2\square^6} \right].
 \end{aligned}$$

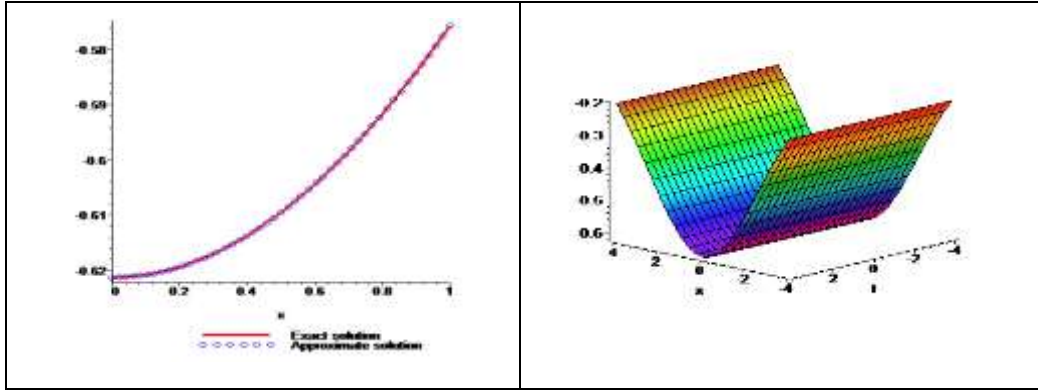
In this recurrence relation given above, $U(i, 2), U(i, 3), U(i, 4), \dots$ differential transform coefficients are found for $k = 0, 1, 2, 3, \dots$ values with 10 iterations. When these differential transform coefficients are written in Equation (3) for $x_i = i\square$, $\square = 0.1$ and $i = 0, 1, 2, \dots$, we obtain as

$$\begin{aligned}
 x_i = 0, \quad u(0, t) &= \sum_{k=0}^{\infty} U(0, k)t^k = U(0, 0) + U(0, 1)t + U(0, 2)t^2 + \dots \\
 &= -0.6213017751 + 0t + (0.5486233244e - 1)t^2 + \dots - 0.6213017749t^{10}, \\
 x_i = 0.1, \quad u(0.1, t) &= \sum_{k=0}^{\infty} U(0.1, k)t^k = U(0.1, 0) + U(0.1, 1)t + \dots \\
 &= -0.6208240650 + (-0.7235058176e - 2)t \\
 &\quad + (0.5488338737e - 1)t + \dots - 0.6208247882t^{10}, \\
 &\quad \dots \\
 x_i = 1, \quad u(1, t) &= \sum_{k=0}^{\infty} U(1, k)t^k = U(1, 0) + U(1, 1)t + U(1, 2)t^2 + \dots \\
 &= -0.5755821336 \pm (0.6623964847e - 1)t + (0.5654247317e - 1)t^2 \dots - 0.5755887573t^{10}.
 \end{aligned}$$

Approximate solutions on x_i mesh points for $t = 0.01$ are obtained and presented in Table 2. When the results are compared to RDTM [6], as seen from Table 2, the difference between the results is quite low. Figure 1 shows hybrid method, exact solution and comparison of them for different values of x .

Table 2. Comparison of numerical results with literature [6] for $t = 0.01$

x	Exact solution	Hybrid approximate solution	Error	RDTM solution [6]
0.0	-0.6213017749	-0.6213639113	0.621364e-4	-0.6210321299
0.1	-0.6208247882	-0.6208868769	0.620887e-4	
0.2	-0.6193949466	-0.6194568923	0.619457e-4	
0.3	-0.6170199269	-0.6170816351	0.617082e-4	
0.4	-0.6137124382	-0.6137738155	0.613773e-4	-0.6139924936
0.5	-0.6094900924	-0.6095510475	0.609551e-4	
0.6	-0.6043752245	-0.6044356680	0.604435e-4	
0.7	-0.5983946672	-0.5984545127	0.598455e-4	
0.8	-0.5915794829	-0.5916386467	0.591638e-4	-0.5921188393
0.9	-0.5839646569	-0.5840230592	0.584023e-4	
1.0	-0.5755887573	-0.5756463220	0.575647e-4	-0.5762424655



Şekil 1. Comparison of exact and approximate solution curves for example 1

Example 2. 2

Now, we will give the following ill-posed Boussinesq equation [6] for $\varepsilon = 0$:

$$u_{tt} = u_{xx} + 3u_{xx}^2 - u_{xxxx}, \tag{8}$$

with the initial conditions

$$u(x, 0) = \frac{2ak^2e^{kx}}{(1 + ae^{kx})^2}, \quad u_t(x, 0) = \frac{2as^3e^{sx}(1 - ae^{sx})\sqrt{1 + s^2}}{(1 + ae^{sx})^3}, \tag{9}$$

where a and s are arbitrary constants. The exact solution of this problem is given as

$$u(x, t) = \frac{2ak^2e^{kx+k\sqrt{1+k^2}t}}{(1 + ae^{kx+k\sqrt{1+k^2}t})^2}$$

The following differential transforms and the central differences are written by hybrid method in the (8)-(9)

$$\begin{aligned} u_{tt} &\rightarrow (k + 1)(k + 2)U(i, k + 2), \\ u_{xx} &\rightarrow \frac{U(i + 1, k) - 2U(i, k) + U(i - 1, k)}{\square^2}, \\ u_{xxxx} &\rightarrow \frac{U(i + 2, k) - 4U(i + 1, k) + 6U(i, k) - 4U(i - 1, k) + U(i - 2, k)}{\square^4}, \\ u(x, 0) \rightarrow U(i, 0) &= \frac{2ak^2e^{kx_i}}{(1 + ae^{kx_i})^2}, \\ u_t(x, 0) \rightarrow U_t(i, 0) &= \frac{2as^3e^{sx_i}(1 - ae^{sx_i})\sqrt{1 + s^2}}{(1 + ae^{sx_i})^3}, \end{aligned}$$

and then the recurrence relation is obtained as following:

$$U(i, k + 2) = \frac{1}{(k + 1)(k + 2)} \left[\frac{U(i + 1, k) - 2U(i, k) + U(i - 1, k)}{\square^2} + \frac{3(U(i + 1, k) - 2U(i, k) + U(i - 1, k))^2}{\square^4} - \frac{U(i + 2, k) - 4U(i + 1, k) + 6U(i, k) - 4U(i - 1, k) + U(i - 2, k)}{\square^4} \right],$$

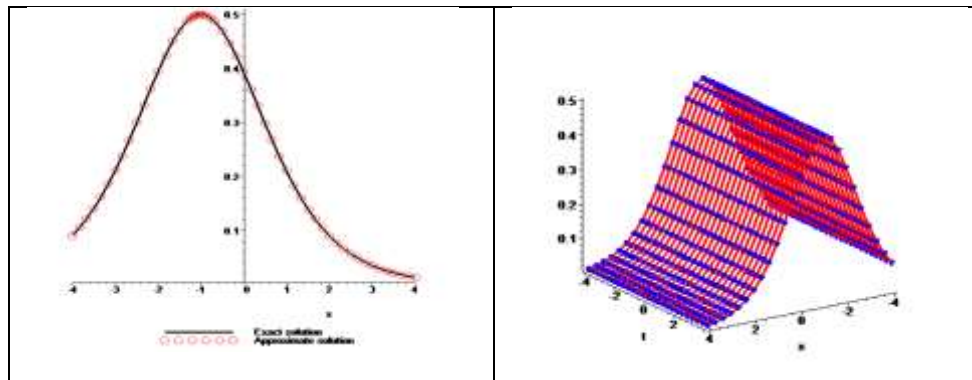
where $U(i, 2), U(i, 3), U(i, 4), \dots$ differential transform coefficients are obtained for $k = 0, 1, 2, 3, \dots$. If these differential transform coefficients are written in the equation (3) for $x_i = i\square, \square = 0.1$ and $i = 0, 1, 2, \dots$, we have the following solutions

$$\begin{aligned}
 x_i = 0, \quad u(0, t) &= \sum_{k=0}^{\infty} U(0, k)t^k = U(0,0) + U(0,1)t + U(0,2)t^2 + \dots \\
 &= 1 + 0t + \dots + 0.3923166756t^{10}, \\
 x_i = 0.01, \quad u(0.01, t) &= \sum_{k=0}^{\infty} U(0.01, k)t^k = U(0.01,0) + U(0.01,1)t + U(0.01,2)t^2 + \dots \\
 &= 1 - 0.03523773790t + \dots + 0.4272669580t^{10}, \\
 &\dots \\
 x_i = 1, \quad u(1, t) &= \sum_{k=0}^{\infty} U(1, k)t^k = U(1,0) + U(1,1)t + U(1,2)t^2 + \dots \\
 &= 1 - 0.2569845178t + \dots + 0.9194087280t^{10}.
 \end{aligned}$$

We only use 10 iterations to get a very good error. Then, approximate solutions on x_i mesh points for $t = 0.01$, $a = 1$, $s = 1$ are obtained. Numerical comparison between RDTM [6] and hybrid method are found in Table 3 which shows hybrid method is more promising. The plot of exact, hybrid solution and comparison of them are shown in Figure 2.

Tablo 3. Comparison of numerical results with literature [6] for $t = 0.01$

χ	Exact solution	Hybrid approximate solution	Error	RDTM solution [6]
0.0	0.3923166756	0.3962794703	0.0039627947	0.4999750000
0.1	0.3738036936	0.3420113793	0.0317923143	
0.2	0.3548355830	0.2941070357	0.0607285473	
0.3	0.3356369702	0.2520482790	0.0835886912	
0.4	0.3164133330	0.2153102515	0.1011030815	0.4791589895
0.5	0.2973483516	0.1833742217	0.1139741299	
0.6	0.2786023734	0.1557379550	0.1228644184	
0.7	0.2603118678	0.1319236644	0.1283882034	
0.8	0.2425897230	0.1114837044	0.1311060186	0.4255084686
0.9	0.2255262178	0.0940042490	0.1315219687	
1.0	0.2091905022	0.0791072428	0.1300832593	0.3906469564



Şekil 2. Comparison of exact and approximate solution curves for example 2

3. Conclusion

In this study, we applied hybrid method to construct approximate solution of singularly perturbed ill-posed and sixth-order Boussinesq equations. Present approximate solution converged to the exact solution of the singularly perturbed ill-posed and sixth-order Boussinesq equations and also compared with RDTM approximate solution of [6]. According to obtained results from examples, it was observed that the hybrid method was very convenient to apply and very useful for finding solutions of nonlinear problems. The main advantage of the hybrid method was to provide the user an analytical approximation

to the solution, in many cases, an exact solution, in a rapidly convergent sequence with elegantly computed terms. We can definitely say that hybrid method should be preferred for solving other partial differential equations.

4. Acknowledgment

The author would like to express his appreciation and gratitude to the editor and the anonymous referees for their comments and suggestions on this paper.

References

- [1] Boussinesq J. 1872. Théorie des ondes et de remous qui se propagent le long d'un canal rectangulaire horizontal, en communiquant au liquide contenu dans ce canal des vitesses sensiblement pareilles de la surface au fond. *Journal Mathematiques Pures Appliquees*, 17: 55-108.
- [2] Darapi P., Hua W. 1999. A Numerical Method for Solving an ill-posed Boussinesq Equation Arising in Water Waves and Nonlinear Lattices. *Applied Mathematics and Computation*, 101: 159-207.
- [3] Dash R.K., Daripa P. 2002. Analytical and Numerical Studies of Singularly Perturbed Boussinesq Equation, *Applied Mathematics and Computation*, 126: 1-30.
- [4] Feng Z. 2003. Traveling Solitary Wave Solutions to the Generalized Boussinesq Equation. *Wave Motion*, 37 (1): 17-23.
- [5] Song C., Li H., Li J. 2013. Initial Boundary Value Problem for the Singularly Perturbed Boussinesq-Type Equation. *Discrete and Continuous Dynamical Systems*, 2013: 709-717.
- [6] Cakır M., Arslan D. 2016. Reduced Differential Transform Method for Singularly Perturbed Sixth-Order Boussinesq Equation. *Mathematics and Statistics: Open Access*, 2 (2): MSOA-2-014.
- [7] Yilmazer R., Bas E. 2012. Explicit Solutions of Fractional Schrödinger Equation via Fractional Calculus Operators, *International Journal of Open Problems in Computer Science and Mathematics*, 238: 1-10.
- [8] Ayaz F. 2004. Solution of the System of Differential Equations by Differential Transform Method. *Appl. Math. Comput.*, 147: 547-567.
- [9] Ayaz F. 2004. Applications of Differential Transform Method to Differential Algebraic Equations. *Appl. Math. Comput.*, 152: 649-657.
- [10] Duran S., Askin M., Tukur A.S. 2017. New Soliton Properties to the Ill-posed Boussinesq Equation arising in Nonlinear Physical Science. *An International Journal of Optimization and Control: Theories & Applications*, 7 (3): 240-247.
- [11] Gao B., Tian H. 2015. Symmetry Reductions and Exact Solutions to the Ill-Posed Boussinesq. *International Journal of Non-Linear Mechanics*, 72: 80-83.
- [12] Süngü İ., Demir H. 2012. Solutions of the System of Differential Equations by Differential Transform / Finite Difference Method. *Nwsa-Physical Sciences*, 7: 1308-7304.
- [13] Süngü İ., Demir H. 2012. Application of the Hybrid Differential Transform Method to the Nonlinear Equations. *Applied Mathematics*, 3: 246-250.
- [14] Yeh Y.L., Wang C.C., Jang M.J. 2007. Using Finite Difference and Differential Transformation Method to Analyze of Large Deflections of Orthotropic Rectangular Plate Problem. *Applied Mathematics and Computation*, 190: 1146-1156.
- [15] Chu H.P., Chen C.L. 2008. Hybrid Differential Transform and Finite Difference Method to Solve the Nonlinear Heat Conduction Problem. *Communication in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 13: 1605-1614.
- [16] Chu S.P. 2014. Hybrid Differential Transform and Finite Difference Method to Solve the Nonlinear Heat Conduction Problems. *WHAMPOA - An Inter disciplinary Journal*, 66: 15-26.
- [17] Chen C.K., Lai H-Y., Liu C.C. 2009. Nonlinear Micro Circular Plate Analysis Using Hybrid Differential Transformation / Finite Difference Method. *CMES*, 40: 155-174.
- [18] Arslan D. 2019. A Novel Hybrid Method for Singularly Perturbed Delay Differential Equations. *Gazi University Journal of Sciences*, 32 (1): 217-223.

- [19] Bas E., Metin Türk, F. 2018. An Application of Comparison Criteria to Fractional Spectral Problem Having Coulomb Potential. *ThermalScience*, 22 (1): 79-S85.
- [20] Bas E., Ozarslan R. 2018. Real World Applications of Fractional Models by Atangana–Baleanu Fractional Derivative. *Chaos, Solitons & Fractals*, 116: 121-125
- [21] Bas E., Ozarslan R., Baleanu D., Ercan A. 2018. Comparative Simulations for Solutions of Fractional Sturm–Liouville Problems with Nonsingular Operators, *Advances in Difference Equations*, 2018 (1): 350.
- [22] Bas E., Acay B., Ozarslan R. 2019. Fractional Models with Singular and Non-Singular Kernels for Energy Efficient Buildings. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, 29 (2): 023110.
- [23] Bas E., Ozarslan R. 2017. Sturm-Liouville Problem via Coulomb Type in Difference Equations. *Filomat*, 31 (4): 989-998.
- [24] Daripa P., Dash R.K. 2001. Weakly Non-local Solitary Wave Solutions of a Singularly Perturbed Boussinesq Equation. *Mathematics and Computers in Simulation*, 55: 393-405.
- [25] Arslan D. 2018. Differential Transform Method for Singularly Perturbed Singular Differential Equations. *Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences*, 23 (3): 254-260.
- [26] Zhou J.K. 1986. *Differential Transformation and its Applications for Electrical Circuits*. Huazhong University Press, Wuhan, China.
- [27] Song C., Li J., Gao R. 2014. Nonexistence of Global Solutions to the Initial Boundary Value Problem for the Singularly Perturbed Sixth-Order Boussinesq-Type Equation. *Journal of Applied Mathematics*, 2014: 7 pages.
- [28] Arslan D. 2018. The Approximate Solution of Fokker-Planck Equation with Reduced Differential Transform Method. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 12 (1): 281-293.
- [29] Mohyud-Din S.T., Muhammad Aslam N. 2009. Homotopy Perturbation Method for Solving Partial Differential Equations. *Zeitschrift Naturforschung*, 64: 157-170.

Araştırma Makalesi / Research Article

***Arabidopsis thaliana* ile *Pseudomonas putida* Arasındaki Etkileşimin *in vitro* Koşullarda Belirlenmesi**

Özlem AKKAYA*

*Gebze Teknik Üniversitesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Kocaeli, Türkiye
(ORCID: 0000-0003-0478-1417)*

Öz

Arabidopsis thaliana genomu dizilenmiş genetik, biyokimyasal ve biyoteknolojik çalışmalarda yaygın olarak kullanılan model bir bitkidir. *Pseudomonas putida* bakterisi ise bitki köklerinde kolonize olabilen, genomu dizilenmiş, bitki büyümesini teşvik eden, patojenik olmayan ve bitki-bakteri etkileşimlerinin anlaşılması için model olmaya aday rizosferik bir bakteridir. Bu nedenle, bu çalışmanın amacı *A. thaliana*'nın *in vitro* çimlenmesi ve fidiciklerinin büyümesi üzerine *P. putida*'nın etkisinin değerlendirilmesidir. Bu amaçla, yüzey sterilasyonu yapılmış *A. thaliana* tohumlarının inokülasyonu için 2×10^3 - 2×10^5 CFU/ml aralığındaki bakteri konsantrasyonları pipetleme metodu kullanılarak denenmiştir. Ayrıca, aynı bakteriyel süspansiyonlar 3, 5, 10 ve 14 günlük *in vitro* koşullarda çimlendirilmiş fidiciklere de uygulanmıştır. Bu araştırma alanı, bitki-bakteri etkileşimlerinde inokülasyonun öneminin anlaşılmasına önemli bir yarar ve bunun yanı sıra daha sonraki kapsamlı çalışmalar için bir katkı sağlayacaktır. Dahası, sonrasında bitki-bakteri etkileşimleri aracılığıyla biyoremediasyonun başarılmasına yardımcı olacaktır.

Anahtar kelimeler: *Arabidopsis*, *Pseudomonas putida*, Bitki-bakteri etkileşimleri.

Determination of Interaction between *Arabidopsis thaliana* and *Pseudomonas putida* Under *in vitro* Conditions

Abstract

Arabidopsis thaliana - is a whole genome sequenced model plant that is commonly used in genetic, biochemical and biotechnological studies. *Pseudomonas putida* is also a genome sequenced plant growth promoting non-pathogenic bacteria that can be colonized on plant roots which can be a good candidate for understanding the plant-bacteria interactions. Therefore, the aim of this study concerns the evaluation of the effects of *P. putida* on the *in vitro* germination and seedling growth of *A. thaliana*. Different bacterial concentrations from 2×10^3 - 2×10^5 CFU/ml will be tested for the inoculation of surface sterilized *A. thaliana* seeds by pipetting method. Moreover, the same bacterial suspensions will also applied to 3, 5, 10 and 14 days old *in vitro* germinated seedlings. This area of research will provide a contribution for extensive further studies together with a significant advance to understand the importance of inoculation in plant-bacteria interactions. Moreover, it will help to achieve bioremediation through plant-bacterial associations for future studies.

Keywords: *Arabidopsis*, *Pseudomonas putida*, plant-bacteria interactions.

1. Giriş

Doğada, sağlıklı ve herhangi bir semptomu olmayan bitkiler; arkealar, mantarlar, bakteriler ve protistalar (tümü bitki mikrobiyotası olarak isimlendirilir) gibi farklı mikroorganizmalar ile birlikte yaşayarak karmaşık bir mikrobiyal topluluk (konsorsiyum) oluşturmakta, bitkinin büyümesi ve gelişmesini iyileştirebilmektedir [1-3]. Bitkilerin köklerinde kolonize olan ve bitki büyümesini teşvik eden rizobakteriler (Plant Growth Promoting Rhizobacteria, PGPR), farklı mekanizmalarla bitki

*Sorumlu yazar: ozlem@gtu.edu.tr

Geliş Tarihi: 12.12.2018, Kabul Tarihi: 29.04.2019

üzerinde etki göstermektedir. Birçok PGPR bitki patojenlerinin inhibisyonu aracılığıyla bitki büyümesini uyarabilir. Bazı PGPR'lar patojenlerin büyüme ve aktivitesini doğrudan inhibe ederken [4]; diğerleri dolaylı yoldan uyarılmış sistemik duyarlılığı (Induced systemic resistance, ISR) harekete geçirerek hastalıkları baskılayabilir. ISR sistemini uyan bakterilerden biride *Pseudomonas* spp.'dir [5]. *P. putida* çürükçül yaşayan bir toprak bakterisi olup; tahıl bitkilerinin köklerinde kolonize olma yeteneğine sahiptir [6,7]. Bitkiye büyümesi için avantaj sağlayan iyi tanımlanmış bir biyokontrol ajanıdır [8].

Özellikle son 10 yıldır modern mikrobiyolojinin farklı alanlarındaki uyumlu birlikteliklerin sonucunda biyoteknolojik kullanıma uygun hale getirilmiş, önemli bir mikroorganizmadır. *P. putida* KT2440 "güvenli soy" olarak tamamen dizilenmiştir [9], yalnızca GRAS olarak sertifikalanmış (Federal Register: Certified Host-Vector Systems. Vol. 47. 1982) bir organizma olmakla kalmayıp; ayrıca biyodegradasyon için de model bir organizma olarak m-ksilen ya da toluen gibi aromatik bileşikler degrade edebilme kapasitesine sahiptir [10]. Bu rizobakteri aynı zamanda çok sayıda bitkide kolonize olma yeteneği göstermiş olup, mısır tohumlarına yapışma özelliği büyük oranda çalışılmıştır [6]. KT2440'ın genom analizleri bakterinin fitohormonların üretimi gibi bitki büyümesini teşvik edici yollarda gerekli genlere sahip olduğunu göstermiştir [11]. KT2440 gibi mutualistik mikroorganizmalar bitkinin direncini artırarak ya da antagonistik etki göstererek bitkiyi patojenlerden koruyabilir [12,13]. Tüm bu yararlı etkileri KT2440'ı tarımsal kullanım için önemli bir biyolojik ajan konumuna getirmektedir.

A. thaliana, küçük boyutu, kolayca kültüre alınması, hızlı yaşam döngüsü, çabuk tohum vermesi, genomunun dizilenmiş olması ve çok sayıda mutant varyantının bulunması nedeniyle, bitkiler ve mikroorganizmalar arasındaki etkileşimlerin araştırılması da dahil olmak üzere bitki biyolojisi çalışmalarında genellikle kullanılan bir bitki türüdür [14]. Ayrıca, *A. thaliana* kullanılarak bitki-bakteri etkileşimleri üzerine birçok çalışma rapor edilmiştir [15-19]. *P. putida* KT2440 bakterisiyle yapılan detaylı çalışmalara karşın; bu bakteri tarafından kök kolonizasyonuna *Arabidopsis* bitkisinin yanıtı hakkında çok detaylı bilgi bulunmamaktadır. Bitki bakteri etkileşimleriyle ilgili çalışmalarda ilk adım, bitkinin en uygun bakteri konsantrasyonu ile en optimal şartlar altında inokülasyonudur.

Bu çalışmada, model bitki *A. thaliana*'nın *in vitro* koşullarda bitki büyümesi ve gelişimi üzerine *P. putida* KT2440'ın etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu hedef doğrultusunda, *A. thaliana* bitkisine ait tohumlar ve fidecikler çeşitli konsantrasyonlardaki bakteri süspansiyonlarıyla pipetleme yöntemi kullanılarak bitki doku kültürü koşullarında inoküle edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, daha sonra bu bakterinin tek başına ya da mikrobiyal topluluklar içinde biyogübre veya fitoremediasyon amaçlı kullanımına yönelik uygulamalar için önemli yarar sağlayacaktır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Bitki Materyali ve Büyüme Koşulları

A. thaliana tohumlarının (Col-0)(Gebze Teknik Üniversitesi, Bitki Biyoteknoloji Laboratuvarından temin edilmiştir), %70' lik (v/v) etanol ile 1-2 dakika süreyle ve sürekli çalkanarak yüzey sterilizasyonu yapılmıştır. Etanolün uzaklaştırılmasından sonra tohumlar 10 dakika %15'lik çamaşır suyuyla (NaOCl) yıkanmıştır. Sterilizasyondan sonra, tohumlar üç kez steril su (dH₂O) ile 5 dakika süreyle durularak, yarı-katı Murashige-Skoog [20; M02 555, pH 5.6; Duchefa, Haarlem, the Netherlands] besiyeri üzerine aktarılmıştır. 10 tohum içerecek şekilde hazırlanan her bir Petri kabı, tohumların eş zamanlı çimlenmesini sağlamak üzere 3 gün boyunca 4°C'ta ve karanlıkta bekletilmiştir. 3 günün sonunda, Petri plakaları 22±2°C'ta 16 saat aydınlık (3000 lüks) ve 8 saat karanlık fotoperiyot koşullarında bitki büyüme odasında dikey olarak büyümeye bırakılmıştır.

2.2. Bakteri Büyüme Koşulları

P. putida KT2440, daha önce *A. thaliana* bitkisiyle yapılmış deneylerde MPYE (Yeast Extract (3gr/l), Pepton (3gr/l), 1 M stok MgCl₂ (1,6mM), 1 M stok CaCl₂ (1mM), pH 7,0) [21] besiyerinin tek başına bitki büyümesi üzerine olumlu etki göstermesi [22] nedeniyle; bu besiyerinde ve 30°C'ta inkübe edilmiştir. Daha sonra 10 ml sıvı MPYE besiyeri tek koloni ile inoküle edilerek 170 rpm'de gece boyu çalkalanarak büyümeye bırakılmıştır. Büyüme sonrası McFarland 0.5 standardı ile eşit olacak şekilde

ayarlanmış bakteri kültürünün 10^{-1} - 10^{-8} arası seri dilüsyonları hazırlanarak, her birinden MPYE katı besiyeri içeren 3'er Petriye 100 µl örnek yayılmıştır. Petri plakaları gece boyu 30°C 'ta inkübasyona bırakılarak; inkübasyon bitiminde 30 ile 300 arasında koloni içerenler seçilmiş ve sayılmıştır. 10^{-6} dilüsyonuna ait Petri plakalarından sırasıyla 139, 104 ve 104 koloni sayılmış, hesaplamalar bakteri konsantrasyonu $[(\text{CFU/ml})=(\text{dilüsyon faktörü} \times \text{Petri plakalarındaki bakteri sayısı})/\text{Petriye yaymada kullanılan hacim (ml)}]$ formülü kullanılarak yapılmıştır. Buna göre büyümüş sıvı kültürdeki bakteri sayısı 1×10^9 CFU/ml'dir.

2.3. Bitkinin Bakteriyle İnokülasyonu

A. thaliana tohum ve *in vitro* koşullarda çimlendirilen fidecik olmak üzere iki farklı fizyolojik evrede, *P. putida* KT2440'nin farklı konsantrasyonlardaki (2×10^3 - 2×10^5 CFU/mL) süspansiyonlarıyla inoküle edilmiştir. Buna göre, vernalizasyondan hemen sonra 0-,3-,5-,10- ve 14-günlük *A. thaliana* bitkileri bakteriyle inokülasyon için kullanılmıştır. İnokülasyon için bakteriyle pipetleme yöntemi [23]'e göre yapılmıştır. 2×10^3 - 2×10^5 CFU/mL olacak şekilde hazırlanan bakteri dilüsyonlarından ve sadece MPYE besiyerinden 1 ml, bu bitkicikler üzerine pipetlenmiştir. Petri plakaları bir süre kurumaya bırakıldıktan sonra, dikey olarak bitki büyüme odasına yerleştirilmiştir. Bakteriyle inoküle edilmeyen *A. thaliana* bitkicikleri kontrol olarak kullanılmıştır. Her bir Petri plakası 10 bitki içerecek ve 3 tekrarlı olacak şekilde hazırlanmış, bitki büyüme odasında 22°C sıcaklıkta 16 saat ışık, 8 saat karanlık fotoperiyot koşullarında büyümeye bırakılmıştır.

2.4. Bitki Çimlenmesi ve Büyümesi Üzerine *P. putida*'nın Etkisinin Değerlendirilmesi

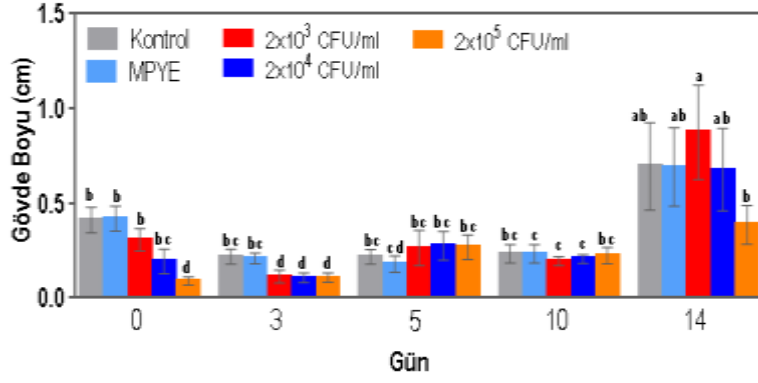
Bitkinin çimlenmesi ve gelişimi üzerine bakterinin etkisini gözlemleyebilmek amacıyla, 0-,3-,5-,10-günlük iken bakteriyle inoküle edilen bitkilerin 14. gününde; 14-günlük iken bakteriyle inoküle edilen bitkilerin ise 21. gününde bitki gövde boyu, kök boyu, taze ağırlık ve kuru ağırlığı belirlenmiştir.

2.5. İstatistiksel Analizler

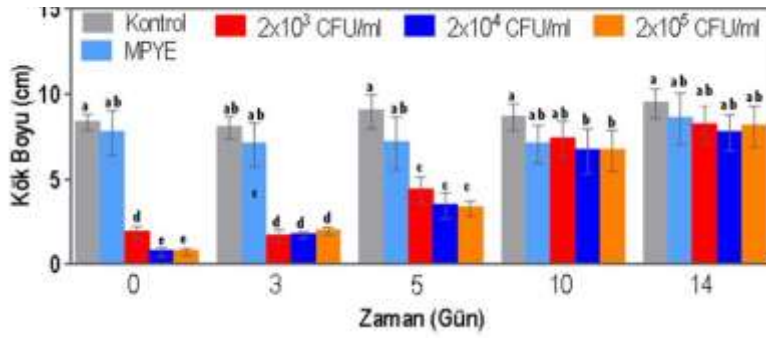
Verilerdeki değişkenliği hızlı bir şekilde görmek için bütün çalışma sonuçlarının tanımlayıcı analizleri SPSS 12.0 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Denemeler arasındaki farklılıkların belirlenebilmesi için veriler ANOVA ile değerlendirilmiştir. İstatistiksel olarak farklı görülen işlemler belirlendiğinde ortalama veriler arasındaki farklılıklar $P \leq 0.05$ seviyesinde LSD çoklu karşılaştırma testine tabi tutulmuştur. Oransal veriler ise Ki kare (X^2) testi ile istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Çalışmanın başlangıcında yapılan ön denemelerde farklı konsantrasyonlardaki *P. putida*'nın *A. thaliana* tohum çimlenme yüzdesine olumsuz bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir [24]. Pipetleme yöntemi aracılığıyla bakteri ile inoküle edilen *A. thaliana* tohum ve fideciklerinin kök ve gövde boyu analizlerine göre; bakteri tohum (0. gün) veya fideciklerin erken gelişimsel dönemlerinde (3-5-günler) inoküle edildiğinde; muhtemelen yol açtığı stres nedeniyle bitkiciklerin kök ve gövde büyümesini inhibe etmiş; ancak fidecik gelişiminin daha ileri safhalarında (14. gün) bu etki ortadan kalkarak; gövde ve kök boyu için denenen tüm bakteri konsantrasyonlarında, Şekil 1 ve Şekil 2'de belirtildiği gibi kontrol grubuyla benzer oranlarda büyüme kaydedilmiştir.

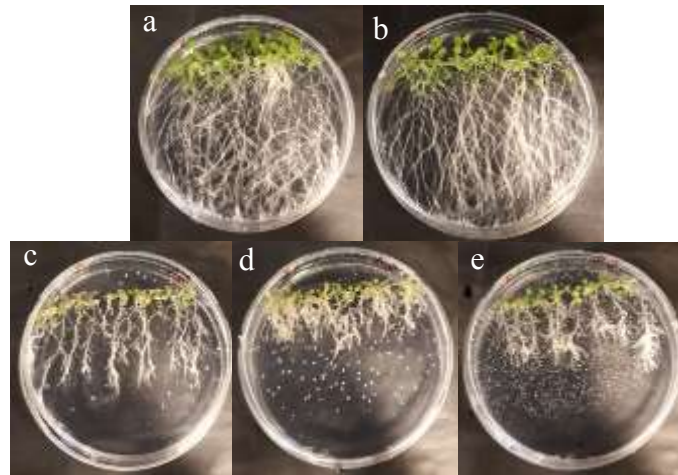


Şekil 1. *A. thaliana* bitkisinin gövde boyu üzerine *P. putida* KT2440 bakterisinin farklı konsantrasyonlarının etkisi



Şekil 2. *A. thaliana* bitkisinin kök boyu üzerine *P. putida* KT2440 bakterisinin farklı konsantrasyonlarının etkisi

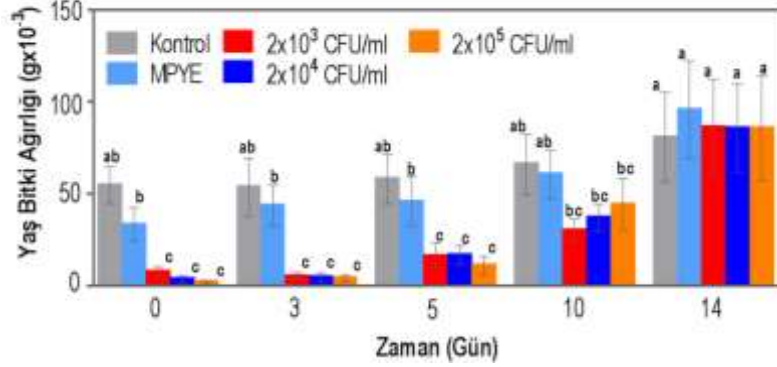
Bakterinin artan konsantrasyonlarının bitki gelişimi üzerine oluşturduğu etki; Şekil 3’de verildiği gibi bitki morfolojisinde de gözlenmiştir. Artan bakteri konsantrasyonu kök boyunda kısalmaya yol açarken; lateral köklerde ve kök tüylerinde artışa neden olmuştur.



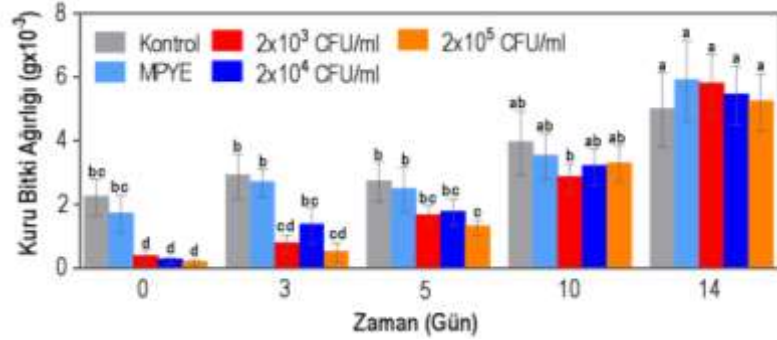
Şekil 3. 5. günlük iken bakteriyel inoküle edilen *A. thaliana* bitkiciklerinin 14. günde morfolojik görünüşleri a) Kontrol, b) Sadece MPYE besiyeriyle inokülasyon, c) 2×10^3 CFU/ml, d) 2×10^4 CFU/ml, e) 2×10^5 CFU/ml bakteriyel inokülasyon

Bitkinin yaş ve kuru ağırlığına bakıldığında ise; 0, 3, 5 ve 10 günlük iken bakteriyel inoküle edilen bitkiciklerde; bakteri konsantrasyonunun 2×10^3 CFU/ml ve üzerinde olduğu durumlarda; Şekil 4

ve Şekil 5’de belirtildiği üzere yaş bitki ve kuru bitki ağırlığında azalma tespit edilirken; bitkinin 14. gününde uygulanan bakteriyel inokülasyonlar ise bitkinin yaş ve kuru ağırlığında kontrol grubuyla benzer sonuçlar ortaya çıkarmıştır.



Şekil 5. *A. thaliana* bitkisinin yaş ağırlığı üzerine *P. putida* KT2440 bakterisinin farklı konsantrasyonlarının etkisi



Şekil 6. *A. thaliana* bitkisinin kuru ağırlığı üzerine *P. putida* KT2440 bakterisinin farklı konsantrasyonlarının etkisi

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada bir toprak bakterisi olan *P. putida* KT2440’ın farklı fizyolojik evrelerinde *A. thaliana*’nın çimlenmesi ve gelişimi üzerine etkisi *in vitro* koşullarında değerlendirilmiştir. Bitkiyle inokülasyon için pipetleme yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; bakterinin denenen tüm konsantrasyonları bitki büyümesinin erken evrelerinde olumsuz etki gösterirken; ilerleyen dönemlerde bitkinin kök uzunluğu, gövde uzunluğu, yaş ve kuru ağırlığında kontrol grubuyla benzer veriler elde edilmiştir. Bu sonuçlar, bitki-bakteri etkileşim çalışmaları için uygulanan bakteri konsantrasyonunun yanı sıra; bitkinin en uygun fizyolojik evresinde muamelenin de önemine dikkat çekmektedir. *P. putida* KT2440 özellikle degradasyon çalışmaları için elverişli, metabolik olarak çok yönlü bir bakteridir. Bu çalışmada bakterinin bitki büyüme ve gelişimini olumsuz yönde etkilemeyen optimal konsantrasyonu (2×10^{-3} CFU/ml) ve inokülasyon zamanı (14. gün) tespit edilmiştir.

Elde edilen veriler, söz konusu bakterinin sürdürülebilir tarım ürünlerinin gelişimi için biyogübre olarak ya da fitoremediasyon gibi farklı amaçlara hizmet etmek üzere tek başına veya farklı bakteriyel türlerden oluşturulacak mikrobiyal topluluklar içinde yer alarak bitkiye fayda sağlama potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Gebze Teknik Üniversitesi BAP (2018-A105-41) tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Buee M., De Boer W., Martin F., van Overbeek L., Jurkevitch E. 2016. The rhizospherezoo: an overview of plant-associated communities of microorganisms, including phages, bacteria, archaea, and fungi, and of some of their structuring factors. *Plant Soil*, 321:189-212.
- [2] Berendsen R.L., Pieterse C.M.J., Bakker P.A.H.M. 2012. The rhizosphere microbiome and plant health. *Trends in Plant Science*, 17: 478-86.
- [3] Vorholt J.A. 2012. Microbial life in the phyllosphere. *Nature Review Microbiology*, 10: 828-40.
- [4] Doornbos R.F., Van Loon L.C., Bakker P.A.H.M. 2012. Impact of root exudates and plant defense signaling on bacterial communities in the rhizosphere. *Agronomy for Sustainable Development*, 32: 227-243.
- [5] Pieterse C.M.J., Zamioudis C., Berendsen R.L., Weller D.M., Van Wees S.C.M., Bakker P.A.H.M. 2014. Induced systemic resistance by beneficial microbes. *Annual Review of Phytopathology*, 52: 347-375.
- [6] Espinosa-Urgel M., Salido A., Ramos J.L. 2000. Genetic analysis of functions involved in adhesion of *Pseudomonas putida* to seeds. *Journal of Bacteriology*, 182: 2363-2369.
- [7] Molina L., Ramos C., Duque E., Ronchel M.C., Garcia J.M., Wyke L., Ramos J.L. 2000. Survival of *Pseudomonas putida* KT2440 in soil and in the rhizosphere of plants under greenhouse and environmental conditions. *Soil Biology and Biochemistry*, 32: 315-321.
- [8] Weller D.M. 2007. *Pseudomonas* biocontrol agents of soilborne pathogens: looking back over 30 years. *Phytopathology*, 97: 250-256.
- [9] Nelson K.E., Weinel C., Paulsen I.T., Dodson R.J., Hilbert H., Martins dos Santos V.A.P., Brinkac L. 2002. Complete genome sequence and comparative analysis of the metabolically versatile *Pseudomonas putida* KT2440. *Environmental Microbiology*, 4: 799-808.
- [10] Jiménez J.I., Miñambres B., García J. L., Díaz E. 2002. Genomic analysis of the aromatic catabolic pathways from *Pseudomonas putida* KT2440. *Environmental Microbiology*, 4: 824-841.
- [11] Wu X., Monchy S., Taghavi S., Zhu W., Ramos J., Van der., Lelie D. 2010. Comparative genomics and functional analysis of niche-specific adaptation in *Pseudomonas putida*. *FEMS Microbiology Reviews*, 35: 299-323.
- [12] Matilla Miguel A., Ramos J.L., Bakker P.A., Doornbos R., Badri D.V., Vivanco J.M., Ramos-González M.I. 2010. *Pseudomonas putida* KT2440 causes induced systemic resistance and changes in *Arabidopsis* root exudation. *Environmental Microbiology Reports*, 2 (3): 381-388.
- [13] Neal A.L., Ton J. 2013. Systemic defense priming by *Pseudomonas putida* KT2440 in maize depends on benzoxazinoid exudation from the roots. *Plant Signaling & Behaviour*, 8: e22655.
- [14] Koornneef M., Meinke D. 2010. The development of *Arabidopsis* as a model plant. *The Plant Journal*, 61 (6): 909-921.
- [15] Dodds P.N., Rathjen J.P. 2010. Plant immunity: towards an integrated view of plant-pathogen interactions. *Nature Reviews Genetics*, 11: 539-548.
- [16] MacLean A.M., Sugio A., Makarova O.V., Findlay K.C., Grieve V.M., Tóth R., Nicolaisen M., Hogenhout S.A. 2011. Phytoplasma effector SAP54 induces indeterminate leaf-like flower development in *Arabidopsis* plants. *Plant Physiology*, 157: 831-841.
- [17] Ouibrahim Laurence and Carole Caranta. 2013. Exploitation of natural genetic diversity to study plant-virus interactions: what can we learn from *Arabidopsis thaliana*? *Molecular plant pathology*, 14 (8): 844-854.
- [18] Windram, O., Penfold, C.A. Denby K.J. 2014. Network modeling to understand plant immunity. *Annual review of phytopathology*, 52.
- [19] Pieterse C.M.J., Zamioudis C., Berendsen R.L., Weller D.M., Van Wees S.C.M., Bakker P.A.H.M. 2014. Induced systemic resistance by beneficial microbe. *Annual Review of Phytopathology*, 52: 347-375.
- [20] Murashige T., Skoog F. 1962. A revised medium for rapid growth and bio-assays with tobacco tissue cultures. *Physiologia Plantarum*, 15 (3): 473-497.
- [21] Zannoni D., Venturoli G., Daldal F. 1992. The role of the membrane bound cytochromes of b- and c-type in the electron transport chain of *Rhodobacter capsulatus*. *Archives of Microbiology*, 157: 367-374.

- [22] Batool M. 2018. Determination of interaction between *Arabidopsis thaliana* and putative endophytic bacterium associated with fraser photinia. Gebze Technical University, Department of Molecular Biology and Genetics, Master Thesis, 64 pages, Kocaeli.
- [23] Ishiga Y., Ishiga T., Uppalapati S.R., Mysore, K.S. 2011. Arabidopsis seedling flood-inoculation technique: a rapid and reliable assay for studying plant-bacterial interactions. *Plant Methods*, 7: 32.
- [24] Akkaya, Ö., Arslan E., Özden Çiftçi Y. 2018. Influence of *Pseudomonas putida* on in vitro germination and seedling growth of *Arabidopsis thaliana*, 2nd International Congress on Advances in Bioscience and Biotechnology (ICABB), Page 47, June 26-30, Podgorica, Montenegro.

Araştırma Makalesi / Research Article

Çoklu Doğrusal Regresyon Kullanılarak Monokarboksilik Asitlerin Bazı Termodinamik Özelliklerin Belirlenmesi

Özge ÇOLAKOĞLU HAVARE*

*Mersin Üniversitesi, Matematik Bölümü, Mersin
(ORCID: 0000-0003-4094-3380)*

Öz

Topolojik indeksler, moleküler G grafi aracılığıyla elde edilmiş moleküler yapının nümeriksel tanımlayıcısıdır. Topolojik indeksler, yapı-özellik ilişkisi (QSPR), yapı-aktivite ilişkisi (QSAR) ve kimya, nanoteknoloji ve farmakolojideki yapısal tasarım gibi moleküllerin özelliklerini incelemek için kullanılır. Başlıca görevi QSAR QSPR modellerinde sayısal bir moleküler tanımlayıcı olarak çalışmaktır. Üstelik kaynama noktası, buharlaşma ve kararlılık entalpisi gibi fizikokimyasal özellikler, QSAR/QSPR modelleri ile öngörülebilir. Bu çalışmada, tek karbonlu asitlerin termodinamik özelliklerini tahmin etmek için Forgotten topolojik indeks, Forgotten coindex, max-min Rodeg indeksi ve ters toplam indeg indeksi kullanılarak QSPR (Nicel Yapı - Özellik İlişkisi) modeli tasarlanmıştır. Termodinamik özellikler ile topolojik indeksler arasındaki ilişki analizi çoklu doğrusal regresyon yöntemi kullanılarak yapıldı.

Anahtar kelimeler: Topolojik indeks, Forgotten topolojik indeks, Maks-min Rodeg topolojik indeks, Ters Toplam indeg indeksi, Tek karbonlu asitler, QSPR.

Determination of Some Thermodynamic Properties of Monocarboxylic Acids using Multiple Linear Regression

Abstract

Topological indices are the numerical descriptor of a molecular structure obtained via molecular graph G. Topological indices are used for studying the properties of molecules such as structure-property relationship (QSPR), structure-activity relationship (QSAR) and structural design in chemistry, nanotechnology, and pharmacology. Its main role is to work as a numerical molecular descriptor in QSAR/QSPR models. Moreover, physicochemical properties such as boiling point, enthalpy of vaporization, and stability could be envisaged by QSAR/QSPR models. In this study, the QSPR (Quantitative Structure Property Relationship) model is designed using the Forgotten topological index, the Forgotten coindex, the max-min Rodeg index, and the inverse sum indeg index to predict the thermodynamic properties of monocarboxylic acids. The relationship analysis between the thermodynamic properties and the topological indices was done by using the multiple linear regression method.

Keywords: Topological index, Forgotten topological index, Max-min Rodeg index, Inverse sum indeg index, Monocarboxylic Acids, QSPR.

1. Introduction

Computing the connectivity indices of molecular graphs is a meaningful branch in chemical graph theory. Chemical graph theory focuses on finding topological indices which are numerical quantity related to a graph that does not depend on a labeling of its vertices. It is interested in finding topological indices which are well correlated with the chemical properties of the chemical molecules. Topological indices are also used for studying the properties of molecules such as the structure property relationship (QSPR), the structure-activity relationship (QSAR), and the structural design in chemistry,

*Sorumlu yazar: ozgeclkgl@gmail.com

Geliş Tarihi: 21.12.2018, Kabul Tarihi: 07.05.2019

nanotechnology, and pharmacology. The first topological index is the Wiener index, which was introduced by Harold Wiener. It was used for the correlation of the measured properties of molecules with their structural features by H. Wiener in 1947 [1]. In the last seventy years, many topological indices have been defined and many applications in nanotechnology and pharmacology have been made [2].

Let G be a simple connected graph with a vertex set $V(G)$ and edge set $E(G)$ in chemical graph theory. An edge of G is e , which connects the vertices u and v . And also it writes $e = uv$, u and v are adjacent. A simple graph is an unweighted, undirected graph without loops or multiple edges. A connected graph is a graph which is a path between all the pairs of vertices. We refer to this for an undefined term and a notation [3].

A molecular graph is a simple graph. Its vertices and edges represent the atoms and the bonds, respectively. Note that hydrogen atoms are omitted. The topological index, which is known as a graph based molecular descriptor or graph invariant, is a graph-theoretic invariant characterizing numerically the topological structure of a molecule [4].

In 1972, within a study of the structure dependence of total p -electron energy (E), Gutman and Trinajstić used the Forgotten index for the first time, but this topological index was not named [5]. Furtula and Gutman called this an index for the first time in 2015 and examined its properties. In 1972, they used the first Zagreb index, but 10 years later, they introduced this index and explored its properties. Recently, the forgotten index $F(G)$ or F -index was introduced by Furtula and Gutman as the revised version of the first and second Zagreb index in 2015. The Forgotten index is defined as

$$F(G) = \sum_{u \in V(G)} d(u)^3 = \sum_{uv \in E(G)} (d(u)^2 + d(v)^2) \quad (1)$$

where $d(u)$ is denoted as the degree of vertex u [6]. Furtula and Gutman proved that the $F(G)$ index is quite similar to the first Zagreb index and is also better to use for testing the chemical and pharmacological properties of drug molecular structures. Thus, this topological index attracts attention in terms of academic and industrial areas. $F(G)$ of a special molecular graph has recently been studied in chemical, nanomaterials and pharmaceutical engineering [7].

Like the Zagreb coincides corresponding to $F(G)$, Nilanjan De et al., (2016) introduced a new invariant, the Co- $F(G)$ which is defined as follows

$$Co - F(G) = \bar{F}(G) = \sum_{uv \in E(\bar{G})} (d(u)^2 + d(v)^2) = \sum_{uv \notin E(G)} (d(u)^2 + d(v)^2) \quad (2)$$

Like Zagreb coincides, F -coindex of G [$Co-F(G)$] is not the F -index of G [$F(G)$]. Here the sum runs over $E(G)$, but the degree is with respect to G [8]. De et al. showed that the logarithm of the octanol water partition coefficient values with high accuracy using $Co-F(G)$ values of octane isomers.

In 2010, D. Vukicevic and M. Gasperov introduced Adriatic indices, which were obtained by the analysis of well-known indices such as the Randić and Wiener index. In addition, QSAR and QSPR studies of them have been performed. There have been three classes of Adriatic descriptors defined. One of these descriptors is the Discrete Adriatic, which consists of 148 descriptors. They have very good predictive properties. Thus, many scientists have studied these indices. Two of the Discrete Adriatic descriptors are the max-min Rodeg index and the inverse sum indeg index [9].

The Max-min Rodeg index is the best predictor for the enthalpy of the vaporization and standard enthalpy of the vaporization in the set of octane isomers and also for the log water activity coefficient in the set of polychlorobiphenyles. This index is defined as:

$$Mm_{sde}(G) = \sum_{uv \in E(G)} \sqrt{\frac{\max\{d_u, d_v\}}{\min\{d_u, d_v\}}} \quad (3)$$

where $d(u)$ is denoted as the degree of vertex u (see [9]-[11]).

The inverse sum indeg index, $ISI(G)$, which is the best predictor for the total surface area octane isomers, is defined as:

$$ISI(G) = \sum_{uv \in E(G)} \frac{d_u d_v}{d_u + d_v} \quad ([9], [12]). \quad (4)$$

Various regression methods are implemented for the QSPR and QSAR models (see [13, 14]). Shafiei studied the thermodynamic properties of the monocarboxylic acids in QSPR with linear models using Randic, Balaban, Szeged indices, and Harary numbers [15]. Hosseini and Shafiei represented the QSPR model with multiple linear regression analysis for the prediction of entropy and of the gas heat capacity of benzene derivatives using topological indices [16, 17]. Mohammadinasab determined the critical properties of alkenes' derivatives using multiple linear regressions [18]. Khadikar and Karmarkar obtained the best results using curvilinear correlations [19].

In this study, some topological indices of monocarboxylic acids via the graph theory were calculated. Then the most appropriate topological indices with the model of multiple linear regressions for predicting the thermodynamic properties of monocarboxylic acids were found.

2. Materials and Methods

The benchmark sets and structural formula of the thermodynamic properties of the monocarboxylic acids were taken from [15], [20], and [21]. Table 1 shows the thermodynamic properties of the monocarboxylic acids.

Table 1. The values of Enthalpies of formation of liquid (ΔH_f° kJ/mol), Enthalpies of combustion of liquid (ΔH_c° kJ/mol), Enthalpies of vaporization (ΔH_{vap}° kJ/mol) and Enthalpies of sublimation (ΔH_{sub}° kJ/mol) of monocarboxylic acids ($C_2H_4O_2$ - $C_{20}H_{40}O_2$) at conditions (normally 298.15 K, 1 atm).

Name of compounds	Formula	Enthalpies of formation of liquid	Enthalpies of combustion of liquid	Enthalpies of vaporization	Enthalpies of sublimation
Acetic acid	$C_2H_4O_2$	483,50	875,16	46,3	49,7
Propanoic acid	$C_3H_6O_2$	510,8	1527,3	50	56,1
Butanoic acid	$C_4H_8O_2$	533,9	2183,5	54,9	62,9
Pentanoic acid	$C_5H_{10}O_2$	558,9	2837,8	58,2	69
Hexanoic acid	$C_6H_{12}O_2$	581,8	3494,3	63	75
Heptanoic acid	$C_7H_{14}O_2$	608,5	4146,9	64,8	81,7
Octanoic acid	$C_8H_{16}O_2$	634,8	4799,9	69,4	86,9
Nonanoic acid	$C_9H_{18}O_2$	658	5456,1	72,3	93,6
Decanoic acid	$C_{10}H_{20}O_2$	713,7	6079,3	76,3	100,8
Undecanoic acid	$C_{11}H_{22}O_2$	736,2	6736,5	78,9	106,7
Dodecanoic acid	$C_{12}H_{24}O_2$	775,1	7377	82,2	115,9
Tridecanoic acid	$C_{13}H_{26}O_2$	807,2	8024,2	84,9	121,2
Tetradecanoic acid	$C_{14}H_{28}O_2$	834,1	8676,7	87,7	130,2
Pentadecanoic acid	$C_{15}H_{30}O_2$	862,4	9327,7	91,4	136,5
Hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	892,2	9977,2	94,5	144,3
Heptadecanoic acid	$C_{17}H_{34}O_2$	924,4	10624,4	100,7	159,6
Octadecanoic acid	$C_{18}H_{36}O_2$	947,2	11280,1	102,8	164,7
Nonadecanoic acid	$C_{19}H_{38}O_2$	984,1	11923,4	105	172,9
Eicosanoic acid	$C_{20}H_{40}O_2$	1012,6	12574,2	109,9	179,2

Multiple linear regression models can be defined as a linear equation of the form:

$$Y = a + b_1X_1 + \dots + b_pX_p; \quad n, R^2, s, F$$

where Y is the response or dependent variable, a is the regression model constant, b_i ($i = 1, \dots, p$) are the coefficients for the individual descriptor, X_i ($i = 1, \dots, p$), X_i ($i = 1, \dots, p$) are independent variables. n is the number of samples used for building the regression equation, R^2 is correlation coefficient, s is the standard error deviation, and F is the calculated value of the F-ration test. For

detailed information see [22]. R. Todeschini in [23] represented to select the best model in a population of models that can be used with any of the parameter $\max(R^2)$, $\max(F)$.

In [23] and [24] it was reported that the best regression model was the multiple linear regression model. During this study, the multiple linear regression analysis showed better results than the linear regression analysis. Hence, the multiple linear regression analysis is studied in this paper.

The multiple linear regression analyses were implemented using SPSS statistical software. The independent variables in the multiple regression models are the Forgotten index, the Forgotten coindex, the max-min Rodeg index, and the inverse sum indeg index of 19 monocarboxylic acids.

3. Results and Discussion

By (1) -(4) formulas, the topological indices of 19 monocarboxylic acids firstly were computed to design the QSPR. Table 2 shows the value of the topological indices of 19 monocarboxylic acids.

Table 2. The value of topological indices of 19 monocarboxylic acids

Formula	$Mm_{sde}(G)$	$F(G)$	Co- $F(G)$	$ISI(G)$
C ₂ H ₄ O ₂	5	30	6	2
C ₃ H ₆ O ₂	6,1	38	26	3,3666
C ₄ H ₈ O ₂	7,1	46	54	4,6666
C ₅ H ₁₀ O ₂	8,1	54	90	5,6666
C ₆ H ₁₂ O ₂	9,1	62	105	6,6666
C ₇ H ₁₄ O ₂	10,1	70	186	7,6666
C ₈ H ₁₆ O ₂	11,1	78	246	8,6666
C ₉ H ₁₈ O ₂	12,1	86	214	9,6666
C ₁₀ H ₂₀ O ₂	13,1	94	390	10,6666
C ₁₁ H ₂₂ O ₂	14,1	102	474	11,6666
C ₁₂ H ₂₄ O ₂	15,1	110	566	12,6666
C ₁₃ H ₂₆ O ₂	16,1	118	666	13,6666
C ₁₄ H ₂₈ O ₂	17,1	126	774	14,6666
C ₁₅ H ₃₀ O ₂	18,1	134	890	15,6666
C ₁₆ H ₃₂ O ₂	19,1	142	1014	16,6666
C ₁₇ H ₃₄ O ₂	20,1	150	1146	17,6666
C ₁₈ H ₃₆ O ₂	21,1	158	1286	18,6666
C ₁₉ H ₃₈ O ₂	22,1	166	1439	19,6666
C ₂₀ H ₄₀ O ₂	23,1	174	1590	20,6666

The following structure-property models were obtained for the Forgotten Topological index, the Co-forgotten index, the Max-min Rodeg index, and the inverse sum indeg index.

$$\Delta H^o_f = 343,097 + 25,577Mm_{sde}(G) + 0,159Mm_{sde}(G)^2 \quad n=19, R^2=0.998, F=3581.557 \quad (5)$$

$$\Delta H^o_f = 375,701 + 3,293F(G) + 0,002F(G)^2 \quad n=19, R^2=0.998, F=3718.134 \quad (6)$$

$$\Delta H^o_f = 511,652 + 0,537(\text{Co- } F(G)) + 0,000(\text{Co- } F(G))^2 \quad n=19, R^2=0.992, F=995.346 \quad (7)$$

$$\Delta H^o_f = 343,097 + 25,577 ISI(G) + 0,159 ISI(G)^2 \quad n=19, R^2=0.997, F=2600.798 \quad (8)$$

From equations (5) -(8) and, according to the correlation coefficients and F, equation (6) describes the best model for ΔH^o_f .

$$\Delta H^{\circ}_C = -2386.650 + 645.388 Mm_{sde}(G) + 0.1 Mm_{sde}(G)^2 \quad n=19, R^2=1, F=694396.497 \quad (9)$$

$$\Delta H^{\circ}_C = -1564.468 + 81.624 F(G) - 0.002 F(G)^2 \quad n=19, R^2=1, F=1731510.573 \quad (10)$$

$$\Delta H^{\circ}_C = 1817.865 + 11.635 Co - F(G) - 0.003 (Co - F(G))^2 \quad n=19, R^2=0.983, F=457.894 \quad (11)$$

$$\Delta H^{\circ}_C = -494.359 + 593.910 ISI(G) + 1.980 ISI(G)^2 \quad n=19, R^2=1, F=26478.053 \quad (12)$$

From equations (9)-(12) and, according to the correlation coefficients and F, the ideal model is equation (10).

$$\Delta H^{\circ}_{vap} = 28.877 + 3.672 Mm_{sde}(G) - 0.009 Mm_{sde}(G)^2, \quad n=19, R^2=0.998, F=3675.803 \quad (13)$$

$$\Delta H^{\circ}_{vap} = 33.562 + 0.461 F(G) + 0.000 F(G)^2, \quad n=19, R^2=0.998, F=3531.400 \quad (14)$$

$$\Delta H^{\circ}_{vap} = 52.752 + 0.061 Co - F(G) - 1.97E-5 (Co - F(G))^2, \quad n=19, R^2=0.973, F=293.849 \quad (15)$$

$$\Delta H^{\circ}_{vap} = 39.438 + 3.361 ISI(G) + 0.001 ISI(G)^2, \quad n=19, R^2=0.998, F=4572.565 \quad (16)$$

From equations (13)-(16), the best ideal model is equation (16).

$$\Delta H^{\circ}_{sup} = 26.503 + 4.311 Mm_{sde}(G) + 0.103 Mm_{sde}(G)^2, \quad n=19, R^2=0.999, F=5348.880 \quad (17)$$

$$\Delta H^{\circ}_{sup} = 32.127 + 0.581 F(G) + 0.002 F(G)^2, \quad n=19, R^2=0.998, F=5210.228 \quad (18)$$

$$\Delta H^{\circ}_{sup} = 58.396 + 0.114 Co - F(G) + 0.114 Co - F(G)^2, \quad n=19, R^2=0.988, F=666.779 \quad (19)$$

$$\Delta H^{\circ}_{sup} = 40.156 + 4.406 ISI(G) + 0.118 ISI(G)^2, \quad n=19, R^2=0.999, F=5744.892 \quad (20)$$

From equations (17)-(20), the ideal model is equation (20).

We know that the best QSPR models must have correlation coefficient $R^2=1$. Consequently, according to the above results, the Forgotten Topological index can be used for predicting the enthalpies of the formation of the liquid and the enthalpies of the combustion of a liquid of the monocarboxylic acids. The inverse sum indeg index can be used to predict the enthalpies of vaporization and the enthalpies of the sublimation of the monocarboxylic acids.

4. Conclusions

The Forgotten index, the max-min Rodeg index, the inverse sum indeg index, and the Forgotten Coindex have been described and studied in recent years. They are frequently used in chemistry and pharmacology. Through these indices, multiple linear regression models were created to predict some thermodynamic properties of monoacids.

The most accurate results for the prediction of the enthalpies of the formation of the liquid (ΔH°_f kJ/mol), the enthalpies of the combustion of liquid (ΔH°_C kJ/mol), the enthalpies of the vaporization (ΔH°_{vap} kJ/mol), and the enthalpies of the sublimation (ΔH°_{sub} kJ/mol) of monocarboxylic acids can be used with the Forgotten index, the Forgotten index, the inverse sum indeg index, and the inverse sum indeg topological index, respectively.

References

- [1] Wiener H. 1947. Structural Determination of Paraffin Boiling Points. Journal of the American Chemical Society, 69 (1): 17-20.
- [2] Gao W., Siddiqui M.K., Imran M., Jamil M.K., Farahani M.R. 2016. Forgotten Topological Index of Chemical Structure in Drugs. Saudi Pharmaceutical Journal, 24 (3): 258-264.
- [3] Chartrand G., Lesniak L. 2005. Graphs and Digraphs. the CRS Press, 386p. USA.
- [4] Gutman I. 1990. A Property of the Simple Topological Index. MATCH Communications in Mathematical and in Computer Chemistry, 25: 131-140.
- [5] Gutman I., Trinajstić N. 1972. Graph Theory and Molecular Orbitals. Total ϕ -electron Energy of Alternant Hydrocarbons. Chemical Physics Letters, 17 (4): 535-538.
- [6] Furtula B., Gutman I. 2015. A Forgotten Topological Index. Journal of Mathematical Chemistry, 53 (4): 1184-1190.
- [7] Khaksari A., Ghorbani M. 2017. On the Forgotten Topological Index. Iranian Journal of Mathematical Chemistry, 8 (3): 327-338.

- [8] De N., Nayeem S.M.A. 2016. Computing the F-index of Nanostar Dendrimers. *Pacific Science Review A: Natural Science and Engineering*, 18 (1): 14-21.
- [9] Vukicevic D., Gasperov M. 2010. Bond Additive Modeling 1. *Adriatic Indices, Croatica Chemica Acta*, 83 (3): 243-260.
- [10] Vukicevic D. 2010. Bond Additive Modeling 2. Mathematical Properties of Max-min Rodeg Index. *Croatia Chemica Acta*, 83 (3): 261-273.
- [11] Çolakoglu Havare Ö. 2018. Max-min Rodeg Index of Bridge Graphs and Fullerenes. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 14 (1): 48-51.
- [12] Falahati-Nezhad F., Azari M. 2016. The Inverse Sum Indeg Index of Some Nanotubes. *Studia UBB Chemia*, 61 (1): 63-70.
- [13] Hosamani S., Perigidad D., Jamagoud S., Maled Y., Gavade S. 2017. QSPR Analysis of Certain Degree Based Topological Indices. *Journal of Statistics Applications and Probability*, 6 (2): 361-371.
- [14] Sivaraman N., Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R. 2001. QSPR Modeling for Solubility of Fullerene (C₆₀) in Organic Solvents. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 41 (4): 1067-1074.
- [15] Shafiei F. 2015. Relationship between Topological Indices and Thermodynamic properties and of the Monocarboxylic Acids Applications in QSPR. *Iranian Journal of Mathematical Chemistry*, 6 (1): 15-28.
- [16] Hosseini H., Shafiei F. 2016. Quantitative Structure Property Relationship Models for the Prediction of Gas Heat Capacity of Benzene Derivatives Using Topological Indices, *MATCH Communications in Mathematical and in Computer Chemistry*, 75(3): 583-592.
- [17] Hosseini H., Shafiei F. 2017. Entropy Prediction of Benzene Derivatives Using topological Indices. *Studia UBB Chemia*, LXII (2): 297-310.
- [18] Mohammadinasab E. 2017. Determination of Critical Properties of Alkanes Derivatives Using Multiple Linear Regression. *Iranian Journal of Mathematical Chemistry*, 8 (2): 199-220.
- [19] Khadikar P.V., Karmarkar S. 2001. A Novel PI Index and Its Applications to QSPR/QSAR Studies. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 41 (4): 934-949.
- [20] Baev A.K. 2012. *Specific Intermolecular Interaction of Organic Compounds*. Springer, 430p. Heidelberg.
- [21] National Institute of Standards and Technology U.S. Department of Commerce, NIST Chemistry webBook. Search for Species Data by Chemical Name. <http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/> (Access date: 23.06.2018).
- [22] Dearden J.C. 2017. *Advances in QSAR Modeling*. Springer international publishing, 555p. Switzerland.
- [23] Todeschini R. 2010. Useful and Unuseful Summaries of Regression Models. http://www.molecularDescriptors.eu/tutorials/T5_molecularDescriptors_models.pdf. (Access date: 23.06.2018).
- [24] Cornwell E. 2006. New Idea for the Topological Index Evaluation and Treatise Multiple Regression with Three Independent Variables: Saturated Hydrocarbons Used Like a Model. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 51 (1): 765-768.

Araştırma Makalesi / Research Article

3-Boyutlu Minkowski Uzayında İnvolut-Evolüt Eğrilerinin T^*B^* ve N^*B^* -Smarandache Eğrileri

Özgür BOYACIOĞLU KALKAN^{1*}, Damla ZEYBEK²

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon Meslek Yüksekokulu, Afyonkarahisar

²Afyon Kocatepe Üniversitesi, Matematik Anabilim Dalı, Afyonkarahisar
(ORCID: 0000-0003-1665-233X) (ORCID: 0000-0002-5504-3441)

Özet

α^* spacelike eğrisi, α timelike eğrisinin bir involütü olsun. Bu çalışmada, α^* eğrisinin Frenet vektörleri konum vektörleri olarak alındığında null olmayan T^*B^* ve N^*B^* -Smarandache eğrilerinin eğrilik ve torsiyonları α timelike evolüt eğrisine bağlı olarak hesaplanmıştır. Son olarak, elde edilen sonuçlar ile ilgili örnekler verilmiştir.

Anahtar kelimeler: İnvolut-Evolüt eğrileri, Smarandache eğrileri, Minkowski uzayı, Frenet elemanları.

T^*B^* and N^*B^* -Smarandache Curves of Involute-Evolute Curves in Minkowski 3-space

Abstract

Let the spacelike curve α^* be the involute of the α timelike curve. In this study, when the Frenet vectors of the involute curve α^* are taken as the position vectors, the curvature and the torsion of non-null T^*B^* and N^*B^* -Smarandache curve are calculated depending upon the timelike evolute curve α . Finally, we give two illustrative examples related to our results.

Keywords: Involute-Evolute curves, Smarandache curves, Minkowski space, Frenet invariants.

1. Giriş

Diferensiyel geometride eğriler üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır ve hala da yapılmaya devam edilmektedir. Özellikle iki eğrinin karşılıklı noktalarında Frenet çatıları arasında bağıntılar kurularak birçok yeni açılımlar elde edilmiştir. Daha sonra bu açılımlar Minkowski uzayı, Galilean uzayı, Heisenberg uzayı ve dual uzay gibi birçok uzayda farklı çatılar ele alınarak incelenmiş ve pek çok yeni karakterizasyon elde edilmiştir. Bu özel eğri çiftleri ile ilgili çalışmalar eğri teorisinin yanında yüzey teorisinde ve mekanikte de görülmektedir. Üzerinde en çok araştırma yapılan eğriler İnvolut-Evolüt eğrileri, Bertrand eğrileri ve Mannheim eğrileridir. İnvolut-Evolüt eğrileri üzerine yapılan çalışmalar sadece Öklid uzayında sınırlı kalmamış Lorentz uzayına da aktarılmıştır.

Bilici ve Çalışkan, R_1^3 de spacelike ve timelike eğrilerin involüt eğrilerini incelemiştirler [1, 2]. Bükçü ve Çalışkan ise R_1^3 de spacelike ve timelike eğrilerin involüt ve evolüt eğrilerinin bazı özelliklerini incelemiştirler [3, 4].

*Sorumlu yazar: bozgur@aku.edu.tr

Geliş Tarihi: 04.01.2019, Kabul Tarihi: 07.05.2019

Turgut ve Yılmaz, Minkowski uzay-zamanda konum vektörü başka bir eğrinin Frenet vektörleri tarafından oluşturulan yeni eğriyi Smarandache eğrisi olarak adlandırmışlardır [14]. Daha sonra bu eğriler farklı uzaylarda farklı çatılar ele alınarak incelenmiş ve yeni sonuçlar elde edilmiştir. Gürses. vd., R_1^3 de spacelike, timelike ve null eğrilerin TN -Smarandache eğrilerini incelemişlerdir [6]. Şenyurt ve Sivas, Öklid uzayında bir eğrinin asli normali ve Darboux vektörünü konum vektörü olarak elde edilen Smarandache eğrilerinin eğriliklerini hesaplamışlardır [9]. Şenyurt vd., Öklid uzayında bazı eğri çiftlerinin Frenet çatısına ve Sabban çatısına göre Smarandache eğrilerini araştırmışlardır [10-13]. Kalkan vd., R_1^3 involüt-evolüt eğrilerinin Frenet çatısına göre TN -Smarandache eğrilerini incelemişlerdir [7].

Bu çalışmada, α^* eğrisi, α eğrisinin involütü olmak üzere T^* , N^* , B^* Frenet vektörleri konum vektörleri olarak alındığında bu vektörler tarafından oluşturulan null olmayan T^*B^* ve N^*B^* -Smarandache eğrilerinin Frenet elemanları, eğrilik ve torsiyonu α evolüt eğrisinin Frenet elemanları ,eğrilik ve torsiyonuna bağlı olarak ifade edilmiştir. Son olarak bu eğrilerle ilgili örnekler verilmiştir.

2. Temel Kavramlar

Bu bölümde 3-boyutlu Minkowski uzay ve İnvölüt-Evolüt eğrileri ile ilgili temel kavramlar kısaca tanıtılacaktır.

$X = (x_1, x_2, x_3) \in R_1^3$ olmak üzere 3-boyutlu Minkowski uzayında Lorentz iç çarpımı $g(X, X) = -x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$ olsun. $g(X, X) > 0$ ya da $X = 0$ ise X vektörüne spacelike, $g(X, X) < 0$ ise X vektörüne timelike, $g(X, X) = 0$ ve $X \neq 0$ ise X vektörüne null (lightlike) denir (O'Neill 1983).

Benzer olarak R_1^3 de, s pseudo-yay parametresi olmak üzere keyfi bir $\alpha = \alpha(s)$ eğrisinin $\alpha'(s)$ hız vektörleri spacelike, timelike ve null ise α eğrisine sırasıyla spacelike, timelike ve null eğri denir. X vektörünün normu $\|X\|_L = \sqrt{|g(X, X)|}$ biçiminde tanımlanır. $a = (a_1, a_2, a_3)$ ve $b = (b_1, b_2, b_3)$ vektörlerinin vektörel çarpımı

$$a \times b = (a_2b_3 - a_3b_2, a_1b_3 - a_3b_1, a_2b_1 - a_1b_2)$$

biçiminde verilir (Lopez 2014). $\alpha = \alpha(s)$ yay parametrelili regüler bir eğri, $\{T, N, B\}$ Frenet çatısı, κ ve τ sırasıyla eğrilik ve torsiyonu olsun. α eğrisinin causal karakterine bağlı olarak Frenet formülleri ve Darboux vektörleri:

i) α eğrisi birim hızlı timelike bir eğri ise Frenet elemanları, eğrilik ve torsiyonu:

$$\begin{aligned} T(s) &= \alpha'(s), & \kappa(s) &= \sqrt{\langle T'(s), T'(s) \rangle}, \\ N(s) &= (T' / \kappa)(s), & B(s) &= -(T \times N)(s), \\ \tau(s) &= \langle \alpha' \times \alpha'', \alpha''' \rangle / \|\alpha' \times \alpha''\|^2(s) \end{aligned} \tag{2.1}$$

biçimindedir (Woestijne 1990). Frenet formülleri ise

$$T' = \kappa N, \quad N' = \kappa T - \tau B, \quad B' = \tau N, \quad T \times N = -B, \quad N \times B = T, \quad B \times T = -N,$$

şeklindedir. Timelike bir eğrinin Darboux vektörü $W = \tau T - \kappa B$ biçiminde ifade edilir (Uğurlu 1997).

ii) α eğrisi spacelike binormalı spacelike bir eğri ise Frenet elemanları, eğrilik ve torsiyonu:

$$\begin{aligned} T(s) &= \alpha'(s), & \kappa(s) &= \sqrt{-\langle T'(s), T'(s) \rangle}, \\ N(s) &= T'(s) / \kappa(s), & B(s) &= -(T \times N)(s), \\ \tau(s) &= -\langle \alpha' \times \alpha'', \alpha''' \rangle / \|\alpha' \times \alpha''\|^2(s) \end{aligned} \tag{2.2}$$

biçimindedir (Woestijne 1990). Frenet formülleri ise

$$T' = \kappa N, \quad N' = \kappa T + \tau B, \quad B' = \tau N, \quad T \times N = -B, \quad N \times B = -T, \quad B \times T = N$$

şeklindedir. Spacelike eğrinin Darboux vektörü $W = -\tau T + \kappa B$ biçiminde ifade edilir (Uğurlu 1997).

iii) α eğrisi timelike binormalı spacelike bir eğri ise Frenet elemanları, eğrilik ve torsiyonu:

$$\begin{aligned}
 T(s) &= \alpha'(s), & \kappa(s) &= \sqrt{\langle T'(s), T'(s) \rangle}, \\
 N(s) &= T'(s) / \kappa(s), & B(s) &= T(s) \times N(s), \\
 \tau(s) &= (\langle \alpha' \times \alpha'', \alpha''' \rangle / \|\alpha' \times \alpha''\|^2)(s)
 \end{aligned}
 \tag{2.3}$$

biçimindedir (Woestijne 1990). Frenet formülleri ise

$$T' = \kappa N, \quad N' = -\kappa T + \tau B, \quad B' = \tau N, \quad T \times N = B, \quad N \times B = -T, \quad B \times T = -N$$

şeklindedir. Spacelike bir eğrinin Darboux vektörü $W = \tau T - \kappa B$ biçiminde ifade edilir (Uğurlu 1997).

Tanım 2.1. $\alpha = \alpha(s)$ ve $\alpha^* = \alpha^*(s)$, R_1^3 de iki eğri ve bu eğrilerin Frenet çatıları sırasıyla $\{T, N, B\}$ ve $\{T^*, N^*, B^*\}$ olsun. Eğer $g(T, T^*) = 0$ ise α^* eğrisine, α eğrisinin involütü (α eğrisine ise α^* eğrisinin evolütü) denir (Bilici ve Çalışkan 2011).

Lemma 2.1. α^* eğrisi, α eğrisinin involütü olmak üzere sırasıyla (I, α^*) ve (I, α) koordinat komşuluğunda verilen iki eğri olsun. α^* ve α eğrileri arasındaki uzaklık

$$d(\alpha(s), \alpha^*(s)) = |c - s|, \quad c = \text{sabit}, \quad \forall s \in I$$

biçiminde ifade edilir (Bilici ve Çalışkan 2011).

Tanım 2.2. $\alpha = \alpha(s)$ eğrisi timelike bir eğri, $-B$ spacelike birim vektörü ile W Darboux vektörü arasındaki Lorentz timelike açı ϕ ve W vektörünün birim vektörü C olsun.

i) $|\kappa| \langle \tau \rangle$, ise W vektörü spacelike vektör ve

$$\begin{aligned}
 \kappa &= \|W\| \cosh \phi, & \tau &= \|W\| \sinh \phi, \\
 C &= \frac{W}{\|W\|} = \sinh \phi T - \cosh \phi B, & \|W\|^2 &= g(W, W) = \kappa^2 - \tau^2,
 \end{aligned}
 \tag{2.4}$$

ii) $|\kappa| \langle \tau \rangle$ ise W vektörü timelike vektör ve

$$\begin{aligned}
 \kappa &= \|W\| \sinh \phi, & \tau &= \|W\| \cosh \phi, \\
 C &= \frac{W}{\|W\|} = \cosh \phi T - \sinh \phi B, & \|W\|^2 &= g(W, W) = \tau^2 - \kappa^2
 \end{aligned}
 \tag{2.5}$$

eşitlikleri sağlanır (Bilici ve Çalışkan 2011).

Teorem 2.1. α^* spacelike eğrisi, α timelike eğrisinin bir involütü olsun. B ve N^* vektörleri arasındaki Lorentz timelike açı ϕ olmak üzere α^* eğrisi ile α eğrisinin Frenet vektörleri arasında

i) W vektörü spacelike bir vektör ($|\kappa| \langle \tau \rangle$) ise

$$\begin{bmatrix} T^* \\ N^* \\ B^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -\cosh \phi & 0 & \sinh \phi \\ -\sinh \phi & 0 & \cosh \phi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T \\ N \\ B \end{bmatrix},
 \tag{2.6}$$

ii) W vektörü timelike bir vektör ($|\kappa| \langle \tau \rangle$) ise

$$\begin{bmatrix} T^* \\ N^* \\ B^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \sinh \phi & 0 & -\cosh \phi \\ -\cosh \phi & 0 & \sinh \phi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T \\ N \\ B \end{bmatrix}
 \tag{2.7}$$

bağıntıları vardır (Bilici ve Çalışkan 2011).

Sonuç 2.1. α^* spacelike eğrisi, α timelike eğrisinin involütü olsun. Bu takdirde α ve α^* eğrisinin causal karakteri

i) W spacelike vektör ($|\kappa| \langle \tau \rangle$) ise

$$\{T \text{ timelike}, N \text{ spacelike}, B \text{ spacelike}\} \quad \text{ve} \quad \{T^* \text{ spacelike}, N^* \text{ timelike}, B^* \text{ spacelike}\},$$

ii) W timelike vektör ($|\kappa| \langle \tau \rangle$) ise

$$\{T \text{ timelike}, N \text{ spacelike}, B \text{ spacelike}\} \quad \text{ve} \quad \{T^* \text{ spacelike}, N^* \text{ spacelike}, B^* \text{ timelike}\}$$

şeklindedir (Bilici ve Çalışkan 2011).

3. İnvölüt-Evolüt Eğrilerinin Null Olmayan T^*B^* -Smarandache Eğrileri

R_1^3 de α^* spacelike eğrisi, birim hızlı α timelike eğrisinin involütü ve $\alpha^*(s)$ eğrisinin Frenet çatısı $\{T^*, N^*, B^*\}$ olsun. Bu durumda

$$\beta(s) = \frac{1}{\sqrt{2}}(T^* + B^*) \tag{3.1}$$

şeklinde tanımlı birim vektörün tanımladığı diferensiyellenebilir eğriye T^*B^* -Smarandache eğrisi denir. Hesaplamalarda β eğrisinin s_β e göre yay parametrelili olduğu kabul edecektir.

i) α^* , spacelike binormalı spacelike bir eğri olsun. (3.1) ifadesinde T^* ve B^* vektörlerinin yerine (2.6) ifadesinden eşitleri yazılırsa T^*B^* -Smarandache eğrisi

$$\beta(s) = \frac{-\sinh \phi T + N + \cosh \phi B}{\sqrt{2}} \tag{3.2}$$

şeklinde olur. (3.2) denkleminin s ye göre türevi alınır

$$\beta'(s) = T_\beta \frac{ds_\beta}{ds} = \frac{(\kappa - \phi' \cosh \phi)T + (\phi' \sinh \phi - \tau)B}{\sqrt{2}}, \tag{3.3}$$

$$\langle \beta', \beta' \rangle = -\frac{(\phi' - \|W\|)^2}{2} \tag{3.4}$$

bulunur. Bu taktirde (3.4) ifadesinden $-(\phi' - \|W\|)^2 < 0$ olduğundan β , timelike bir eğri olacaktır.

$\exists \phi', \|W\|$ için $-\frac{(\phi' - \|W\|)^2}{2} \neq 1$ olduğundan β eğrisi s ye göre yay parametrelili değildir. (3.3) denklemi

tekrar düzenlenirse $\frac{ds_\beta}{ds} = \frac{|\phi' - \|W\||}{\sqrt{2}}$ ve $\|W\|^2 = \kappa^2 - \tau^2$ olmak üzere

$$T_\beta = \frac{(\kappa - \phi' \cosh \phi)T + (\phi' \sinh \phi - \tau)B}{|\phi' - \|W\||} \tag{3.5}$$

ifadesi elde edilir. (3.5) denkleminin s ye göre türevi alınır

$$\omega_1 = (-\phi'' \cosh \phi - \theta'^2 \sinh \phi + \kappa')|\phi' - \|W\|| + (\phi' \cosh \phi - \kappa)|\phi' - \|W\||',$$

$$\omega_2 = (-\phi' \|W\| + \|W\|^2)|\phi' - \|W\||,$$

$$\omega_3 = (\phi'' \sinh \phi + \phi'^2 \cosh \phi - \tau')|\phi' - \|W\|| - (\phi' \sinh \phi - \tau)|\phi' - \|W\||'$$

olmak üzere (2.1) de verilen eşitlikler kullanılırsa β eğrisinin asli normal N_β , binormal B_β ve eğriliği κ_β sırasıyla aşağıdaki gibidir:

$$N_\beta = \frac{T'_\beta}{\|T'_\beta\|} = \frac{\omega_1 T + \omega_2 N + \omega_3 B}{\sqrt{-\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2}},$$

$$B_\beta = \frac{1}{|\phi' - \|W\|| \sqrt{(-\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2)}} \begin{pmatrix} -(\phi' \sinh \phi - \tau)\omega_2 T \\ +((\phi' \cosh \phi - \kappa)\omega_3 + (\phi' \sinh \phi - \tau)\omega_1) N \\ -(\phi' \cosh \phi - \kappa)\omega_2 B \end{pmatrix},$$

$$\kappa_\beta = \|T'_\beta\| = \frac{\sqrt{2(-\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2)}}{|\phi' - \|W\||^3}.$$

β eğrisinin torsiyonu τ_β ile gösterilirse

$$\begin{aligned} \varpi_1 &= (\tau - \phi' \sinh \phi) (-\phi' \|W\| + \|W\|^2), \\ \varpi_2 &= (-\phi' \cosh \phi + \kappa) (\phi'' \sinh \phi + \phi'^2 \cosh \phi - \tau') + (\phi' \sinh \phi - \tau) (\phi'' \cosh \phi + \phi'^2 \sinh \phi - \kappa'), \\ \varpi_3 &= (\phi' \cosh \phi - \kappa) (-\phi' \|W\| + \|W\|^2), \\ \Omega_1 &= -(\phi''' + \phi'^3) \cosh \phi - 3\phi' \phi'' \sinh \phi + \kappa'' - \phi' \kappa' \|W\| + \kappa \|W\|^2, \\ \Omega_2 &= -2\phi'' \|W\| - \phi' \|W\|' + 2\|W\| \|W\|' + \kappa \kappa' - \tau \tau', \\ \Omega_3 &= (\phi''' + \phi'^3) \sinh \phi + 3\phi' \phi'' \cosh \phi - \tau'' + \phi' \tau' \|W\| + \tau \|W\|^2 \end{aligned}$$

olmak üzere

$$\tau_\beta = \frac{\sqrt{2}(-\varpi_1 \Omega_1 + \varpi_2 \Omega_2 + \varpi_3 \Omega_3)}{-\varpi_1^2 + \varpi_2^2 + \varpi_3^2}$$

şeklinde bulunur.

ii) α^* , timelike binormalı spacelike bir eğri olsun. (3.1) ifadesinde T^* ve B^* vektörlerinin yerine (2.7) ifadesinden eşitleri yazılırsa T^*B^* -Smarandache eğrisi

$$\beta(s) = \frac{-\cosh \phi T + N + \sinh \phi B}{\sqrt{2}} \tag{3.6}$$

şeklinde olur. (3.6) denkleminin s ye göre türevi alınır

$$\beta'(s) = T_\beta \frac{ds_\beta}{ds} = \frac{(-\phi' \sinh \phi + \kappa)T + (\phi' \cosh \phi - \tau)B}{\sqrt{2}}, \tag{3.7}$$

$$\langle \beta', \beta' \rangle = \frac{(\phi' - \|W\|)^2}{2} \tag{3.8}$$

bulunur. Bu taktirde (3.8) ifadesinden $(\phi' - \|W\|)^2 > 0$ olduğundan β spacelike bir eğri olacaktır.

$\exists \phi', \|W\| \in \mathbb{R}$ için $\frac{(\phi' - \|W\|)^2}{2} \neq 1$ olduğundan β eğrisi s ye göre yay parametrelidir. (3.7)

denklemini tekrar düzenlenirse $\frac{ds_\beta}{ds} = \frac{|\phi' - \|W\||}{\sqrt{2}}$ ve $\|W\|^2 = \tau^2 - \kappa^2$ olmak üzere β eğrisinin teğet vektörü aşağıdaki gibidir:

$$T_\beta = \frac{(-\phi' \sinh \phi + \kappa)T + (\phi' \cosh \phi - \tau)B}{|\phi' - \|W\||} \tag{3.9}$$

(ii.1) β eğrisi, spacelike binormalı spacelike bir eğri olsun. Bu taktirde (3.9) denkleminin s ye göre türevi alınır

$$v_1 = (-\phi'' \sinh \phi - \phi'^2 \cosh \phi + \kappa') |\phi' - \|W\|| + (\phi' \sinh \phi - \kappa) |\phi' - \|W\||',$$

$$v_2 = (\phi' \|W\| - \|W\|^2) |\phi' - \|W\||,$$

$$v_3 = (\phi'' \cosh \phi + \phi'^2 \sinh \phi - \tau') |\phi' - \|W\|| - (\phi' \cosh \phi - \tau) |\phi' - \|W\||'$$

olmak üzere (2.2) ifadesinde verilen eşitlikler yardımıyla β eğrisinin asli normal N_β , binormal B_β ve eğriliği κ_β sırasıyla

$$N_\beta = \frac{T_\beta'}{\|T_\beta'\|} = \frac{(v_1 T + v_2 N + v_3 B)}{\sqrt{v_1^2 - v_2^2 - v_3^2}},$$

$$B_\beta = \frac{1}{|\phi' - \|W\|| \sqrt{v_1^2 - v_2^2 - v_3^2}} \begin{pmatrix} (\phi' \cosh \theta - \tau)v_2 T \\ + ((\phi' \sinh \theta - \kappa)v_3 + (\phi' \cosh \theta - \tau)v_1) N \\ - (\phi' \sinh \theta - \kappa)v_2 B \end{pmatrix}$$

$$\kappa_\beta = \|T'_\beta\| = \frac{\sqrt{2(v_1^2 - v_2^2 - v_3^2)}}{|\phi' - \|W\||^3}$$

şeklinde bulunur.

$$\begin{aligned} \bar{v}_1 &= (-\phi' \cosh \phi + \tau)(\phi' \|W\| - \|W\|^2), \\ \bar{v}_2 &= (\kappa - \phi' \sinh \phi)(\phi'' \cosh \phi + \phi'^2 \sinh \phi - \tau') - (\phi' \cosh \phi - \tau)(\kappa' - \phi'' \sinh \phi - \phi'^2 \cosh \phi), \\ \bar{v}_3 &= (\phi' \sinh \phi - \kappa)(\phi' \|W\| - \|W\|^2), \\ \Pi_1 &= -(\phi'' + \phi'^3) \sinh \phi - 3\phi' \phi'' \cosh \phi + \kappa'' + \phi' \kappa' \|W\| - \kappa \|W\|^2, \\ \Pi_2 &= 2\phi'' \|W\| + \phi' \|W\|' - 2\|W\| \|W\|' + \kappa \kappa' - \tau \tau', \\ \Pi_3 &= (\phi'' + \phi'^3) \cosh \phi + 3\phi' \phi'' \sinh \phi - \tau'' - \phi' \tau' \|W\| + \tau \|W\|^2 \end{aligned}$$

olmak üzere β eğrisinin torsiyonu τ_β aşağıdaki gibidir:

$$\tau_\beta = \frac{\sqrt{2}(\bar{v}_1 \Pi_1 - \bar{v}_2 \Pi_2 - \bar{v}_3 \Pi_3)}{-\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2 + \bar{v}_3^2}$$

(ii.2) β eğrisi, timelike binormali spacelike bir eğri olsun. Bu taktirde (2.3) ifadesinde verilen eşitlikler yardımıyla β eğrisinin teğet vektörü T_β , asli normali N_β , binormali B_β , eğriliği κ_β ve torsiyonu τ_β sırasıyla aşağıdaki gibidir:

$$T_\beta = \frac{(\phi' \sinh \phi + \kappa)T + (\phi' \cosh \phi - \tau)B}{|\phi' - \|W\||},$$

$$N_\beta = \frac{T'_\beta}{\|T'_\beta\|} = \frac{(v_1 T + v_2 N + v_3 B)}{\sqrt{-v_1^2 + v_2^2 + v_3^2}},$$

$$B_\beta = \frac{1}{|\phi' - \|W\|| \sqrt{-v_1^2 + v_2^2 + v_3^2}} \begin{pmatrix} -(\phi' \cosh \phi - \tau)v_2 T \\ -((\phi' \sinh \phi - \kappa)v_3 + (\phi' \cosh \phi - \tau)v_1) N \\ + (\phi' \sinh \phi - \kappa)v_2 B \end{pmatrix}$$

$$\kappa_\beta = \|T'_\beta\| = \frac{\sqrt{2(-v_1^2 + v_2^2 + v_3^2)}}{2|\phi' - \|W\||^3},$$

$$\tau_\beta = \frac{\sqrt{2}(-\bar{v}_1 \Pi_1 + \bar{v}_2 \Pi_2 + \bar{v}_3 \Pi_3)}{-\bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2 + \bar{v}_3^2}.$$

4. İvolüt-Evolüt Eğrilerinin Null Olmayan N^*B^* -Smarandache Eğrileri

R_1^3 de α^* spacelike eğrisi, birim hızlı α timelike eğrisinin involütü ve $\alpha^*(s)$ eğrisinin Frenet çattısı $\{T^*, N^*, B^*\}$ olsun. Bu durumda

$$\beta(s) = \frac{1}{\sqrt{2}}(N^* + B^*) \tag{4.1}$$

şeklinde tanımlı birim vektörün tanımladığı diferensiyellenebilir eğriye N^*B^* -Smarandache eğrisi denir. Daha önce olduğu gibi β eğrisinin s_β e göre yay parametrelili olduğu kabul edilecektir.

i) α^* spacelike binormalı spacelike bir eğri olsun. (4.1) ifadesinde N^* ve B^* vektörlerinin (2.6) ifadesinden eşitleri yazılırsa N^*B^* -Smarandache eğrisi

$$\beta(s) = \frac{(\cosh \phi + \sinh \phi)(B - T)}{\sqrt{2}} \tag{4.2}$$

şeklinde olur. (4.2) denkleminin s ye göre türevi alınır

$$\beta'(s) = T_\beta \frac{ds_\beta}{ds} = \frac{-\phi'(\cosh \phi + \sinh \phi)T - \|W\|N + \phi'(\cosh \phi + \sinh \phi)B}{\sqrt{2}}, \tag{4.3}$$

$$\langle \beta', \beta' \rangle = \frac{\|W\|^2}{2} \tag{4.4}$$

bulunur. Bu taktirde (4.4) ifadesinden $\|W\|^2 > 0$ olduğundan β spacelike bir eğri olacaktır. $\exists \|W\| \in R$ için

$\frac{\|W\|^2}{2} \neq 1$ olduğundan β eğrisi s ye göre yay parametrelili değildir. (4.3) denklemini tekrar düzenlenirse

$\frac{ds_\beta}{ds} = \frac{\|W\|}{\sqrt{2}}$ ve $\|W\|^2 = \tau^2 - \kappa^2$ olmak üzere

$$T_\beta = \frac{-\phi'(\cosh \phi + \sinh \phi)T - \|W\|N + \phi'(\cosh \phi + \sinh \phi)B}{\|W\|} \tag{4.5}$$

ifadesi elde edilir.

(i.1) β eğrisi, spacelike binormalı spacelike bir eğri olsun. (4.5) denkleminin s ye göre türevi alınır

$$\zeta_1 = (-\phi'^2 + \phi'')(\cosh \phi + \sinh \phi) - \|W\|\kappa\|W\| + \phi'(\cosh \phi + \sinh \phi)\|W\|',$$

$$\zeta_2 = -\phi'\|W\|^2,$$

$$\zeta_3 = ((\phi'' + \phi'^2)(\cosh \phi + \sinh \phi) + \|W\|\tau\|W\| - \phi'(\cosh \phi + \sinh \phi)\|W\|'$$

olmak üzere (2.2) ifadesinde verilen eşitlikler yardımıyla β eğrisinin asli normal N_β , binormal B_β , eğriliği κ_β sırasıyla aşağıdaki gibidir:

$$N_\beta = \frac{T_\beta'}{\|T_\beta'\|} = \frac{(\zeta_1 T + \zeta_2 N + \zeta_3 B)}{\sqrt{\zeta_1^2 - \zeta_2^2 - \zeta_3^2}},$$

$$B_\beta = \frac{1}{\|W\|\sqrt{\zeta_1^2 - \zeta_2^2 - \zeta_3^2}} \begin{pmatrix} (\|W\|\zeta_3 + \phi'(\cosh \phi + \sinh \phi)\zeta_2)T \\ + (\phi'(\cosh \phi + \sinh \phi)(\zeta_3 + \zeta_1))N \\ + (\|W\|\zeta_1 - \phi'(\cosh \phi + \sinh \phi)\zeta_2)B \end{pmatrix},$$

$$\kappa_\beta = \|T_\beta'\| = \frac{\sqrt{2(\zeta_1^2 - \zeta_2^2 - \zeta_3^2)}}{\|W\|^3}.$$

β eğrisinin torsiyonu τ_β

$$\bar{\zeta}_1 = (\cosh \phi + \sinh \phi)(\phi''\|W\| - \phi'\|W\|') + \tau\|W\|^2,$$

$$\bar{\zeta}_2 = \phi'\|W\|(\cosh \phi + \sinh \phi)(\kappa + \tau),$$

$$\bar{\zeta}_3 = (\cosh \phi + \sinh \phi)(-\phi''\|W\| - \phi'\|W\|') + \kappa\|W\|^2,$$

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= (\cosh \phi + \sinh \phi)(-\phi''' - 3\phi'\phi'' - \phi'^3) - \kappa' \|W\| - 2\kappa \|W\|' - \phi'\kappa \|W\|, \\ \Psi_2 &= -2\phi'' \|W\| - \phi'^2 \|W\| - \phi' \|W\|' - \|W\|'' - \|W\|^3, \\ \Psi_3 &= (\cosh \phi + \sinh \phi)(\phi''' + 3\phi'\phi'' + \phi'^3) + \tau' \|W\| + 2\tau \|W\|' + \phi'\tau \|W\| \end{aligned}$$

olmak üzere

$$\tau_\beta = \frac{\sqrt{2}(\bar{\zeta}_1\Psi_1 - \bar{\zeta}_2\Psi_2 - \bar{\zeta}_3\Psi_3)}{-\bar{\zeta}_1^2 + \bar{\zeta}_2^2 + \bar{\zeta}_3^2}$$

şeklinde elde edilir.

(i.2) β eğrisi, timelike binormalı spacelike bir eğri olsun. Bu taktirde (2.3) ifadesinde verilen eşitlikler yardımıyla β eğrisinin teğet vektörü T_β , asli normalı N_β , binormalı B_β , eğriliği κ_β ve torsiyonu τ_β sırasıyla aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned} T_\beta &= \frac{-\phi'(\cosh \phi + \sinh \phi)T - \|W\|N + \phi'(\cosh \phi + \sinh \phi)B}{\|W\|}, \\ N_\beta &= \frac{T'_\beta}{\|T'_\beta\|} = \frac{(\zeta_1T + \zeta_2N + \zeta_3B)}{\sqrt{-\zeta_1^2 + \zeta_2^2 + \zeta_3^2}}, \\ B_\beta &= \frac{1}{\|W\|\sqrt{-\zeta_1^2 + \zeta_2^2 + \zeta_3^2}} \begin{pmatrix} (-\|W\|\zeta_3 - \phi'(\cosh \phi + \sinh \phi)\zeta_2)T \\ -(\phi'(\cosh \phi + \sinh \phi)(\zeta_1 + \zeta_3))N \\ +(\phi'(\cosh \phi + \sinh \phi)\zeta_2 - \|W\|\zeta_1)B \end{pmatrix}, \\ \kappa_\beta &= \|T'_\beta\| = \frac{\sqrt{2(-\zeta_1^2 + \zeta_2^2 + \zeta_3^2)}}{\|W\|^3}, \\ \tau_\beta &= \frac{\sqrt{2}(-\bar{\zeta}_1\Psi_1 + \bar{\zeta}_2\Psi_2 + \bar{\zeta}_3\Psi_3)}{-\bar{\zeta}_1^2 + \bar{\zeta}_2^2 + \bar{\zeta}_3^2}. \end{aligned}$$

ii) α^* , timelike binormalı spacelike bir eğri olsun. (4.1) ifadesinde N^* ve B^* vektörlerinin yerine (2.7) ifadesinden eşitleri yazılırsa N^*B^* -Smarandache eğrisi

$$\beta(s) = \frac{(\sinh \phi - \cosh \phi)(T + B)}{\sqrt{2}} \tag{4.6}$$

şeklinde olur. (4.6) denkleminin s ye göre türevi alınır

$$\beta'(s) = T_\beta \frac{ds_\beta}{ds} = \frac{\phi'(\cosh \phi - \sinh \phi)T - \|W\|N + \phi'(\cosh \phi - \sinh \phi)B}{\sqrt{2}} \tag{4.7}$$

$$\langle \beta', \beta' \rangle = \frac{\|W\|^2}{2} \tag{4.8}$$

elde edilir. (4.8) ifadesinden $\|W\|^2 > 0$ olduğundan β spacelike bir eğri olacaktır. $\exists \|W\| \in R$ için $\frac{\|W\|^2}{2} \neq 1$

olduğundan β eğrisi s ye göre yay parametrelidir. (4.7) eşitliği tekrar düzenlenirse $\frac{ds_\beta}{ds} = \frac{\|W\|}{\sqrt{2}}$ ve

$\|W\|^2 = \tau^2 - \kappa^2$ olmak üzere

$$T_\beta = \frac{\phi'(\cosh \phi - \sinh \phi)T + \|W\|N + \phi'(\cosh \phi - \sinh \phi)B}{\|W\|} \tag{4.9}$$

ifadesi elde edilir.

(ii.1) β eğrisi, spacelike binormalı spacelike bir eğri olsun. (4.9) denkleminin s ye göre türevi alınır

$$\begin{aligned} \rho_1 &= ((\phi'' - \phi'^2)(\cosh \phi - \sinh \phi) - \|W\|\kappa)\|W\| - \phi'(\cosh \phi - \sinh \phi)\|W\|', \\ \rho_2 &= \phi'\|W\|^2, \\ \rho_3 &= (\phi'' - \phi'^2)(\cosh \phi - \sinh \phi) + \|W\|\tau\|W\| - \phi'(\cosh \phi - \sinh \phi)\|W\|' \end{aligned}$$

olmak üzere (2.2) ifadesinde verilen eşitlikler yardımıyla β eğrisinin asli normali N_β , binormali B_β , eğriliği κ_β sırasıyla aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned} N_\beta &= \frac{T'_\beta}{\|T'_\beta\|} = \frac{(\rho_1 T + \rho_2 N + \rho_3 B)}{\sqrt{\rho_1^2 - \rho_2^2 - \rho_3^2}}, \\ B_\beta &= \frac{1}{\|W\|\sqrt{\rho_1^2 - \rho_2^2 - \rho_3^2}} \begin{pmatrix} (\|W\|\rho_3 + \phi'(\cosh \phi - \sinh \phi)\rho_2)T \\ + (\phi'(\cosh \phi - \sinh \phi)(\rho_1 - \rho_3))N \\ + (\|W\|\rho_1 + \phi'(\cosh \phi - \sinh \phi)\rho_2)B \end{pmatrix}, \\ \kappa_\beta &= \|T'_\beta\| = \frac{\sqrt{2(\rho_1^2 - \rho_2^2 - \rho_3^2)}}{\|W\|^3}. \end{aligned}$$

β eğrisinin torsiyonu τ_β

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_1 &= (\cosh \phi - \sinh \phi)(-\phi''\|W\| + \phi'\|W\|') - \tau\|W\|^2, \\ \bar{\rho}_2 &= \phi'\|W\|(\cosh \phi - \sinh \phi)(\kappa + \tau), \\ \bar{\rho}_3 &= (\cosh \phi - \sinh \phi)(-\phi''\|W\| + \phi'\|W\|') + \kappa\|W\|^2, \\ \eta_1 &= (\cosh \phi - \sinh \phi)(\phi'' - 3\phi'\phi'' + \phi'^3) - \kappa'\|W\| - 2\kappa\|W\|' + \phi'\kappa\|W\|, \\ \eta_2 &= 2\phi''\|W\| - \phi'^2\|W\| + \phi'\|W\|' - \|W\|'' + \|W\|^3, \\ \eta_3 &= (\cosh \phi - \sinh \phi)(\phi'' - 3\phi'\phi'' + \phi'^3) + \tau'\|W\| + 2\tau\|W\|' - \phi'\tau\|W\| \end{aligned}$$

olmak üzere

$$\tau_\beta = \frac{\sqrt{2}(\bar{\rho}_1\eta_1 - \bar{\rho}_2\eta_2 - \bar{\rho}_3\eta_3)}{-\bar{\rho}_1^2 + \bar{\rho}_2^2 + \bar{\rho}_3^2}$$

şeklinde elde edilir.

(ii.2) β eğrisi, timelike binormali spacelike bir eğri olsun. (2.3) ifadesinde verilen eşitlikler yardımıyla β eğrisinin teğet vektörü T_β , asli normali N_β , binormali B_β , eğriliği κ_β ve torsiyonu τ_β sırasıyla aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned} T_\beta &= \frac{\phi'(\cosh \phi - \sinh \phi)T + \|W\|N + \phi'(\cosh \phi - \sinh \phi)B}{\|W\|}, \\ N_\beta &= \frac{T'_\beta}{\|T'_\beta\|} = \frac{(\rho_1 T + \rho_2 N + \rho_3 B)}{\sqrt{-\rho_1^2 + \rho_2^2 + \rho_3^2}}, \\ B_\beta &= \frac{1}{\|W\|\sqrt{-\rho_1^2 + \rho_2^2 + \rho_3^2}} \begin{pmatrix} (-\|W\|\rho_3 - \phi'(\cosh \phi - \sinh \phi)\rho_2)T \\ + (\phi'(\cosh \phi - \sinh \phi)(\rho_3 - \rho_1))N \\ - (\|W\|\rho_1 + \phi'(\cosh \phi - \sinh \phi)\rho_2)B \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

$$\kappa_\beta = \left\| T'_\beta \right\| = \frac{\sqrt{2(-\rho_1^2 + \rho_2^2 + \rho_3^2)}}{\|W\|^3},$$

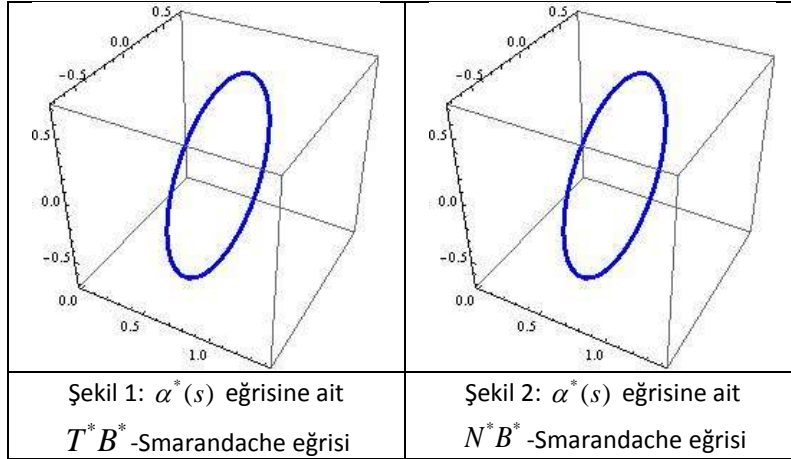
$$\tau_\beta = \frac{\sqrt{2}(-\bar{\rho}_1\eta_1 + \bar{\rho}_2\eta_2 + \bar{\rho}_3\eta_3)}{-\bar{\rho}_1^2 + \bar{\rho}_2^2 + \bar{\rho}_3^2}.$$

5. Örnekler

Örnek 5.1. $\alpha(s) = \left(\frac{\sqrt{7}}{\sqrt{2}}s, \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{2}}\cos s, \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{2}}\sin s \right)$ yay parametrelili timelike eğri olsun. α eğrisinin, α^* involüt eğrisinin parametrik denklemi

$$\alpha^*(s) = \left(\frac{\sqrt{7}}{\sqrt{2}}s + \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{2}}|c-s|, \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{2}}\cos s - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{2}}|c-s|\sin s, \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{2}}\sin s + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{2}}|c-s|\cos s \right),$$

şeklinde dir. α^* involüt eğrisinin Frenet vektörleri, eğrilik ve torsiyonu sırasıyla $T^*(s) = (0, -\cos s, -\sin s)$, $N^*(s) = (0, \sin s, -\cos s)$, $B^*(s) = (1, 0, 0)$, $\kappa^*(s) = 1$ ve $\tau^*(s) = 0$ şeklinde elde edilir. T^*B^* -Smarandache eğrisinin parametrik denklemi $\beta_{T^*B^*} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, -\cos s, -\sin s)$, Frenet vektörleri, eğrilik ve torsiyonu ise sırasıyla $T_{\beta_{T^*B^*}}(s) = (0, \sin s, -\cos s)$, $N_{\beta_{T^*B^*}}(s) = (0, -\cos s, -\sin s)$, $B_{\beta_{T^*B^*}}(s) = (1, 0, 0)$, $\kappa_{\beta_{T^*B^*}}(s) = \sqrt{2}$ ve $\tau_{\beta_{T^*B^*}}(s) = 0$, N^*B^* -Smarandache eğrisinin parametrik denklemi $\beta_{N^*B^*} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, \sin s, -\cos s)$, Frenet vektörleri, eğrilik ve torsiyonu ise sırasıyla $T_{\beta_{N^*B^*}}(s) = (0, \cos s, \sin s)$, $N_{\beta_{N^*B^*}}(s) = (0, \sin s, -\cos s)$, $B_{\beta_{N^*B^*}}(s) = (1, 0, 0)$, $\kappa_{\beta_{N^*B^*}}(s) = \sqrt{2}$ ve $\tau_{\beta_{N^*B^*}}(s) = 0$ şeklinde elde edilir. T^*B^* ve N^*B^* -Smarandache eğrileri Şekil 1 de ve Şekil 2 de gösterilmiştir.

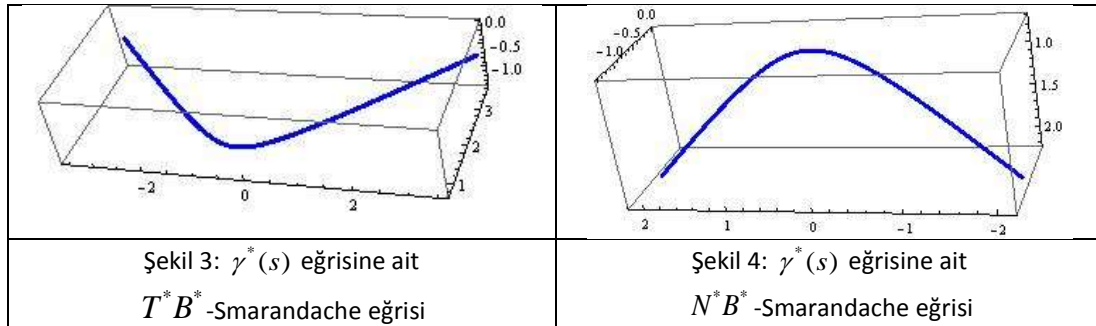


Örnek 5.2. $\gamma(s) = \left(2\sinh \frac{s}{\sqrt{3}}, 2\cosh \frac{s}{\sqrt{3}}, \frac{s}{\sqrt{3}} \right)$ yay parametrelili timelike eğri olsun. γ eğrisinin, γ^* involüt eğrisinin parametrik denklemi

$$\gamma^*(s) = \left(2\sinh \frac{s}{\sqrt{3}} + \frac{2|c-s|}{\sqrt{3}}\cosh \frac{s}{\sqrt{3}}, 2\cosh \frac{s}{\sqrt{3}} + \frac{2|c-s|}{\sqrt{3}}\sinh \frac{s}{\sqrt{3}}, \frac{s}{\sqrt{3}} + \frac{|c-s|}{\sqrt{3}} \right),$$

şeklinde dir. γ^* eğrisinin Frenet vektörleri, eğrilik ve torsiyonu sırasıyla $T^*(s) = \left(\sinh \frac{s}{\sqrt{3}}, \cosh \frac{s}{\sqrt{3}}, 0 \right)$, $N^*(s) = \left(\cosh \frac{s}{\sqrt{3}}, \sinh \frac{s}{\sqrt{3}}, 0 \right)$, $B^*(s) = (0, 0, -1)$, $\kappa^*(s) = \frac{1}{\sqrt{3}}$ ve

$\tau^*(s) = 0$ şeklinde elde edilir. T^*B^* -Smarandache eğrisinin parametrik denklemi $\beta_{T^*B^*} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sinh \frac{s}{\sqrt{3}}, \cosh \frac{s}{\sqrt{3}}, -1 \right)$, Frenet vektörleri, eğrilik ve torsiyonu ise sırasıyla $T_{\beta_{T^*B^*}}(s) = \left(\cosh \frac{s}{\sqrt{3}}, \sinh \frac{s}{\sqrt{3}}, 0 \right)$, $N_{\beta_{T^*B^*}}(s) = \left(-\sinh \frac{s}{\sqrt{3}}, -\cosh \frac{s}{\sqrt{3}}, 0 \right)$, $B_{\beta_{T^*B^*}}(s) = (0, 0, -1)$, $\kappa_{\beta_{T^*B^*}}(s) = \sqrt{2}$ ve $\tau_{\beta_{T^*B^*}}(s) = 0$, N^*B^* -Smarandache eğrisinin parametrik denklemi $\beta_{N^*B^*} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\cosh \frac{s}{\sqrt{3}}, \sinh \frac{s}{\sqrt{3}}, -1 \right)$, Frenet vektörleri, eğrilik ve torsiyonu ise sırasıyla $T_{\beta_{N^*B^*}}(s) = \left(\sinh \frac{s}{\sqrt{3}}, \cosh \frac{s}{\sqrt{3}}, 0 \right)$, $N_{\beta_{N^*B^*}}(s) = \left(-\cosh \frac{s}{\sqrt{3}}, -\sinh \frac{s}{\sqrt{3}}, 0 \right)$, $B_{\beta_{N^*B^*}}(s) = (0, 0, 1)$, $\kappa_{\beta_{N^*B^*}}(s) = \sqrt{2}$ ve $\tau_{\beta_{N^*B^*}}(s) = 0$ şeklinde elde edilir. İvolüt eğrisine ait T^*B^* ve N^*B^* -Smarandache eğrileri Şekil 3 ve Şekil 4 de gösterilmiştir.



6. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, α timelike eğrisinin α^* involüt eğrisi; timelike binormal ve spacelike binormal spacelike bir eğri olarak alındığında elde edilen null olmayan T^*B^* ve N^*B^* -Smarandache-eğrilerinin Frenet vektörleri, eğrilik ve torsiyonu, α evolute eğrisinin Frenet vektörleri, eğrilik ve torsiyonuna bağlı olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde involüt-evolüt eğrileri için yapılan bu çalışmalar Bertrand eğri çiftleri ve Mannheim eğri çiftleri için de yapılabilir.

Kaynaklar

- [1] Bilici M., Çalışkan M. 2009. On the Involutes of Spacelike Curve with a Timelike Binormal in Minkowski 3-Space. International Mathematical Forum, 4 (31): 1497-1509.
- [2] Bilici M., Çalışkan M. 2011. Some New Notes on the Involutes of the Timelike Curves in Minkowski 3-Space. International Journal of Contemporary Mathematical Sciences, 6 (41): 2019-2030.
- [3] Bükçü B., Karacan M.K. 2007. On the Involute and Evolute Curves of Spacelike Curves with a Spacelike Binormal in Minkowski 3-Space. International Journal of Mathematical. Sciences, 2 (5): 221-232.
- [4] Bükçü B., Karacan M.K. 2007. On the Involute and Evolute Curves of the Timelike Curve in Minkowski 3-Space, Demonstratio Mathematica, 40 (3): 721-732.
- [5] Duggal K.L, Bejancu A. 1996. Lightlike Submanifolds of Semi Riemannian Manifolds and Applications. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- [6] Gürses N., Bektaş Ö., Yüce S. 2016. Special Smarandache Curves in R_1^3 . Communications Faculty of Sciences. University of Ankara Series. A1 Mathematics and Statics, 65 (2): 143-160.

- [7] Kalkan Ö., Öztürk H., Zeybek D. 2018. On T^*N^* Smarandache Curves of Involute-Evolute Curve According to Frenet Frame in Minkowski 3-Space. 16 th. International Geometry Symposium, July 4-7, Manisa Celal Bayar University, Manisa.
- [8] Lopez, R., 2014. Differential geometry of curves and surfaces in Lorentz-Minkowski space. International Electronic Journal of Geometry, 7 (1): 44-107.
- [9] O'Neill B. 1983. Semi-Riemannian Geometry with Applications to Relativity. Academic Press, London.
- [10] Şenyurt S., Sivas S. 2013. Smarandache Eğrilerine Ait Bir Uygulama. Ordu Üniversitesi. Journal of Science and Technology, 3 (1): 46-60.
- [11] Şenyurt S., Çalışkan A. 2015. N^*C^* -Smarandache Curves of Mannheim Curve Couple According to Frenet Frame. International Journal of Mathematical, Combinatorics, 1: 1–13.
- [12] Şenyurt S., Çalışkan A., Çelik Ü. 2016. N^*C^* -Smarandache Curve of Bertrand Curves Pair According to Frenet Frame, International Journal of Mathematical. Combinatorics, Vol.1: 1-7.
- [13] Şenyurt S., Altun Y., Cevahir C. 2019. Smarandache Curves According to Sabban Frame Belonging to Mannheim Curves Pair. Communications Faculty of Sciences. University of Ankara Series. A1 Mathematics and Statics, 68 (1): 500-513.
- [14] Şenyurt S., Altun Y., Cevahir C. 2020. Smarandache Curves for Spherical Indicatrix of the Bertrand Curves Pair. Boletim da Sociedade Paranaense de Mathematica, 38 (2): 27-39.
- [15] Turgut M., Yılmaz S. 2008. Smarandache Curves in Minkowski Space-Time, International Journal of Mathematical, Combinatorics, 3: 51-55.
- [16] Uğurlu, H.H., 1997. On the Geometry of Timelike Surfaces, Communications Faculty of Sciences. University of Ankara Series. A1 Mathematics and Statics, 46: 211-223.
- [17] Woestijne, V.D.I. 1990. Minimal Surfaces of the 3-Dimensional Minkowski Space. Proc. Congres Geometrie Differentielle Et Applications, Avignon (30 May 1988), Word Scientific Publishing. Singapore, 344-369.

Araştırma Makalesi / Research Article

Early Bronze Age Plain Simple Wares (Tripod Vessels) of Tilbeshar (Turkey): Archaeometric Characterization

Murat BAYAZIT^{1*}, Didem ÇAĞİNE², Elif GENÇ³

¹Batman University, Department of Ceramics, Batman, Turkey

²Batman University, Department of Archaeometry (Master Program/Student), Batman, Turkey

³Çukurova University, Department of Archaeology, Adana, Turkey

(ORCID: 0000-0003-1453-249X) (ORCID: 0000-0002-3988-1402) (ORCID: 0000-0003-0508-7267)

Abstract

The present study reports the results obtained through an archaeometric investigation on representative Early Bronze Age tripod vessels belonging to plain simple wares of Tilbeshar which is located almost 32 km southeast of Gaziantep (Turkey). The samples were characterized by XRD (X-ray diffraction), thin section (optical microscopy), FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy), TG-DTA (Thermogravimetric Differential Thermal Analysis) and SEM/EDX (scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectroscopy). The chemical composition of the samples showed that the potsherds possessed high amount of CaO indicating use of calcareous clays. Proving this data XRD, TG-DTA and FTIR analyses revealed the presence of calcite, as well. Considering the mineral/phase contents of the samples, the firing temperature of the potsherds was found to change in the range of 700-900°C. The appearance of neo-formations for most of the samples suggested a firing temperature range of 800-900°C for such potsherds. SEM images of the samples showed that there was a very low partial vitrification for some of the samples, while it was not observed for the others. This observation approved the firing temperature ranges of the samples. Petrography results suggested that the main rock type for the potsherds was basalt (igneous rock) and the raw materials likely originated from mafic rocks. Taking into account the whole data and the geological formation of the region, it was predicted that the potsherds likely belonged to a local production.

Keywords: Archaeometry, Spectroscopy, Characterization, Ceramic, Tilbeshar (Turkey).

Tilbaşar Erken Tunç Çağı Yalın Basit Üç Ayaklı Kapları: Arkeometrik Karakterizasyon

Öz

Bu çalışma Gaziantep ilinin yaklaşık 32 km güneydoğusunda yer alan Tilbaşar'da ele geçen temsili Erken Tunç Çağı yalın basit seramiklerin (üç ayaklı kap parçalarının) arkeometrik incelemesinde ele geçen sonuçları sunmaktadır. Örnekler X-ışını difraksiyonu (XRD), ince kesit (petrografi), Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, termogravimetrik-diferansiyel termal analiz (TG-DTA) ve taramalı elektron mikroskopu/enerji saçınımlı X-ışını spektroskopisi (SEM-EDX) ile karakterize edilmiştir. Örneklerin kimyasal kompozisyonları bu seramiklerin yüksek oranda CaO içerdiğine ve kalkerli killerin kullanıldığına işaret etmiştir. XRD, TG-DTA ve FTIR analizleri de bu sonucu teyit edecek biçimde kalsit varlığını ortaya koymuştur. Örneklerin mineral/faz içerikleri dikkate alınarak seramiklerin pişirim sıcaklıklarının 700-900°C arasında değiştiği bulunmuştur. Birçok örnekte görülen yeni oluşum fazları ise bu tip seramikler için 800-900°C pişirim aralığına işaret etmiştir. Numunelere ait SEM görüntüleri bazı seramiklerde düşük bölgesel vitrifikasyonun olduğunu, diğerlerinde ise olmadığını göstermiştir. Bu sonuç seramiklerin pişirim sıcaklıklarını teyit eder nitelikte olmuştur. Petrografi sonuçları seramiklerdeki kayaç tipinin bazalt (volkanik kayaç türü) olduğunu ve hammaddelerin büyük olasılıkla mafik kayaç kökenli olduğuna işaret etmiştir. Tüm veriler ve bölgenin jeolojik oluşumları dikkate alındığında, seramiklerin büyük ihtimalle yerel üretime ait olduğu öngörülmüştür.

Anahtar kelimeler: Arkeometri, Spektroskopi, Karakterizasyon, Seramik, Tilbaşar.

*Sorumlu yazar: m.bayazit@hotmail.com

Geliş Tarihi: 10.01.2019 Kabul Tarihi: 09.05.2019

1. Introduction

Tilbeshar Mound is located almost 32 km southeast of Gaziantep (Turkey) (Figure 1) [1,2]. It is approximately 12 km to Oğuzeli district, near the village of Gündoğan. The mound has the height of 40m and size of 6ha, while the down town spreading to the north and south is 2-7 m in height and 56ha in size. Tilbeshar is one of the biggest settlements of the region with its up and down towns. The mound has been discovered by an Italian crew in 1971, then the excavations and the archaeological surveys continued till 2006 under the authorization of Gaziantep Museum Directorate and Christine Kepinski Lecomte. After a nine-year break, in 2015, the work restarted under the authorization of Gaziantep Museum Directorate and scientific responsibility of Assist. Prof. Dr. Elif Genç (Çukurova University, Department of Archaeology, Turkey). Tilbeshar is one of the biggest settlements in the region providing a significant knowledge to the northern Syria and southeastern Anatolia archaeology. Furthermore, some parts of the mound will be flooded as the Doğanpınar Dam goes in action. Therefore, both the archaeological and archaeometric studies are believed to be mandatory in terms of enlightening the cultural and social characteristics of the region [1,3].

Archaeometric investigations provide a substantial knowledge regarding the production technologies of the archaeological findings belonging to the past civilizations, and therefore about their social, economic, cultural etc. features, by gathering the branches of nature and engineering sciences which create a multidisciplinary working principle. Ceramics are one of the most intensely encountered artifacts in archaeological excavations, and their characterization provides convenient knowledge in determination of technological level and skills of the civilizations. There are various analysis techniques frequently employed for ceramic findings which generally covers the chemical and mineralogical characterization [4-8].

The present study, which is one of the first detailed investigation of Early Bronze Age plain simple wares (tripod vessels) of Tilbeshar in an archaeometric way, covers the application of spectroscopic (X-ray diffraction; XRD, energy dispersive X-ray spectroscopy; EDX, Fourier transformed infrared spectroscopy; FTIR), microscopic (scanning electron microscopy; SEM, petrography) and thermal (thermogravimetric-differential thermal analysis; TG-DTA) methods. It was aimed to enlighten the raw material content and production properties of the mentioned ceramic group in detail.

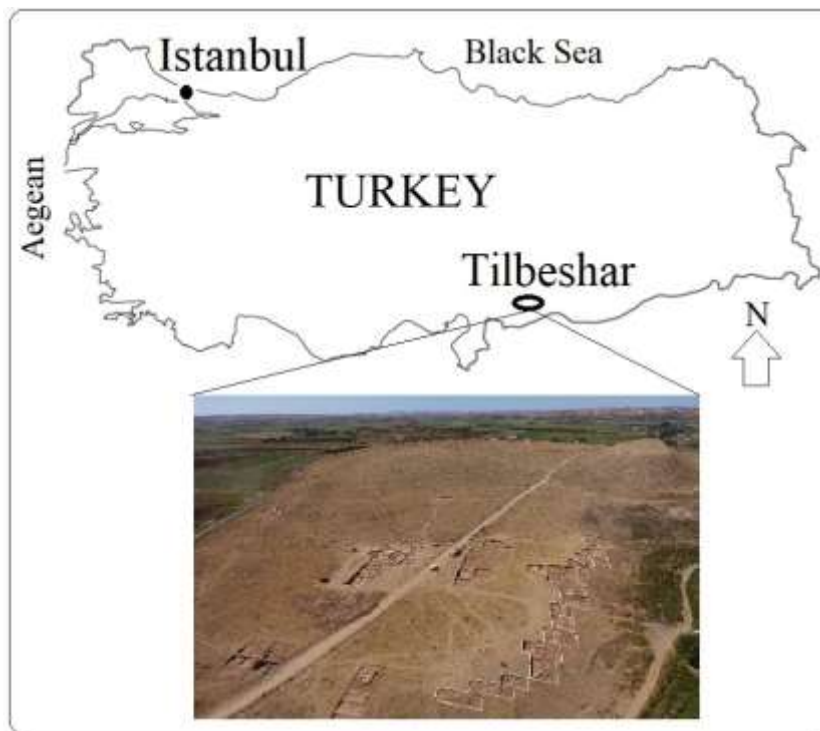


Figure 1. Location of Tilbeshar and its general view [2]

2. Experimental








2.1. Sampling

In archaeometric studies, there are generally two different ways of sampling. In the first one, a great number of samples could be selected and only few analyses might be applied in order to differentiate the numerous samples of the set. For instance, chemical composition of the potsherds can be determined by XRF, inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy or atomic absorption spectroscopy (AAS), and the samples could be roughly classified according to their chemical contents. In the second one, a relatively lesser amount of samples could be analyzed by means of multi analytical analysis methods which would bring different perspectives in terms of elucidating the diagnostic properties of the potsherds (e.g. mineralogy, micro chemical and micro structural features, coloring agents, organic matters or other additives etc.). The latter sampling process may require additional time, budget and labor, whereas the former one needs less. Whilst, both methods are convenient in ceramic archaeometry (considering the number and characteristics of the ceramics in the whole repertoire), the second one was applied in the present study in order to thoroughly investigate the ceramic group, because it was seen that the potsherds were repeating themselves. Therefore, seven samples, which eminently represented the whole group of such ceramics, were carefully selected by the head of the excavation (Assist. Prof. Dr. Elif Genç, Çukurova University, Turkey) according to their archaeological description, color and form (Figure 2, Table 1).



Figure 2. Plain simple wares (tripod vessels) of Tilbeshar characterized in the study

Table 1. Description of the samples

Sample	Visible color	L*	a*	b*	Equivalent color
ET-1	Dark buff/light brown	37,6870	11,7668	18,7447	
ET-2	Light buff	32,7626	5,9546	17,3295	
ET-3	Red/brown	31,4198	13,8261	20,7365	
ET-4	Greenish/buff	36,9957	4,2223	14,4845	
ET-5	Red/brown	21,9986	9,3987	14,2212	
ET-6	Buff/light brown	16,3986	4,5546	8,3151	
ET-7	Red/brown	26,2947	18,5604	23,4525	

* White/black (L: 0/100), green (a: 0/-60), red (a: 0/+60), blue (b: 0/-60), yellow (b: 0/+60).

The representative samples were exposed to a purification process at which the contaminations were removed from the surface of the potsherds after soaking them in distilled water. Powder samples were prepared in a porcelain mortar to be used in destructive techniques requiring powder, and bulk samples were taken for the microscopic analyses.

2.2. Methods

In accordance with the mentioned sampling method, the samples were thoroughly characterized using multiple analysis techniques. The minerals and phases were examined using a Panalytical, Empyrean model of XRD. The analysis was carried out in the range of 5–70° 2 θ with a Goniometry rate of 2°/min. The paste features of the potsherds were investigated through a LEICA Research Polarizan (DMLP model) optical microscopy. Point Counting method was employed to determine the minerals and rock types. A Leica DFC-280 digital camera having a magnification of x25 and single/double nicol was utilized and the results were criticized through the Leica Qwin digital imaging. FTIR analyses were applied with a Perkin Elmer-Spectrum 100 FTIR device which scanned the samples in the range of 400-2000 cm⁻¹. A Shimadzu (DTG-60H model) TG-DTA was used for the thermal analysis. The samples were heated from 25°C to 1000°C in N₂ gas atmosphere within a platinum capsule with a flow rate of 20ml/min and heating rate of 20°C/min. The micro chemical and micro structural properties of the potsherds were examined by a Carl Zeiss (Supra 40VP model) SEM/EDX. The samples were initially coated with platinum using a Qourum (Q150R ES model) coating device in order to make them conductive so as to shot high quality images in micron scales. EDX results were used in oxide forms (wt.) converted from the elemental concentrations (at. %), which is conventionally applied as in the available literature. The colors of the samples (L, a, b) were examined through a ColorQA Pro System-III device using the Commission Internationale de L'Eclairage

3. Results

3.1. SEM-EDX results

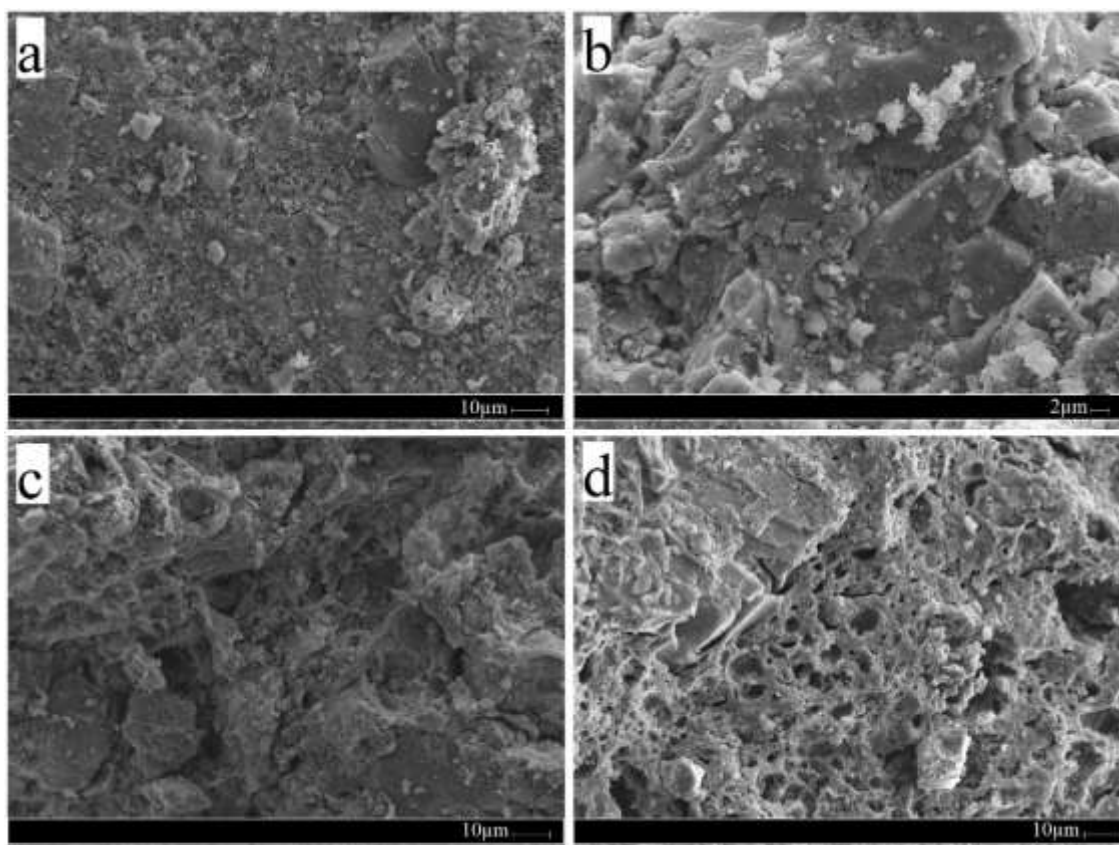
The chemical composition of the samples was evaluated through the EDX results obtained from 100 μ m scaled SEM images. The results (Table 2) in oxide form (wt. %) were conventionally transformed from the elemental concentrations (at. %). The results showed that CaO was relatively in higher amounts changing in the range of 14.05-41.34 wt. %. Its quantity was found extremely higher for the sample ET-4 which was attributed to the fact that the carbonates (e.g. calcite, dolomite etc.) would have randomly dispersed in the paste and/or the grain size of such minerals would be so coarse that would affect the chemical composition of the selected area. As is known, EDX analysis can be employed on cross sectional areas, points or through a line selected on the image. Therefore, the distribution of the minerals (heterogeneous or homogenous) may significantly cause a fluctuation in chemical composition. Considering this assumption, high amount of CaO indicated use of calcareous materials in production of the potsherds. MgO was also found in the range of 1.70-4.06 wt. % suggesting probable existence of dolomitic materials, as well. This results showed that the origin of the starting materials would be also the Mg bearing minerals which were thought to be the carbonates (i.e. dolomite) and/or the clay minerals.

Being thought to be originated mainly from quartz and secondly the clay minerals, SiO₂ was found in the range of 37.51-52.02 wt. %. Al₂O₃ was found as 12.88-16.69 wt. %. Such amounts suggested low clay content for the potsherds. This assumption seemed compatible with the relatively higher amounts of CaO and occasionally MgO. K₂O was detected for five samples in the range of 0.52-1.59 wt. %, whereas Na₂O was detected for only one sample (ET-7, 1.22 wt. %). The presence of K₂O and Na₂O was assigned to K-feldspars and plagioclases. FeO was found changing from 5.83 to 14.52 wt. % which was thought to be the natural colorant for the potsherds providing the colors of red, buff, brown (in oxidizing environment) or gray, black (in reducing environment) [9]. The whole data obtained by EDX suggested use of calcareous clay batches, in general, and this result implied that the potters likely have supplied the starting raw materials from the near vicinity in the region, because the geological formations of the region matched with the chemical composition and therefore with the probable mineralogical contents of the potsherds [10-16].

Table 2. EDX results of the samples

Code	Oxide						
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
ET-1	52.02	17.50	15.36	10.25	4.06	0.81	-
ET-2	49.96	20.90	15.08	9.42	3.04	1.59	-
ET-3	49.83	15.99	16.69	14.52	1.78	1.19	-
ET-4	37.51	41.34	12.88	6.57	1.70	-	-
ET-5	54.78	14.05	15.47	12.35	2.82	0.52	-
ET-6	48.55	27.03	14.08	5.83	3.46	1.05	-
ET-7	51.22	19.48	16.36	9.60	2.12	-	1.22

SEM images showed that there was a limited vitrification and occasionally partial vitrification for some of the samples (Figure 3 and Figure 4). Considering the high amounts of CaO together with lower amounts of K₂O and Na₂O, it was predicted that carbonates would have acted as a flux agent and might have led to a partial vitrification behavior throughout the ceramic matrices of some potsherds. This situation can be seen on SEM images of the samples which occasionally possess evidences of glassy surfaces arranged with the secondary pores (see Figure 3d, Figure 4b and Figure 4c). The sectional chemical analyses carried out on various areas throughout the ceramic paste revealed the clear presence of minerals (e.g. quartz, calcite, clay). For instance, Figure 5 shows the traces of calcareous clay rich in iron for the samples ET-1 and ET-2, whereas Figure 6 shows the quartz grain embedded in the ceramic.

**Figure 3.** SEM image of the sample (a) ET-1, (b) ET-2, (c) ET-3 and (d) ET-4

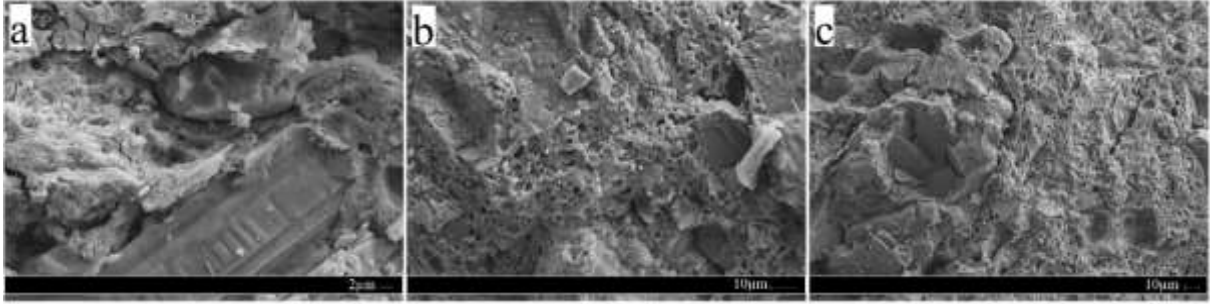


Figure 4. SEM image of the sample (a) ET-5, (b) ET-6 and (c) ET-7

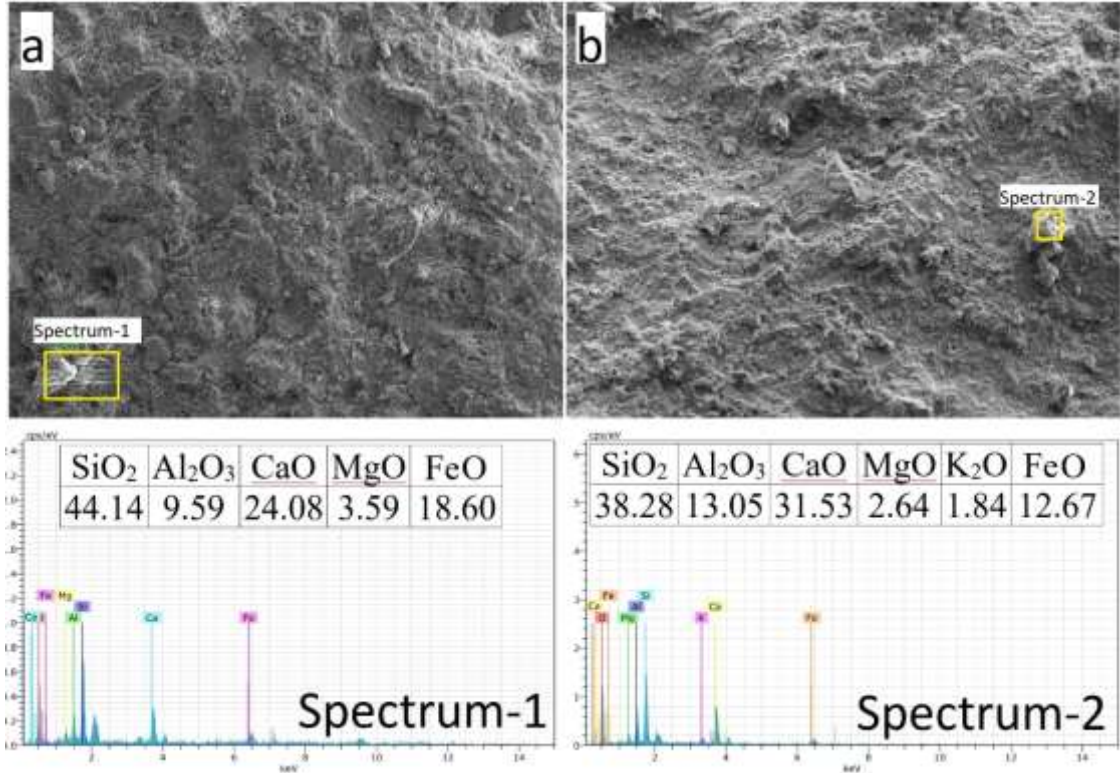


Figure 5. EDX result of the selected area on SEM image of the sample (a) ET-1 and (b) ET-2

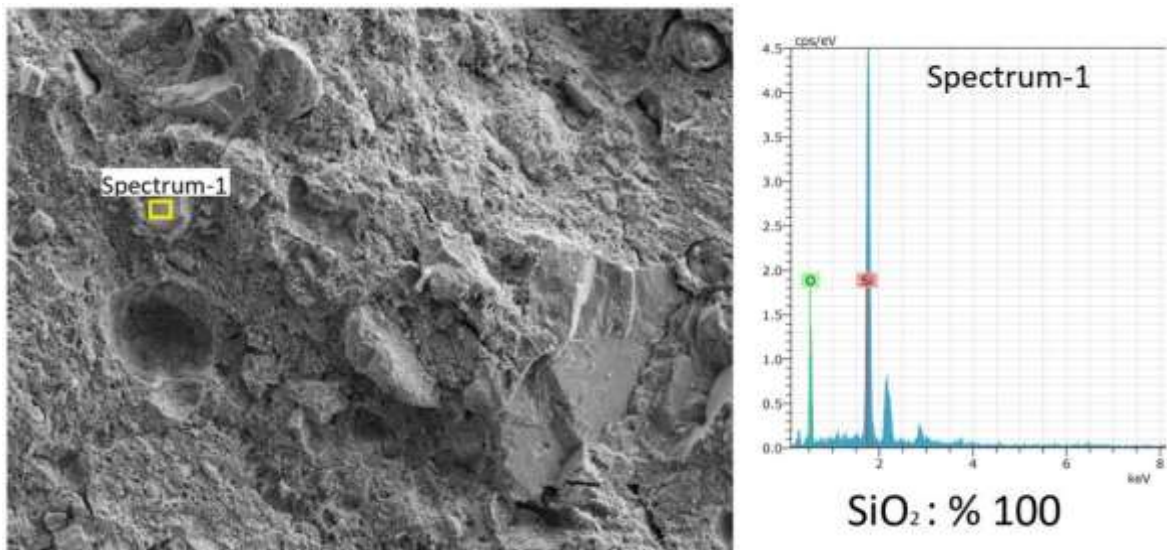


Figure 6. EDX result of the selected area on SEM image of the sample ET-6

3.2. Mineralogical content

3.2.1. XRD and FTIR results

XRD and petrography were employed to reveal the mineral/phase and mineral/rock contents of the samples, respectively. In addition, FTIR results are also given in this section in order to thoroughly reveal the minerals. XRD results (Table 3) showed that calcite was abundant in the potsherds and it was the major mineral for most of the samples. This result indicated that calcareous raw materials should have been used in production, which was formerly predicted through the EDX data (see Table 2). Quartz and feldspar/plagioclase were detected for the whole sample set, while clay minerals (illite/muscovite) were seen to be present mostly in trace or scarce amounts except the samples ET-1 and ET-3. As is known, clay minerals decompose in two steps; *i*: losing the OH⁻ group around 700°C, *ii*: full decomposition at about 900°C [17,18]. High temperature minerals may also occur at sufficient temperatures in the ceramic matrix consisting of carbonates (gehlenite at ~800-850°C, pyroxene at ~850-900°C) [17].

Table 3. XRD results of the samples

Sample	Mineral/Phase*							Estimated firing temperature (°C)
	Q	Cc	Fs/Pl	I/M	Gh	Pr	H	
ET-1	++++	++	++	+	+	+	+	850-900
ET-2	+++	++++	+++	sc	++	+	+	800-900
ET-3	++	++++	++	+	tr	sc	sc	750-850
ET-4	++	+++	+	sc	++++	+	tr	850-900
ET-5	++	++++	+	tr	-	-	-	700-800
ET-6	++	++++	+	sc	+	sc	-	800-850
ET-7	++++	+++	++	sc	+	sc	+	800-850

+: Relative abundance (according to intensity/counts; cps), sc: scarce, tr: trace, (-): not defined. * Q: quartz, Cc: calcite, Fs/Pl: feldspar/plagioclase, I/M: illite/muscovite, Gh: gehlenite, Pr: pyroxene, H: hematite.

In the present study, neo-formations (i.e. gehlenite and pyroxene) were obviously detected for some of the samples, and sometimes in trace or scarce amounts (except the sample ET-5). Considering the presence, absence and/or abundance of the minerals, the firing temperature of the samples was found to change in the range of 700-900°C. The lowest firing temperature (700-800°C) was estimated for the sample ET-5 which was dominantly comprised of calcite and did not contain any high-temperature phases, whereas the highest firing temperature (850-900°C) was estimated for the sample ET-1 and ET-4 which showed the clear presence of gehlenite and pyroxene. The co-existence of the calcite and neo-formations was attributed to an uneven firing process by which the heating rate and/or soaking time would have been inconsistent. The size and distribution of the minerals should also be taken into account at this point. Additionally, primary and secondary calcite should be differentiated. For instance, secondary calcite was detected on FTIR spectrum of the sample ET-1 (Figure 7a) with the band value of 1451.01 cm⁻¹, while the primary calcite showed an IR spectrum at lower values between 1414 cm⁻¹ and 1427 cm⁻¹ (e.g. ET-7, Figure 7b) [19,20].

Other minerals were also observed through FTIR analysis (Table 4). Clay minerals were detected with the bands between 996 cm⁻¹ and 1018 cm⁻¹ (which also occasionally suggested the existence of feldspars and plagioclases), whereas 461 cm⁻¹ and 463 cm⁻¹ were assigned to both the clay minerals/feldspars and pyroxene [21-23]. As is seen, some band values showed an overlapping on minerals' IR spectra, yet XRD results were helpful to make a conclusion. Namely, since the bands near 460 cm⁻¹ indicated to Si-O and Al-O deformations [24], the samples possessing IR spectra around this band (the whole samples set except ET-5) were thought to include high temperature phases, and this result was consistent with XRD data which revealed the presence of the minerals belonging to the melilite and pyroxene groups for such samples (even in trace or scarce amounts, see Table 3). Another overlapping band was 970 cm⁻¹ (sample ET-4) which indicated to pyroxene and wollastonite [25,26]. Since wollastonite was not detected on XRD pattern of this sample, the band was attributed to pyroxene. Quartz was seen with its characteristic IR bands around 694 cm⁻¹, 777 cm⁻¹ and 797 cm⁻¹ [21,23]. Iron minerals were detected with the band values at 536 cm⁻¹ (hematite for the sample ET-1) and 455 cm⁻¹

(hematite and magnetite for the sample ET-6) [21,23]. Hematite was also detected by XRD for most of the samples, and its existence suggested that the potsherds should have been fired in an oxidizing atmosphere in which the iron transforms to hematite and gives the colors of brown and red shades [9,27].

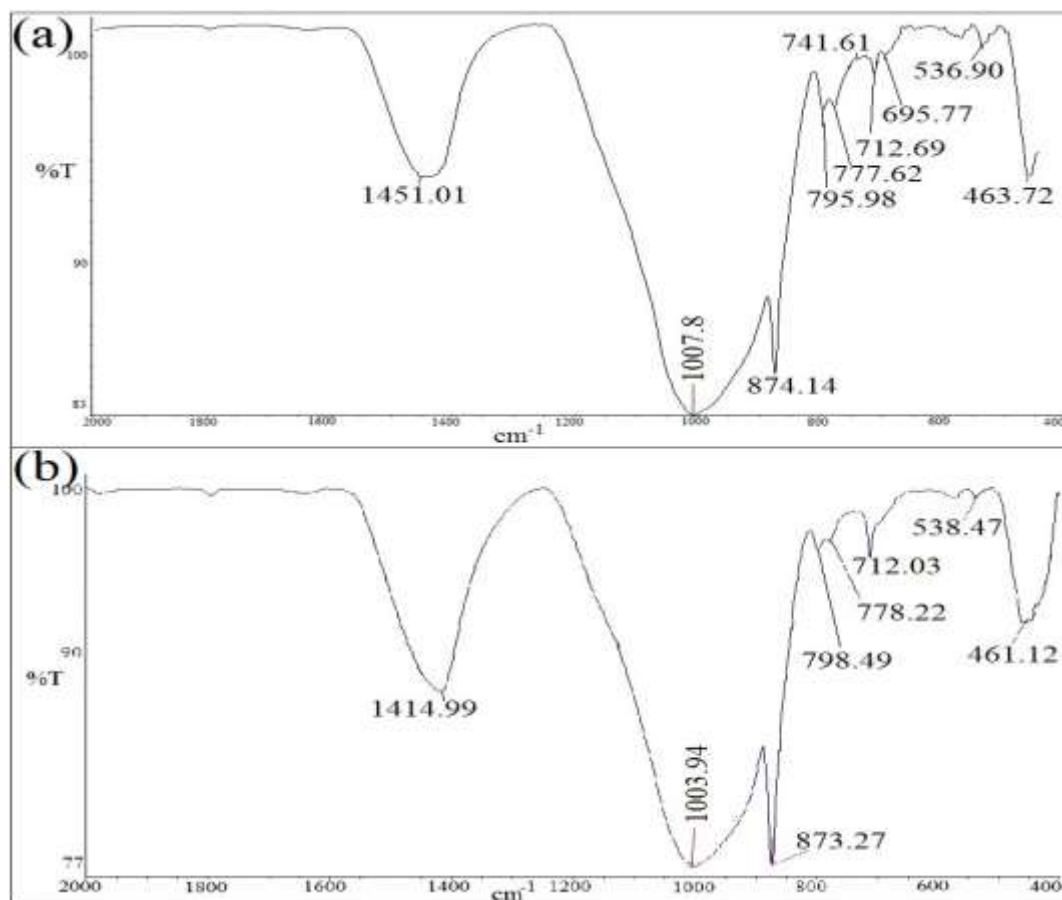


Figure 7. FTIR result of the sample (a) ET-1 and (b) ET-7

Table 4. FTIR results of the samples

Sample code	Evident band values (cm ⁻¹)	Related minerals*
ET-1	1451/1007/874/795/777/741/712/695/536/463	Cal/K,I,Or/Cal,Pr/Q/Q/Al,OI,Mc/Cal/Q/H/Cl,I,Mc,Or,Pr
ET-2	1416/1004/872/798/712/455/435	Cal/K,I,OI/Cal,Pr/Q/Cal/Q,I,Cl/K,Cl
ET-3	1427/1018/873/798/778/712/459	Cal,Do/K,Mc,Ms/Cal,Pr/Q/Q/Cal/Q,I,Cl
ET-4	1423/1010/970/916/872/712/463	Cal/ K,I,Or/Pr,W/Pr/Cal,Pr/Cal/Pr,K,I,Cl,Mc,Or
ET-5	1416/1004/872/796/778/712/446	Cal/K,I,OI/Cal,Pr/Q/Q/Cal/K,Cl
ET-6	1423/996/873/798/712/575/455	Cal/Al,I,OI,Ms/Cal,Pr/Q/Cal/H,M/Q,I,Cl
ET-7	1414/1003/873/798/778/712/538/461	Cal/ K,I,OI/Cal,Pr/Q/Q/Cal/K,Mc,Or,Pr

*Al: Albite, Cal: calcite, Cl: chlorite, Do: Dolomite, H: hematite, I: Illite, K: kaolinite, M: magnetite, Mc: Microcline, Ms: muscovite, Ol: Oligoclase, Or: Orthoclase, Pr: Pyroxene, Q: quartz, W: Wollastonite

3.2.2. Petrography results

Quartz, plagioclase, opaque minerals and olivine were detected for the whole sample set, while chert and biotite were seen in most of the samples (Table 5). Pyroxene was determined for the samples ET-1, ET-3 and ET-7. The main rock type for the sample set was found as basalt which is an igneous rock formation. The presence of olivine suggested that the raw materials likely originated from mafic rocks containing Mg and Fe. Calcite was not detected for the samples, although it was found as the major phase for some of the samples (i.e. ET-2, ET-3, ET-5 and ET-6). This result would be attributed to the fact that determination of calcite could have been hindered owing to the fine calcite grains dispersing heterogeneously in the ceramic matrix, and such phenomenon might have occurred because of the

chemical sedimentation during the generation of the clays. It should also be taken into account that the thin sections prepared for the analysis could be comprised of heterogonous grains of the minerals. Considering the XRD results, another factor can be the subsequent formation of high temperature phases of calcium silicates (gehlenite and/or pyroxene) after the decomposition of the carbonates (this assumption could be valid for the samples fired at relatively higher temperature ranges). Yet, the presence of the carbonates (i.e. calcite; primary or secondary) was well-established through the spectroscopic techniques, and petrography offered substantial information about the paste features, rock origin and the identification of other minerals.

Table 5. Petrography results of the samples

Sample	P	MTA	Rock and Minerals*	Definition
ET-1 ET-7	6	45	Q,Pl,Ch,Bi,Py,Ol,Op	Fine aggregates. Rock origin of the aggregates is basalt.
ET-2 ET-4 ET-5 ET-6	4	-	Q,Pl,Ch,Bi,Op,Ol	Medium aggregates. Rock origin of the aggregates is basalt
ET-3	8	35	Q,Pl,Py,Op,B,Ol	Medium aggregates. Rock origin of the aggregates is basalt

Fine / Medium / Coarse Aggregate (mm): <0,5 / 0,5-1,0 / >1,0; P: Porosity (vol. %), MTA: Matrix Total Aggregate (vol. %); * B: Basalt, Bi: Biotite, Ch: Chert, Ol: Olivine, Op: Opaque minerals, Pl: Plagioclase, Py: Pyroxene, Q: Quartz. (-): not defined.

The microphotographs of the samples showed that the ratio of non-plastic material/matrix was low in general (Figure 8 and Figure 9). The colors of the ceramic pastes again suggested that the potsherds were exposed to an oxidizing firing atmosphere in which oxygen has well-dispersed through the ceramic matrix resulting in brown and red shades. Some probable grog fragments were seen for some of the samples (e.g. ET-6; Figure 9b). Such residuals were thought to be the clay lumps and/or ground ceramic, tile or rock components which could be added to avoid the formation of cracks whilst the product was dried and/or fired [28-30]. In the microphotographs of some samples, the presence of irregular shaped gaps (relatively bigger and more distinguishable than the pores of the matrix) would be attributed to; *i*: the calcite ghost, which may occur in case of acidic water exposure in the burial environment resulting in formation of such voids, *ii*: the organic residues which may leave elongated voids after decomposition (or burning) [20] (Figure 8 b-d, Figure 9 a-c).

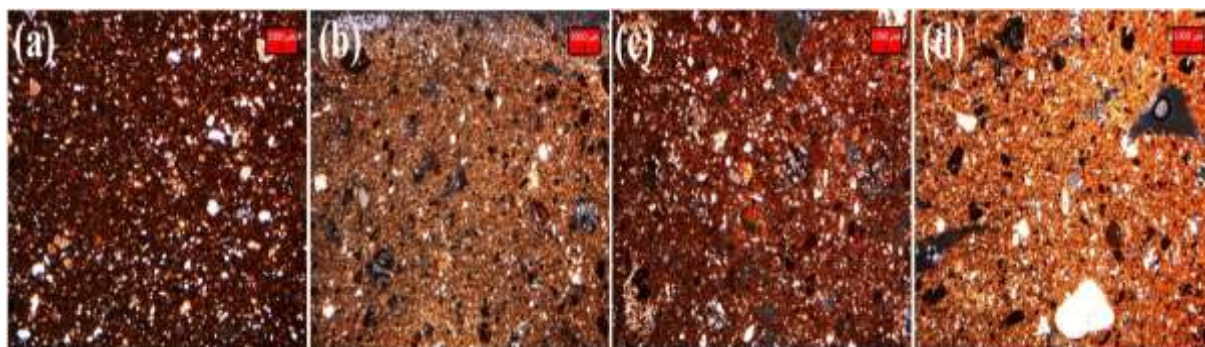


Figure 8. Thin section image of the sample (a) ET-1, (b) ET-2, (c) ET-3 and (d) ET-4

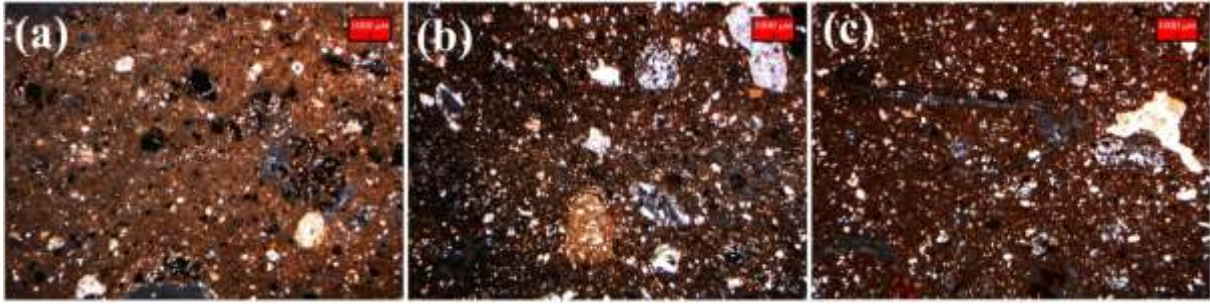


Figure 9. Thin section image of the sample (a) ET-5, (b) ET-6 and (c) ET-7

3.3. Thermal Analysis (TG-DTA)

DTA curves indicated that calcite was present in two forms; primary and secondary. Primary calcite was determined with the endothermic effect on DTA curve between 750-800°C (Figure 10 b-c), while secondary calcite was observed with the endothermic effect around 720°C (Figure 10 a-d) (lower than that of primary calcite) [20]. The mass loss values were found as 1.03-3.41 wt. % (25-200°C), 0.81-1.52 wt. % (200-400°C), 0.66-1.32 wt. % (400-600°C), 4.39-9.56 wt. % (600-850°C) and 0.04-0.38 wt. % (850-1000°C). The mass loss in the range of 600-850°C, at which the most prominent changes have appeared, was assigned to decomposition of calcite, and it was seen that the samples possessing calcite as the major phase (see Table 3) showed a clear evidence of primary calcite with both the endothermic effect and also the relatively higher mass loss (9.56 wt. % for ET-3 and 9.51 wt. % for ET-5) at this temperature range [4,20,31]. The absence of enthalpy changes and ignorable mass loss (Table 6) after 900°C implied that the sinterization behavior was limited, and thus the firing temperature likely did not exceed this range [4]. TG-DTA results were seen to be consistent with the former results achieved through the spectroscopic and microscopic techniques.

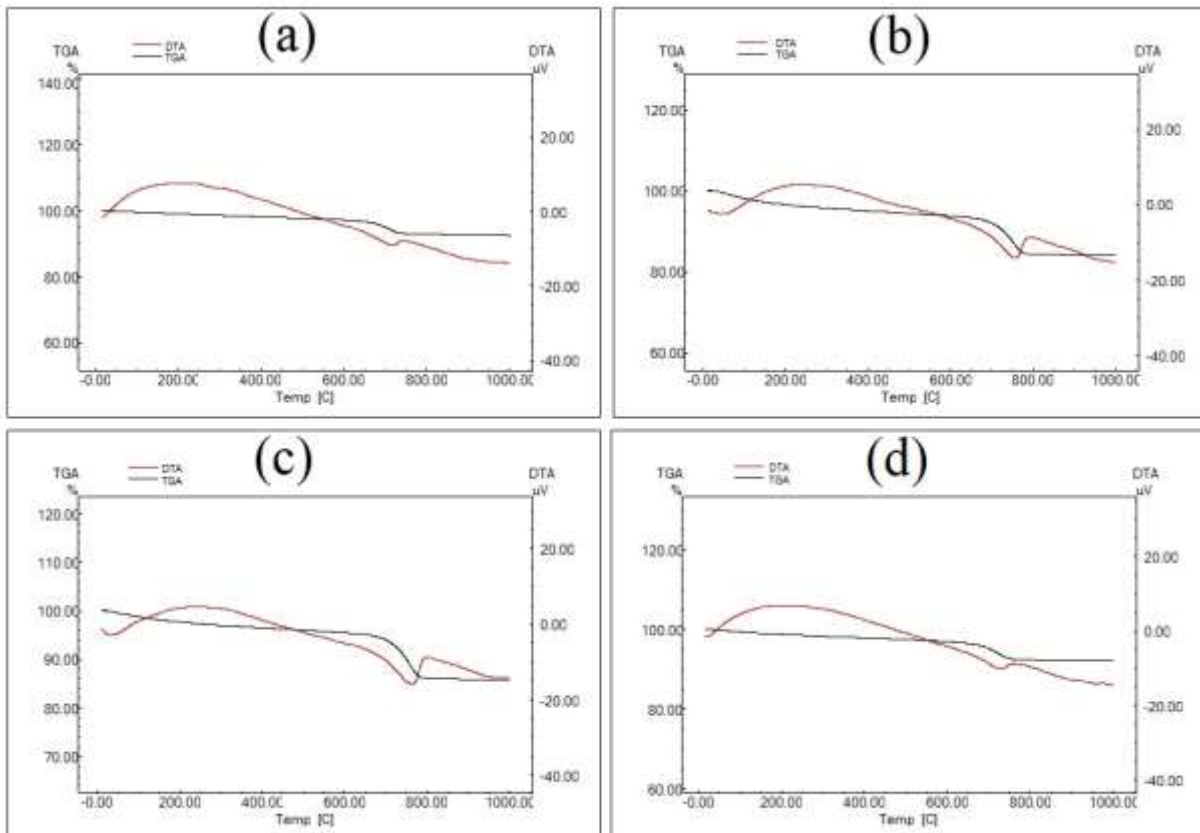


Figure 10. TG-DTA diagram of the sample (a) ET-1, (b) ET-3, (c) ET-5 and (d) ET-7

Table 6. Mass loss values at certain temperature ranges

Sample	Mass loss (wt. %)				
	25-200°C	200-400°C	400-600°C	600-850°C	850-1000°C
ET-1	1.03	0.93	0.97	4.39	0.35
ET-2	1.45	0.94	1.27	6.22	0.17
ET-3	3.41	1.52	1.24	9.56	0.18
ET-4	1.35	0.95	1.32	6.82	0.32
ET-5	2.24	1.22	0.99	9.51	0.16
ET-6	1.44	0.81	0.66	6.36	0.38
ET-7	1.19	0.92	0.93	4.68	0.04

4. Conclusions

This study has dealt with the archaeometric characterization of Early Bronze Age plain simple wares (tripod vessels) of Tilbeshar (Turkey). It was intended to enlighten the raw material content and firing properties. Instead of using one or two methods for a large number of samples, a relatively smaller amount of samples clearly representing the mentioned ceramic group was investigated using multi analytical methods. It was seen that both the sampling method and the analytical techniques employed within the research were appropriate to reveal the production features of such potsherds.

The data obtained through various characterization techniques suggested that calcareous clay batches would have been used particularly due to higher amounts of CaO. Additionally, calcite was detected by XRD, FTIR and TG-DTA. The differentiation of primary and secondary calcite was well-established by FTIR and TG-DTA analyses which showed the IR bands at higher wavelengths and enthalpy changes at relatively lower temperatures, respectively. The firing temperature of the potsherds was found to change in the range of 700-900°C in general, and the appearance of neo-formations in most of the samples indicated a temperature range of 800-900°C for such potsherds. The micro structural properties of the samples also approved the firing temperatures due to poor vitrification degree. Finally, the rock origin and mineralogical contents of the samples indicated to a local production (considering the geological formation of the region).

Acknowledgements

This study has been financially supported by Batman University, Department of Scientific Research Projects (BAP) with the project number BTUBAP-2017-Yüksek Lisans-3. We would like to thank the authorities of the labs where the analyses have been carried out; Bilecik Şeyh Edebali University Central Research and Application Laboratory (MARAL), Dicle University Science and Technology Application and Research Center (DÜBTAM) and Ankara University Geoscience Application and Research Center (YEBİM). We also gratefully thank Assoc. Prof. Dr. Ali Akın Akyol, Prof. Dr. Yusuf Kağan Kadioğlu, Res. Assist. Dr. Kıymet Deniz and Gülşen Albuz Geren. This manuscript covers the data of a master thesis (Didem Çağine; Batman University, Institute of Science, Department of Archaeometry).

References

- [1] Genç E. 2018. Doğanpınar Barajı Tilbaşar Höyük 2016 yılı kazısı. 39. Kazı Sonuçları Toplantısı, 1: 159-172, 22-26 Mayıs 2017, Bursa.
- [2] Tilbaşar Höyük kazı arşivi. 2018.
- [3] Kepinski C., Bulgan F. 2007. Research at Tilbeshar in 2005 City from the Early and Middle Bronze Ages. 28. Kazı Sonuçları Toplantısı, 2: 733-742, 29 Mayıs-2 Haziran 2006, Çanakkale.
- [4] Krapukaityte A., Tautkus S., Kareiva A., Zalieckiene E. 2008. Thermal Analysis – A powerful tool for the characterization of pottery. *Chemija*, 19 (2): 4-8.
- [5] Merkevičius A., Bezdicka P., Juskenas R., Kiuberis J., Senvaitiene J., Pakutinskiene I., Kareiva A. 2007. XRD and SEM characterization of archeological findings excavated in Lithuania. *Chemija*, 18: 36-39.

- [6] Bayazit M., Işık I., Issi, A. 2015. Investigating the firing technologies of Part-Roman potsherds excavated from Kuriki (Turkey) using thermal and vibrational spectroscopic techniques. *Vibrational Spectroscopy*, 78: 1-11.
- [7] Bayazit M. 2018. Archaeometric study of possible Ninevite-5 pottery from upper Tigris region using SEM-EDS, PEDXRF and OM. *X-Ray Spectrometry*, 47: 92-104.
- [8] Loehman R.E. 1993. *Characterization of Ceramics*. Butterworth-Heinemann. 295p. Reed-Elsevier Inc.
- [9] Issi A., Raškowska A., Kara A., Grupce O., Minčeva-Šukarova B., Okyar F. 2011. Scanning electron microscopy and micro-Raman spectroscopy of slip layers of Hellenistic ceramic wares from Dorylaion/Turkey. *Ceram. Int.*, 37: 1879-1887.
- [10] MTA. 2018. <http://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/maden-haritalari/kahramanmaras.pdf> (Accessed date: 04.12.2018).
- [11] MTA. 2018. <http://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/maden-haritalari/sanliurfa.pdf> (Accessed date: 04.12.2018).
- [12] MTA. 2018. <http://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/maden-haritalari/osmaniye.pdf> (Accessed date: 04.12.2018).
- [13] MTA. 2018. <http://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/maden-haritalari/Antakya.pdf> (Accessed date: 04.12.2018).
- [14] MTA. 2018. <http://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/maden-haritalari/gaziantep.pdf> (Accessed date: 04.12.2018).
- [15] MTA. 2018. <http://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/maden-haritalari/kilis.pdf> (Accessed date: 04.12.2018).
- [16] MTA. 2018. <http://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/maden-haritalari/adiyaman.pdf> (Accessed date: 04.12.2018).
- [17] Cultrone G., Rodriguez-Navarro C., Sebastian E., Cazalla O., De La Torre M.J. 2001. Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *Eur. J. Mineral.*, 13: 621-634.
- [18] Iordanidis A., Garcia-Guinea J., Karamitrou-Mentessidi G. 2009. Analytical study of ancient pottery from the archaeological site of Aiani, northern Greece. *Mater. Charact.*, 60: 292-302.
- [19] Shoval S, Beck P, Yadin E. 2006. The ceramic technology used in the manufacture of Iron Age pottery from Galilee. In: Maggetti M, Messiga B, editors. *Geomaterials in cultural heritage*, vol. 257. London: The British Geological Society Publishing House, 101-117.
- [20] Fabbri B., Gualtieri S., Shoval, S. 2014. The presence of calcite in archeological ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34: 1899-1911.
- [21] Farmer V.C. 1974. *Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, 539p. London.
- [22] Afremow L.C., Vandenberg J.T. 1966. High resolution spectra of inorganic pigments and extenders in the mid infrared region from 1500 cm⁻¹ to 200 cm⁻¹. *J. Paint Technol.*, 38: 169-202.
- [23] Kieffer S.W. 1979. Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 2. Vibrational characteristics of silicates. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 17: 20-34.
- [24] Shoval S. 2003. Using FT-IR spectroscopy for study of calcareous ancient ceramics. *Optical Materials*, 24: 117-122.
- [25] Dowty E. 1987. Vibrational interaction of tetrahedra in silicate glasses and crystals: II. Calculation on melilites, piroxenes, silica polymorphs and feldspars. *Phys. Chem. Minerals*, 14: 122-138.
- [26] Rutstein M.S., White W.B. 1971. Vibrational spectra of high-calcium piroxenes and piroxenoids. *Am. Mineral.*, 56: 877-887.
- [27] Van der Weerd J., Smith G.D., Firth S., Clark R.J.H. 2004. Identification of black pigments on prehistoric Southwest American potsherds by infrared and Raman microscopy, *J. Archaeol. Sci.*, 31: 1429-1437.
- [28] Lofffield T.C. 1976. *A Brief and True Report: An Archaeological Interpretation of the Southern North Carolina Coast* (Unpublished Ph.D. dissertation) Department of anthropology, University of North Carolina, Chapel Hill.
- [29] Saffer M. 1979. *Aboriginal Clay Resource Utilization of the Georgia Coast* (M.A. thesis) Department of anthropology, University of Florida, Gainesville.
- [30] Rice P.M. 1987. *Pottery analysis: A sourcebook*, University of Chicago Press, 584p. Chicago.
- [31] Meyvel S., Sathya P., Velraj G. 2012. Thermal characterization of archaeological pot sherds recently excavated in Nedunkur, Tamilnadu, India. *Cerâmica*, 58: 338-341.

Araştırma Makalesi / Research Article

0-12 Yaş Grubu İçin Giysi Koleksiyonu Hazırlama ve Ürün Maliyetlendirme Aşamalarının İncelenmesi

Ayşegül ÇETMELİ^{1*}, Oktay PAMUK²

¹*Uniteks Textile R&D Center, Izmir, Turkey*

²*Ege University, Engineering Faculty, Textile Engineering Department, Izmir, Turkey*
(ORCID: 0000-0003-1267-7310) (ORCID: 0000-0001-6751-2527)

Öz

Giysi koleksiyon hazırlama süreci fikir aşamasından satış aşamasına kadar pek çok süreçten oluşmaktadır. Ürün tasarımına ve maliyetlerine etki eden çeşitli faktörler bulunmaktadır. Hazırlanan koleksiyonlar bebek ve çocuk gruplarına yönelik ise tasarım, estetik, kalite, satılabilirlik ve maliyet faktörlerinin yanında sağlık ve güvenlik standartlarına uygun ürün kavramı da önem kazanmaktadır. Bu çalışmada 0-12 yaş grubuna yönelik koleksiyon hazırlama prensipleri ve aşamaları, ürün maliyet hesabı çalışmaları ve koleksiyon maliyetine etki eden faktörler incelenmiştir. Hedef pazar olarak Türkiye'nin tekstil ihracatında büyük öneme sahip olan Avrupa pazarı seçilmiştir. İzmir'de bulunan ve ihracat yapan bir hazır giyim ve konfeksiyon firmasının Zara erkek çocuk ve erkek bebek departmanları için hazırladığı sonbahar-kış 2016 koleksiyonları incelenmiş ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Koleksiyon, çocuk giyim, maliyet, geleneksel maliyet yaklaşımı, hedef maliyet yaklaşımı.

A Research about the Preparation and Costing Processes of 0-12 Age Garment Collection

Abstract

Garment collection preparation consists of several processes from design idea to selling to last consumer and it is a costly process when compared with mass production. There are various factors that affect the product design and product cost. If the designed products are for babies and kids groups, suppliers need to care about health and safety conditions besides the design, aesthetics, quality, cost and marketability. At this research, the principles, the production steps and the cost factors of 0-12 age baby boys and boys garment collection processes were examined. Because of its big importance for Turkish textile and apparel industry, Europe was determined as target market at this study. Traditional costing and target costing methods from contemporary costing systems were used for cost calculation. It has been observed that the costs of the collections increase according to the fabric type, auxiliary materials, accessories, side processes and labour.

Keywords: Apparel manufacturing, Collection, Kids garment, Cost calculation.

1. Introduction

Nowadays textile sector's production terms and product profiles have been changed regarding to customer demand revisions. Since the life time of clothing fashion gets shorter and fashion concept varies by product, suppliers serve with short term deliveries and wide product ranges. Being aesthetic, having visual attractiveness, originality and difference are demanded features in addition to usability and utility of the garment. So suppliers need to focus on designing and collection works. Unquestionably, fashion phenomenon leads the garment collection's design process. But "commercial gain" target

*Sorumlu yazar: aysegul.cetmeli@uniteks.com.tr
Geliş Tarihi: 08.06.2018, Kabul Tarihi: 17.12.2018.

mustn't be underestimated neither. In an increasing competitive conditions of textile sector, suppliers need to design and offer new collections that fit with up-to-date trends to increase their marketspace. High quality, suitable price policy, short delivery terms, etc. are the other indispensable services to be achieved in the competitive market. In order to stay competitive in a field as challenging as the apparel sector, it is imperative that target consumer groups be determined and designs prepared in accordance with their taste and needs.

Fashion is one of the most effective elements of textile and clothing market in developed countries. Therefore exporter companies at developing countries needs to recognize the importance of the design factor. Since the product has an accurate relationship between the sales and the price of the style reflected by the product, the more the product reflects the latest fashion and style, it has higher chance of being sold with higher prices [1]. Understanding how consumers interpret clothing and how groups make judgements about fashion products is critical for fashion retailers as they can maximise satisfaction by providing features that appeal to consumer needs. Consumers with high fashion interest tend to consider fashion as a lifestyle, holding appearances in high regard and possessing advanced levels of fashion confidence, often exhibiting an orientation towards fashion leadership [2].

Suppliers focus on product design and development activities to meet customer demands and keep their marketspace. Companies achieves two goals at the same time with the customer-focused new product design process. Firstly they can design the good by consideration of product characteristics and operational qualifications. Secondly a successful cost management will be ensured, so company will ensure to sell the product at the price that the customer would be willing to pay. In this process, cost management will be achieved with target costing system [3].

Regarding to the rapid change of fashionable products and customer demands, there are more than two seasons at textile industry lately. Nowadays there are two or three different micro seasons under two basic seasons. The increase in the decisive role of fashion in consumption also affects the production processes. As the number of batches in production increases, the batch sizes become smaller, which makes it necessary to use flexible production systems. Fashion changes rapidly regarding to customer preferences and demands, so manufacturers needs to develop fast production and deliveries methods. As a result of this change, companies offer fast-changing products called "Fast Fashion" at affordable prices to the customers [4]. Every segment of the textile industry plans and produces products well ahead of the retail selling season and the industry has to operate within tight seasonal schedules and lead times. The total "design to production" cycle – from designing fabrics to products arriving in the shops – is lengthy given the shortness of product lives and the potential for rapid changes in style [5]. Garment collections are designed according to the current fashion trends by considering product lines and characters of brands. Customer's needs and requests, fashion trends, age, gender and season mustn't be disregard during collection preparations. A well made collection is the conclusion of series preparation work. Successful collection management can be achieved by getting know about customer groups and related market, following latest trends, interpretation of customer needs and requests, preparing a fast, well controlled and systematic collection. In the light of these information company should ensure the customer satisfaction at preparation and distribution of the collection. This process is a faster, more controlled and consecutive cycle at "fast fashion" concept [4].

Quick response proposes to make the chain more competitive through the speeding up of time to market, the continuous transmission of information from the customers and, beyond that, along all the links in the chain and the construction of value with the improvement of the quality of service to the customer, on the one hand, and the overall decrease of entrepreneurial risk along the chain, on the other. The "design time" should generally be understood to be the time that lapses between the beginning of fabric design and the realization of the sample collection of the tailoring company. The shorter this time is, the more fabrics and models can reflect the expectations and needs of the final customer [6]. Collections are formed as a result of careful research and good planning. All the materials in the collection and all the styles that are designed for collection must fit well with each other. Collection must show the character of the brand it belongs to [7].

The main element of the garment collection is cloth designing. The imagination, foresight and ability of the designer are important in the clothing design. If a work reflects a thought from a certain goal and it exhibits an original result with creativity, it can be said that this work has high design quality [8]. The collection of product information is a key part of interactivity, and the absence of fashion information is an element that has been recorded as an issue significantly concerning consumers. Due

to the “cyclical nature of fashion” and the ongoing changes of trends, the consumer’s “knowledge about fashion apparel products quickly becomes outdated”. Thus, regular fashion information and updates are becoming increasingly relevant and useful for consumers [2]. Textile designers have to be careful at designing of new styles, fabrics and artworks. These should fit with the latest fashion trends and also characteristics and product line of the customer brand. Designers should be creative and unique; their works should separate their company from competitors [8]. Original designs have an important role in the apparel industry.

Collection types are stated in three groups and they are usually listed as follows:

- Commercial Collection: The commercial collection is being prepared for a brand and aims to earn the appreciation of the individuals as well as to make money for the owner / distributor / licensee of the brand [9].
- Fashion Collection (Haute Couture Collection): These collections consist of fashion designers’ work that reflect their own thoughts and feelings. Designers exhibit the collection under their own names.
- Collections based on customer needs and requests: These collections are prepared regarding to customer demands and needs. The likes of the designers are at the second plan.

Garment collections belong to commercial collection group. The collection preparation steps vary regarding to product group of collection and these steps can be seen from the below list:

- Determining the target market
- Theme research
- Style design
- Colour, fabric, artwork and accessory research and development
- Prototype production
- Preparation of series and re-production of the collection
- Presentation of the collection
- Cost calculation of collection
- Selection of collection
- Production plan

High costs are the biggest complication at textile and apparel industries. This situation is same for our country too; high costs of raw materials, labor and energy cause difficulties in the world market competition [10]. One of the most effective ways to get ahead in the competitive environment is to reduce costs. Companies should care about costing process and determine the right costing method. Each company has different features, so the companies should select the appropriate costing method for their structures. They aim to protect the existing market shares firstly and then they work on to increase the market shares and keep the high profit values with the correct cost calculation methods.

Cost calculation can be done in the following steps in apparel manufacturing:

- Pre-Costing: It is done during product developing. It is an estimated costing method based on the time and cost information of similar styles that were previously produced. Technical style drawing which shows style details, fabric and accessory information are the guide.
- Detailed Costing: It is done after technical details of the style, fabric properties, and accessory information and then the prototype is produced. The unit product cost is calculated by adding percentages of production surplus, amounts of overheads and profit rates to the total cost.
- Accrued Costing: Unit material usage, wastage ratios, time studies and unit durations during production are determined. Increases and decreases at the total cost, unit input prices and efficiency are controlled, their reasons are investigated and precautions to be taken are discussed by the related departments [11].

The cost calculation factors of a garment are fabric costs, accessory and auxiliary material costs, labour costs, general expenses (overheads), profit ratio and transportation costs.

2. Materials ve Method

2.1. Materials

In this study, we worked with an apparel company which was established in 2004 in Izmir. The company is the manufacturer of well-known famous international buyers. The main production groups of the

company are women, men and children garments from the knitted fabrics. According to the company policy, the environmental and the social factors have big importance in all the production processes. It means the components of the products should not be harmful for the health and also the production conditions should not be contrary to the human rights. The company's health and safety standards are; clear to wear, safe to wear, green to wear (ecological products), tested to wear (garments that are produced with care for employees' rights and safety). After all standards are met, products can be labelled as "right to wear" (based on sustainability, consumer safety, ethical and ecological production). In this research; design, preparation of collection and cost calculation steps of the company were examined. The collection was prepared for an international buyer group's "boys" and "baby boys" departments for the "Fall-Winter 2016" season.

Fabrics, auxiliary materials and auxiliary processes used in the collection: The technical details of the fabrics used in the collection are shown in Table 1 and Table 2:

Table 1. The fabrics used for boys collection

Fabric	Composition	Weight (g/m ²)	Process
30/30/10 3-Thread Fleece	100% Cotton	300	Indigo Dyed
30/30/10 3-Thread Fleece	50% Cotton - 50% Polyester	300	Yarn Dyed
30/30/10 3-Thread Fleece	50% Cotton - 50% Polyester	300	Plain Dyed
30/30/20 3-Thread Fleece	100% Cotton	260	Pre-Finished
30/1 Slubbed Jersey	100% Cotton	160	Indigo Dyed
30/1 Single Jersey	100% Cotton	150	Plain Dyed
30/1 Single Jersey	98% Cotton - 2% Polyester	150	With Colored Nope
30/1 1*1 Rib	100% Cotton	180	Plain Dyed
30/1 2*2 Rib	100% Cotton	350	Plain Dyed
30/1 2*2 Rib	100% Cotton	350	Indigo Dyed
60/1 Voile	100% Cotton	80	Plain Dyed-Indigo Dyed

Table 2. The fabrics used for baby boys collection

Fabric	Composition	Weight (g/m ²)	Process
30/30/20 3-Thread Fleece	100% Cotton	260	Pre-Finished
30/30/20 3-Thread Fleece	100% Cotton	280	Template Printing
30/30 2-Thread Fleece	100% Cotton	200	Yarn Dyed
16/1 Slubbed Jersey	100% Cotton	190	Plain Dyed
20/1 Slubbed Jersey	100% Cotton	180	Plain Dyed
30/1 Slubbed Jersey	100% Cotton	160	Plain Dyed

The auxiliary materials used in the collection increased the attractiveness of the collection. All these materials have been tested for buyer's safety and health standards. Types of auxiliary materials and accessories are shown as follows:

- Button: 4 holes, Coconut shell, Size 14 and Size 18.
- Button: 4 holes, Polyester with wooden appearance, Size 16.
- Fastener: Metal, Size 14.
- Flat cord strip: 100% Cotton herringbone tape, 0.7cm and 1 cm width.
- Round cord strip: 100% Cotton, 0,6 cm width.
- Zipper: Type 3 brass oxide coated.
- Adhesive metal stud: Brass oxide coated, Size 14.
- Label: Leather, laser engraving.

The auxiliary processes used for this collection as follows:

- Water-based alllover printing,
- Digital alllover printing,
- Water-based piece printing,
- Photo printing,
- Cracking printing,
- Pigment printing with "Dip-dye" (a kind of batic effect) appearance,
- "Moonwash" washing (indigo dyed products are treated with chemicals at special machines to get different effects),
- Cord embroidery technique
- Quilting embroidery technique.

2.2. Method

Theme, color, fabric, artwork and accessory research for collection: The collection consisting of "boys models" was prepared on the theme of a "Casual Bones". The collection for "baby boys models" was prepared on the theme of a "Soft Forest".

Both "boys" and "baby boys" collections were prepared with single jersey, fleece and rib fabric types that are suitable for fall-winter season. Generally cotton and cotton-polyester blended fabrics with different weights and compositions were used. Basic style patterns were used and casually cut-out relaxed styles were made. Small details such as using of accessories, style and pattern details, creative artworks and different printing techniques, various product washing operations were used to be able to get more attractive appearances.

The general features of Casual Bones theme are as follows:

- Blue and grey colours,
- Bone and skull artworks,
- Slogan prints,
- Used appearances,
- Batic effects,
- Basic style patterns,
- Casually cut out styles.

The general features of Soft Forest theme are as follows:

- Green and grey colours,
- Animal artworks,
- Slogan prints,
- Used appearances,
- Basic style patterns,
- Casually cut out styles.

The important standars for production processes: The company pays attention to comply with general health and safety standards of the buyer. These standards are valid for all the materials (fabrics and accessories) and all the production processes like knitting, weaving, sewing, dyeing, printing, washing, finishing. The buyer works with a multinational testing firm. This firm provides inspection, verification, testing and certification services. All suppliers have to work regarding to these standards. The standards to be observed in the buyer child and infant groups are defined as follows:

Clear to wear (CTW) – Tests for health and safety product standards:

- The use of substances such as Formaldehyde, Arylamine, Phenol, Cadmium, Lead, Chromium, Nickel, Phthalate, etc. are harmful for health when they are above the certain levels. Suppliers should pay attention to be in acceptable limits for these substances in fabric, accessories, print or embroideries.
- pH range should be between 4,0 - 7,5 values.
- Especially required colour fastness tests for kids and babies garments are; sweating, dry and wet rubbing, water fastness tests. In addition to these tests, saliva fastness test is requested for babies' garments.

- Analysis of fabric compositions is also made according to standards. In particular, it is desirable that products that have direct contact with the skin should not contain any synthetic fibers.

Safe to wear (STW) – Product safety standard tests:

- Fabrics which do not contain Acrylic, Modacrylic, Nylon, Polyester, Wool, Olefine fibers or blends of these fibers and weight less than 85g/m² must pass the non-flammability test. 16 CFR II, Subchapter D, Part 1610, ASTM D1230 test method is used for flammability test.
- Products with integral small parts and/or accessories (buttons, snap fasteners, zippers) have to pass the tensile strength tests.
- Accessories on garments have to be without sharp corners.
- There are accidental risks at use of cords, strips etc. on kids' and babies' garment. "Visual inspects" are done to reduce these risks. Also essential precautions are taken with fixing seams.

Preparation of designs and size tables: The design department of the company makes researches in the direction of the themes which are determined by the buyer. The design team members use their own aesthetic and creativity skills for customer satisfaction. In addition to the aesthetics and originality of the styles, all designs should be sellable, producible and profitable (12).

The kids department's production body/age groups of the buyer's are 4-5-6-7-8-10-12-14 ages. For baby groups, this size range is 6-9-12-18-24 months and 2/3 - 3/4 ages. In design studies, a single size was determined for each group and design models were prepared at this size. The sample size was 6 age for boys group and 9-12 months in baby boy group.

In this research, the company didn't prepare a special measurement chart for each design. They worked with the patterns regarding to the measurements of the models which were generally worked. Similar previous designs or productions have been used as references and essential corrections and additions have been made.

3. Results

In this study, eleven styles were designed and samples of them were prepared. Five of these styles belong to baby boys and six of them belong to boy departments. All these styles were prepared by the company's design team. For all collection, company followed the STW and CTW standards that mentioned above.

Five styles of "baby boy" department Autumn-Winter 2016 collection are; BD50691(a), BD50713(b), BD50714(c), BD50722(d), and BD50381(e). All styles are named according to the company's own system. The photographs of baby boys' prototype samples are shown in Figure 1.



Figure 1. Styles BD50691 - BD50713 - BD50714 - BD50722 - BD50381 – collection samples

Six styles of "boy" department Autumn-Winter 2016 collection are Boy5299(f), Boy5322(g), Boy5332(h), Boy5335(i), Boy5337(j) ve Boy5350(k). The photographs of boys' prototype samples are shown in Figure 2.

Autumn-Winter 2016 garment collections of boys and baby boys departments were presented at the customer visit. The members of design and marketing departments presented collections in the buyers headquarters office. The following styles were selected by the customer at the meeting:

- Style BD50722 – Baby Boys Department
- Style Boy5322 – Boys Department
- Style Boy5332 – Boys Department

The cost calculation and delivery term studies were done for selected styles. After the price and delivery term agreement, the production processes were started.



Figure 2. Styles BD50691 - BD50713 - BD50714 - BD50722 - BD50381 – collection samples

The company’s general aim is to get orders for 10% of the prepared collections. This rate was 27% for the Fall-Winter 2016 baby boys and boys collections and it is higher than the target. It is possible to say that in early periods of the seasons, customer needs lots of different styles and designs. The company was achieved to use this niche time properly and prepared the collection on time and get the orders.

The cost calculation methods of the company are "traditional costing" and "target costing". The company uses the most appropriate cost calculation method in accordance to its own company structure for different orders. The target prices that are set by the customer are also effects the costings. If the foreseen production costs are higher than the maximum acceptable production costs, cost reduction precautions are considered. In order to get order for the selected collection styles, it is necessary to offer acceptable prices to the customer. At the same time it shouldn’t be disregard that prices should be workable and profitable for producer. The details of cost calculation for selected collection styles (BD50722 - Boy5322 – Boy5332) are shown in Table 3, Table 4 and Table 5.

Table 3. The cost calculation sheet of BD50722

COSTING SHEET				
Customer	Baby Boys		Date	23.10.2015
Style Number	BD50722			
Fabric Weight	150-160 g/m ²			
Fabric Detail	30/1 Full Shabbed Jersey %100 Co			
TL VALUES	TOTAL COST	QUANTITY	UNIT COST	NOTE
Cutting/Sewing/Packaging	3,35 TL			
Print (water based)	0,65 TL			front body - motive
Metal snap button	0,10 TL	2	0,05 TL	
General Accessory	0,90 TL			
TOTAL TL	5,00 TL			
EURO rate of exchange	3,15 TL			
SUBTOTAL (EUR)	1,59 €			
EUR VALUES	TOTAL COST	QUANTITY (kg)	COST (kg)	NOTE
Body Fabric	0,44 €	0,075	5,80 €	
Testing Cost	0,03 €			
SUMTOTAL FABRIC (EUR)	0,47 €			
EUR TOTAL COST	2,05 €			
WASTAGE	1,05			
	2,15 €			
PROFIT	1,05			
	2,26 €			
OVERCOME	0,25 €			
	2,51 €			
FOB PRICE	2,51 €			
CIF PRICE	2,63 €			
AGREED PRICE (FOB)	2,50 €			



Table 4. The cost calculation sheet of Boy5322

Costing Sheet				
Customer	Boys		Date	20.10.2015
Style Number	Boy5322			
Fabric Weight	150 g/m ²			
Fabric Detail	30/1 Jersey %100 Co			
TL VALUES	TOTAL COST	QUANTITY	UNIT COST	NOTE
Cutting/Sewing/Packaging	2,85 TL			
Print (front+back body)	1,40 TL			water based
General Accessory	0,85 TL			
TOTAL TL	5,10 TL			
EURO rate of exchange	3,25 TL			
SUBTOTAL (EUR)	1,57 €			
EUR VALUES	TOTAL COST	QUANTITY (kg)	COST (kg)	NOTE
Body Fabric	0,81 €	0,155	5,20 €	
Pocket - %100 Co slubbed - indigo dyed	0,06 €	0,005	12,10 €	
Moonwash (pocket)	0,01 €	0,005	2,40 €	
Testing cost	0,03 €			
SUMTOTAL FABRIC (E)	0,91 €			
EUR TOTAL COST	2,48 €			
WASTAGE	1,06			
	2,63 €			
PROFIT	1,07			
	2,81 €			
OVERCOME	0,20 €			
	3,01 €			
FOB PRICE	3,01 €			
CIF PRICE	3,13 €			
AGREED PRICE (FOB)	3,00 €			




Table 5. The cost calculation sheet of Boy5332

COSTING SHEET				
Customer	Boys		Date	20.10.2015
Style Number	Boy5332			
Fabric Weight	150 g/m ²			
Fabric Detail	30/1 jersey with coloured rope %98 Co - %2 PES			
TL VALUES	TOTAL COST	QUANTITY (mt)	UNIT COST	NOTE
Cutting/Sewing/Packaging	3,00 TL			
Print (water based)	0,40 TL			
Cord embroidery process	0,25 TL			
Cord acc.	0,27 TL	0,65	0,42 TL	
General Accessory	0,85 TL			
TOTAL TL	4,77 TL			
EURO rate of exchange	3,25 TL			
SUBTOTAL (EUR)	1,47 €			
EUR VALUES	TOTAL COST	QUANTITY (kg)	COST (kg)	NOTE
Body Fabric	0,95 €	0,142	6,70 €	
Ribana (1*1 rib %100 Co)	0,05 €	0,008	6,00 €	
Testing costs	0,03 €			
SUMTOTAL FABRIC (EUR)	1,03 €			
EUR TOTAL COST	2,50 €			
WASTAGE	1,05			
	2,62 €			
PROFIT	1,07			
	2,81 €			
OVERCOME	0,20 €			
	3,01 €			
FOB PRICE	3,01 €			
CIF PRICE	3,15 €			
AGREED PRICE (FOB)	3,00 €			



After costing studies, company shared the unit prices of selected collection styles with the customer. The offered prices were accepted by the customer. The order quantities for the selected styles are as follows:

- BD50722: 25.000 pieces
- Boy5322: 33.000 pieces
- Boy5332: 30.000 pieces

4. Conclusion

Being in a long-term business relationship with the well-known international buyers is a status for the manufacturers. In addition, having a high number of orders in successive seasons guarantees the of production continuity for the supplier companies. Regarding to this factor, the company has been working hard to get orders from the buyer with great dedication, despite of the severe competition conditions, high quality expectations and low profit margins. Design, marketing, planning, production and finance departments works in good cooperation in order to provide high quality, fast and effective service at design, collection, cost accounting, production, quality control and delivery activities. The customer receives successful service with short term and wide product range.

The company focuses on collection design work and aim to offer aesthetic, attractive and unique products. Products in the collection should be trendy, remarkable, unique and innovative as well as they should carry the feasibility and salability features during the production stages.

Within the scope of this study, the process of preparing the clothing collection for 0-12 year old boys and baby boys were examined from the idea stage to the sales stage and the factors affecting the product design and costs were emphasized. It has been observed that the company's design department works according to customer buyer's needs and requests. They prepare collections that are appropriate for current trends, originality, manufacturable, proper with health and safety standards.

Costing studies were done for the selected styles from the collections presented to the customer. The company used the traditional costing and the target costing approaches together in its pricing studies.

When the costing tables were examined, it was observed that labor and fabric costs accounted for about 60% of the product cost. For this reason, the manufacturer makes negotiations with the fabric suppliers and the sewing subcontractors and struggles to get the lowest price. Stock purchases can be made for frequently used basic accessories and fabrics. This stock purchases help to reduce the costs of basic costs and it cause a decrease unit prices. As a result of this, the company gains competitive advantage to get more orders.

It is possible to say that collection preparation is not only an artistic process but also it needs an engineering knowledge. The companies should present closely priced alternatives with similar appearances to the customers for orders of different sizes. Of course, this will increase the chances of manufacturers to develop the most profitable products.

References

- [1] Atılğan T. 2006. The Value Chain in Textile and Apparel Sector and Their Economical Influences. *Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi*, 16 (1): 260-270.
- [2] McCormick H., Livett C. 2012. Analysing the influence of the presentation of fashion garments on young consumers' online behaviour, *Journal of Fashion Marketing and Management: An International Journal*, 16 (1): 21-41.
- [3] Teke E. 2011. Agile Manufacturing Approach in Product Design Process and Application in Footwear Sector. MSc Thesis, Selçuk University Economy and Administration Science Department of Business Programme – Production Management and Marketing, 130p, Konya.
- [4] Gürpınar M. 2010. Collection Design and Management in Fast Fashion, Model of Türkiye. MSc Thesis, Marmara University Institute of Pure and Applied Sciences Textile Education Department, 128p, İstanbul.
- [5] Tyler D., Heeley J., Bhamra T. 2006. Supply Chain Influences On New Product Development in Fashion Clothing. *Journal of Fashion Marketing and Management: An International Journal*, 10 (3): 316-328.
- [6] Forza C., Vinelli A. 1996. An analytical scheme for the change of the apparel design process towards quick response. *International Journal of Clothing Science and Technology*, 8 (4): 28-43.
- [7] Everett F., Tangye H. 1987. *Fashion Design*, Usborne Publishing Ltd, 64p, London.
- [8] Alpan E. 2005. Collection Designing and Developing Methods of Ready Made Garment Industry, MSc Thesis, Marmara University Institute of Pure and Applied Sciences Textile Education Department, 81p, İstanbul.

- [9] Kurtoğlu Ö. 2009. Analizing The Suitable Production and Quality Control Systems For The Stages of Collection Preparation, MSc Thesis, Ege University Faculty of Engineering Textile Engineering Department, 154p, İzmir.
- [10] Çakmakoğlu P. 2013. Strategic Management Analysis in the Textile and Ready to Wear Industry in İzmir. MSc Thesis, Yaşar University Graduate School of Social Sciences Department of Business Administration, 65p, İzmir.
- [11] Kartal A. 2006. The Factors That Effect The Production Cost in Women Wear. MSc Thesis, İstanbul Technical University Graduate School of Science, Engineering and Technology Textile Engineering Department, 195p, İstanbul.
- [12] Çetmeli A. 2016. The Important Points to be Considered at 0-12 Ages Collection Processes and Effective Factors of Garment Costing. MSc Thesis, Ege University Textile Engineering Department, 131p, İzmir.

Araştırma Makalesi

Mikro Kirletici Naproksenin Atık Sulardan *Spirulina platensis* ile Modifiye Edilmiş Kitosan-Polivinilalkol Biyokompozitleri ile Adsorpsiyonu

Didem SALOGLU*

*Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü, Yalova
(ORCID ID: 0000-0003-0503-056X)*

Öz

Endüstriyel atık suların içerdiği mikro ve makro kirlilikler önemli bir çevresel kirletici kaynak olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenle, sunulan çalışmada, anti-enflamatuvar ilaç etken maddesi olan naproksenin, *Spirulina platensis* (SP) ile modifiye edilmiş kitosan/polivinil alkol (KTS-PVA) biyokompoziti kullanarak atık sulardan adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi incelenmiştir. Farklı oranlarda SP içeren KTS-PVA-SP biyokompozit malzemelerin sentezlenmesi için gluteraldehit çapraz bağlayıcı olarak kullanılmış, KTS-PVA-SP biyokompozitleri, içerisindeki SP oranı % 1-3 (ağırlık/ağırlık) oranlarda hazırlanmış ve tüm biyokompozitlerin karakterizasyonu TGA, SEM, optik mikroskop ve BET analizleri ile yapılmıştır. Adsorpsiyon ile atık sulardan naproksenin giderimine ait çeşitli izoterm modelleri uygulanmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

Anahtar kelimeler: biyokompozit, adsorpsiyon, naproksen.

Micro Pollutant Naproxen Adsorption from Waste Water using Modified Chitosan-Poly (vinyl alcohol) with *Spirulina platensis*

Abstract

The micro and macro pollutant content of industrial waste waters is an important source of environmental pollution. In the presenting study, the feasibility of using modified chitosan/poly(vinyl alcohol) (KTS-PVA) with *Spirulina platensis* (SP) as an adsorbent for adsorption of anti-inflammatory drug naproxen from waste water was investigated. KTS-PVA-SP biocomposites were synthesized using gluteraldehyde as a crosslinker, the biocomposites were reacted with different ratios of SP at 1-3% (w/w) in KTS-PVA-SP and the biocomposites were characterized by TGA, SEM, optical microscope and BET analysis. Adsorption isotherms were applied onto naproxen treatment from waste water and the results were discussed.

Keywords: biocomposite, adsorption, naproxen.

1. Giriş

Kimyasal kirleticilerden kaynaklanabilecek çevresel tehlikeler, uzun süredir bilim dünyasının ilgisini çekmektedir. Son yıllarda farmasötik ilaçlar, kozmetikler, yiyecek katkı maddeleri ve kişisel bakım ürünlerinin tüketimi ciddi olarak artmaktadır. Yeni teknolojilerin gelişmesiyle birlikte, farmasötiklerin kullanımından kaynaklanan mikro kirleticilerin çevredeki varlıkları ve bertarafı odaklı çalışmalar yoğun ilgi görmektedir. Atık sulardan mikro kirleticilerin giderilmesi işleminde adsorpsiyon prosesi uygun yöntemlerden biri olup; ilaç, gıda, boya, kimya, petrol vb. birçok endüstride oluşan atıkların yüksek verimle tutulabilmesi ve ucuz maliyetle geri kazanılabilmesi için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [1,2].

Adsorpsiyon, sıvı fazda çözünmüş halde bulunan bileşenlerin katı bir adsorbant yüzeyine tutunması olarak ifade edilir. Adsorpsiyon işlemi, fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma proseslerinde

*Sorumlu yazar: didemsalogludertli@gmail.com

Geliş Tarihi: 11.09.2018, Kabul Tarihi: 18.03.2019

karşımıza çıkmakta ve atık sulardaki kirleticilerin uygun bir adsorbana tutularak giderilmesi için sıklıkla kullanılmaktadır [3].

Adsorpsiyon katı-sıvı ve katı-gaz fazları arasında gerçekleşmektedir. Katı-sıvı adsorpsiyonu, içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynamaktadır. Atık su arıtımında kolay temin edilen ve atık sulardaki mikro ya da makro kirleticileri tutabilen özellikteki adsorbanlar kullanılır. Bu işlemde alümina, silika jel, gözenekliliği yüksek reçineler ve aktif karbon geleneksel adsorbanlar olarak görev almaktadır. Günümüzde ise sentetik ve/veya doğal polimerik maddelerin organik ve/veya inorganik katkı maddeleri ilavesi ile gözenekliliklerinin ve porozitelerinin artırılması sonucunda adsorpsiyon işlemlerinde kullanılması ve yüksek verimde atık su arıtımına imkân sağlamaları yeni ve yenilikçi bir yaklaşım olarak karşımıza çıkmaktadır [3,4].

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla türetilmiş matematiksel modellerdir ve adsorban maddenin adsorblayacağı maddeyi hangi koşullarda adsorplayabileceği konusunda fikir vermektedirler. Adsorpsiyon işlemi süresince adsorban yüzeyinde biriken madde miktarı ile çözeltide kalan madde miktarı arasında dinamik bir denge meydana gelmekte ve denge halinde adsorplanan madde miktarının adsorban miktarı ile değişimi adsorpsiyon izoterm eşitlikleri ile ifade edilmektedir [3,5].

Sunulan bu çalışmada, *Spirulina platensis* ile modifiye edilmiş kitosan/polivinil alkol biyokompozitlerinin adsorban olarak kullanılması ile son yıllarda yaygın olarak karşımıza çıkan bir mikro kirletici olan naproksenin atık sulardan giderilmesi incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda öncelikle *Spirulina platensis* üretilmiş, glüteraldehit ile çapraz bağlanmış KTS-PVA polimer karışımı içerisine farklı oranlarda ilave edilmiş ve yeni adsorban yüzeyler üretilmiştir. Yapılan adsorpsiyon denemelerinde optimum adsorban miktarı, biyokompozitler içerisindeki optimum SP miktarı ve optimum pH değerleri belirlenmiş, elde edilen deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyonu temsil eden izoterm denklemleri saptanmış ve izoterm parametrelerinin uygunlukları ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Kitosan (deasetilasyon derecesi: %85, molekül ağırlığı: 100.000-300.000 Da), polivinil alkol (hidroliz derecesi: 87-89%mol, molekül ağırlığı: 85.000-124.000) Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir. Polimerler herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmadan doğrudan kullanılmıştır. Asetik asit ve glüteraldehid Merck firmasından alınmıştır. Zarrouk besiyeri hazırlanması aşamasında kullanılan tüm tuzlar Sigma-Aldrich firmasında sağlanmıştır.

2.1. *Spirulina platensis* Üretimi

Sunulan çalışma kapsamında *Spirulina platensis* suşu, Yalova Üniversitesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Laboratuvarlarından sağlanmıştır. 121°C'de 15 dakika otoklavlanmak sureti ile sterilize edilmiş sulu Zarrouk besiyeri içersine aşı olarak kullanılan *Spirulina platensis* kültürü 0,15 g kuru ağırlık/L olacak şekilde inokulum yapılmış, ortam sıcaklığı 25±1°C'de sabitlenmiş, 100 µmol foton/m²s ışık şiddetinde sürekli aydınlatmanın sağlandığı, 2 L/dk'lık hava beslenmesiyle, 15 gün süre ile, karıştırılmı şekilde 2 L'lik bir biyoreaktörde üretilmiştir (Şekil 1). Deneysel çalışmalarda *Spirulina platensis* gelişimine ilişkin optik yoğunluk değerleri UV spektrofotometrede 680 nm'de takip edilmiştir [6,7].

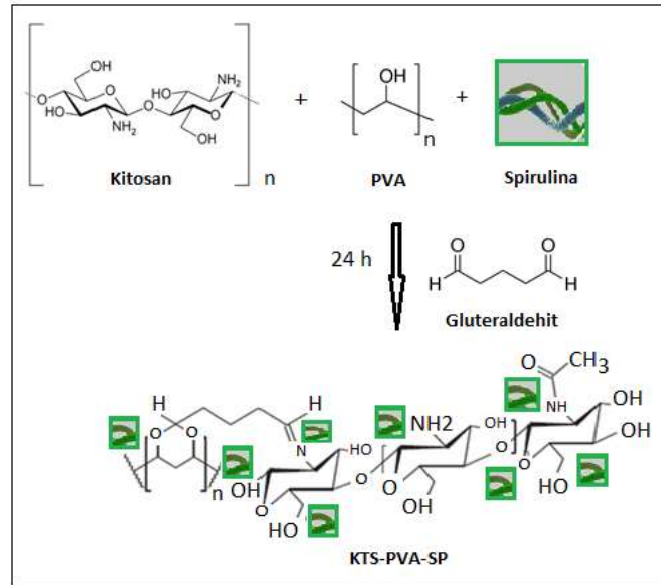
Biyoreaktörde üretilen *Spirulina platensis*'in KTS-PVA polimerik matriksine katkı olarak kullanılabilmesi için, ürün öncelikle santrifüj işlemine tabii tutulmuştur. İçerdiği hava kabarcıkları sebebiyle santrifüj işlemi yetersiz kaldığından 1,2 µm gözenek açıklığına sahip filtre kağıdından vakum pompası yardımıyla filtre edilmiştir. Ardından filtrat 0.1 M fosfat tamponu (pH 7.4) ile yıkanmış ve 90°C'de etüvde kurutulmak suretiyle katı formda elde edilmiştir [7].

Şekil 1. Laboratuvar ortamında *Spirulina platensis* üretimi

2.2. KTS-PVA ve KTS-PVA-SP Sentezi

PVA, deiyonize suda 80°C’de ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 4 saat karıştırılarak %1’lik (ağırlık/hacim) PVA çözeltisi elde edilmiştir. KTS oda sıcaklığında %2’lik seyreltik asetik asit ile 24 saat karıştırılarak KTS çözeltisi hazırlanmıştır. KTS ve PVA çözeltileri (1:1 (ağırlık/ağırlık)) birbiri içine homojen dağılımları sağlanacak şekilde, 60°C’de 12 saat karıştırılarak KTS-PVA blend yapısı oluşturulmuştur. %1’lik glutaraldehit çözeltisi KTS-PVA çözeltisine çapraz bağlanma ajanı olarak ilave edilmiş ve çözelti viskoz hale gelene kadar oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır.

Naproksen gideriminde adsorban yüzey olarak kullanılan KTS-PVA-SP biyokompozitlerinin sentezi için, laboratuvar ortamında sentezlenmiş ve kurutulmuş *Spirulina platensis* %1-3 (ağırlık/ağırlık) oranında saf KTS-PVA çözeltisi içine ilave edilmiş ve daha sonra çapraz bağlayıcı ilavesi yapılarak polimerik sistemin çapraz bağlanması sağlanmıştır. KTS-PVA-SP biyokompozitleri petri kabına alınarak kurutulmuş ve sentez aşaması tamamlanmıştır. KTS-PVA-SP sentezine ait şematik gösterim Şekil 2’de sunulmuştur [8,9].



Şekil 2. Adsorban yüzey olarak kullanılan KTS-PVA-SP'nin sentez mekanizması

2.3. KTS-PVA ve KTS-PVA-SP Karakterizasyonu

KTS-PVA ve KTS-PVA-SP biyokompozitlerinin termal karakterizasyon analizleri Termogravimetrik analiz (Perkin Elmer, Diamond DSC) yöntemi ile saptanmıştır. 10-20 mg örnek oda sıcaklığından 800°C’ye kadar 10°C/dakika hızla azot atmosferinde ısıtılarak biyokompozit yapıların termal dayanımları

saptanmıştır. Yüzey karakterizasyonu Optik mikroskop ve SEM (ESEM-FEG/EDAX Philips XL-30) ile tespit edilmiştir [9]. Ayrıca BET yüzey alan ölçümleri (Micromeritics Flow 2) belirlenmiştir.

2.4. Naproksen Mikro Kirleticisinin Adsorpsiyonu

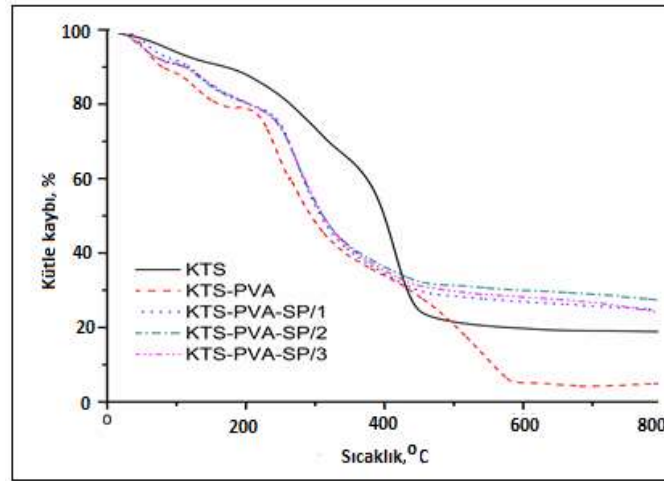
50 mg/L naproksen konsantrasyonunda, farklı KTS-PVA-SP miktarları için, 25°C'deki su banyosunda 140 rpm'de çalkalamalı olarak adsorpsiyon işlemleri yapılmış ve optimum adsorban miktarı belirlenmiştir. Aynı naproksen konsantrasyonu için naproksen çözeltisi pH'ı 3.0-11.0 aralığında olacak şekilde 15-420 dakika aralığında adsorpsiyon çalışmaları yapılarak optimum pH değerleri saptanmıştır.

Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda, 50 mg/L naproksen konsantrasyonu için pH 7.0'de, 25°C'de, 300 dakika boyunca, 140 rpm'de, 100 mg KTS-PVA-SP/(1-3) miktarları ile adsorpsiyon çalışmaları kesikli olarak gerçekleştirilmiş ve tüm KTS-PVA-SP biyokompozit çeşitleri için adsorpsiyon izotermeleri çıkarılmıştır. Denge halindeki naproksen konsantrasyonu UV-Spektrofotometre ile 276 nm dalga boyunda tespit edilmiştir. Yapılan tüm deneysel çalışmalar iki tekrarlıdır ve ortalama sonuçlar adsorpsiyon izotermeleri çalışmalarında kullanılmıştır [3,9].

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. KTS-PVA ve KTS-PVA-SP Karakterizasyonu

KTS-PVA ve KTS-PVA-SP biyokompozit malzemelerinin TGA termogramları Şekil 3'te gösterilmiştir.



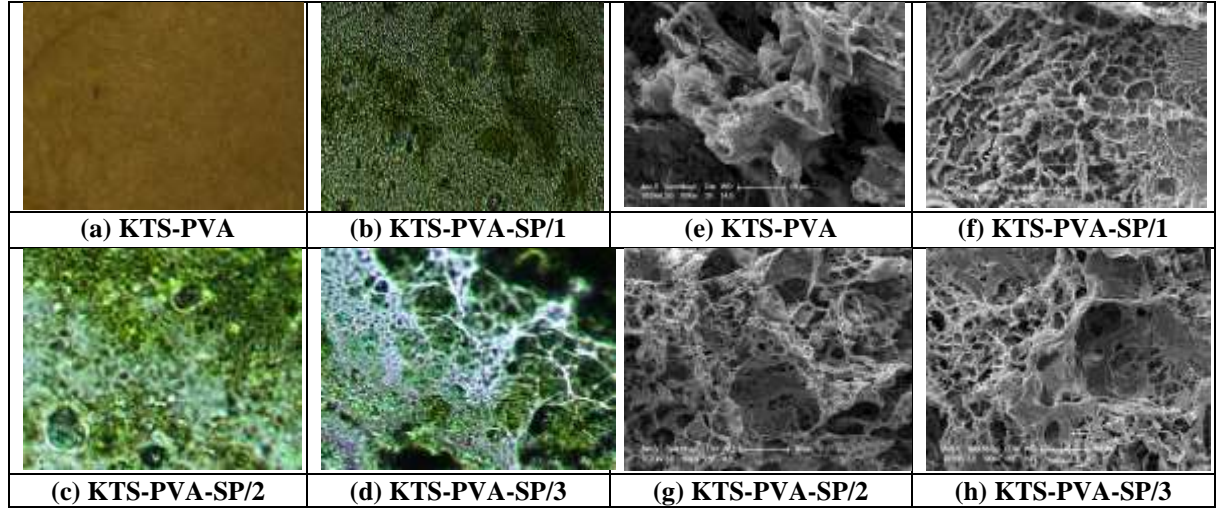
Şekil 3. Adsorban yüzey olarak kullanılan KTS-PVA ve KTS-PVA-SP biyokompozitlerinin TGA termogramları

TGA termogramları incelendiğinde, tüm biyokompozitlerin termal bozunmaya 100°C'de başladığı görülmüştür. Saptanan bu kütle kaybı, yapıda bulunan mevcut suyun buharlaşmasından ve polimer zincirlerindeki uç grupların degradasyonundan kaynaklanmaktadır. Saf KTS ve KTS-PVA'nın 800°C'ye kadar tüm SP katkılı biyokompozitlere oranla daha hızlı degrade olduğu açıktır. KTS-PVA 200°C'de ve 400°C'de olmak üzere 2 bozunma fazına sahiptir ve 400°C'deki degradasyon PVA'nın bozunmasına aittir [9].

Şekil 3'te görüldüğü gibi KTS-PVA 600°C'den önce mevcut kütlelerinin %95'ini kaybetmiştir. SP ile modifiye edilmiş biyokompozitlerin termal bozunma hızlarının KTS-PVA'ya ve saf KTS'a oranla çok daha yavaş olduğu açıktır. 400°C'den itibaren KTS-PVA-SP biyokompozitlerinin mevcut kütlelerinin yaklaşık %30'unun korunduğu izlenmiştir. Bu sonuç sentezlenen biyokompozitlerin tümünde *Spirulina platensis* katkısının KTS-PVA'ya oranla malzemenin termal stabilitesini fazlasıyla arttırdığını göstermektedir.

Şekil 4'de KTS-PVA ve KTS-PVA-SP biyokompozitlerine ait optik mikroskop ve SEM görüntüleri sunulmaktadır. Optik mikroskop sonuçlarına göre (Şekil 4a-d), KTS-PVA yüzeyinde etkin miktarda *Spirulina platensis* bulunduğu görülmektedir. SP oranı arttıkça yüzeyde gözlenen SP miktarında ve yapısında belirgin bir artış ve değişiklik mevcuttur.

Optik mikroskoptan izlenen bu sonuçlara göre daha etkin bir yüzey morfolojisi incelemesi yapılması amacıyla, biyokompozitlerin SEM görüntüleri (Şekil 4e-h) izlenmiştir. KTS-PVA'nın yüzey morfolojisi incelendiğinde, yüzeye yayılmış halde agglomerik yapıda topaklanmalar ve bu topaklanmaların üzerinde 50-100 µm boyutlarında açık porlar izlenmiştir. KTS-PVA'nın bu yüzeyi; *Spirulina platensis* ile modifiye edilmesiyle birlikte, biyokompozit içinde artan SP miktarı ile artan oranda, boyutları yaklaşık 1-10 µm arasında olan por içinde por yapısı ile uyum gösteren, yer yer SP'nin KTS-PVA içine yerleşiminden kaynaklanan liflerin olduğu gözenekli bir hal almıştır. Bu yeni yapının oluşumunun KTS-PVA ile *Spirulina platensis* arasındaki fiziksel etkileşimlere bağlı olduğu öngörülmüştür.



Şekil 4. Adsorban yüzey olarak kullanılan KTS-PVA ve KTS-PVA-SP biyokompozitlerinin optik mikroskop (a-d) ve SEM görüntüleri (e-h)

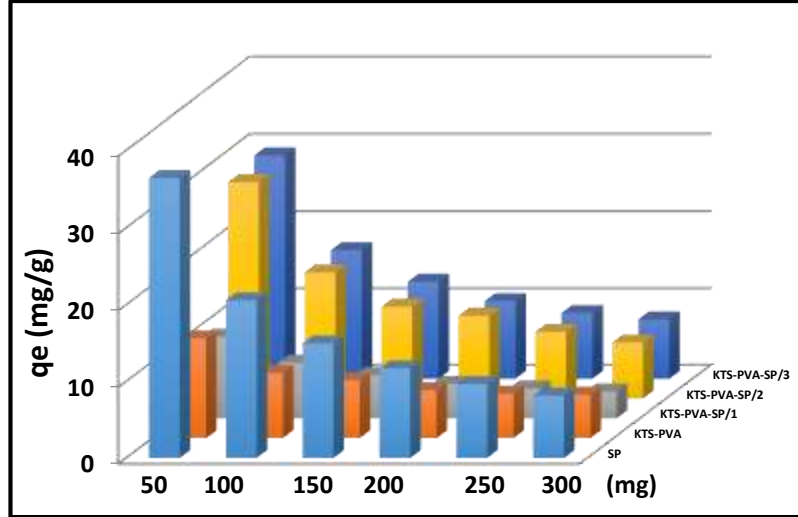
SEM ve optik mikroskop görüntülerinde saptanan poröz yapıdan yola çıkarak, biyokompozitlerin yüzey alanlarının ölçülmesine ilişkin BET analiz sonuçları incelendiğinde, SP'ye ait yüzey alanı 382 m²/g iken, yüzey alanı 66 m²/g olan KTS-PVA'ya %1 (ağırlık/ağırlık) oranında SP ilave edilerek KTS-PVA-SP/1 üretildiğinde, yüzey alanı 72 m²/g'a çıkarken KTS-PVA-SP/3'ün yüzey alanı ise 128 m²/g'a kadar artmıştır. Bu durum, SP'nin poröz ve gözenekli yapısının üretilen biyokompozitler için poroziteyi sağlayıcı parametre olarak kabul edilmesine sebeptir.

3.2. KTS-PVA ve KTS-PVA-SP Biyokompozitleri ile Atık Sulardan Naproksen Adsorpsiyonu

3.2.1. Optimum Adsorban Miktarının Belirlenmesi

SP, KTS-PVA ve KTS-PVA-SP biyokompozitleri ile naproksenin giderimi işleminde adsorban miktarının optimizasyonu için 50 mg/L naproksen başlangıç konsantrasyonu için 50-300 mg aralığında farklı miktarlarda adsorbanlar ile deneyler yapılmıştır. Adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyon kapasite değerlerinde belirgin bir azalma görülmüştür (Şekil 5). Kapasite değerlerindeki bu azalma adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin naproksen ile doyurulamaması ile açıklanabilir [14].

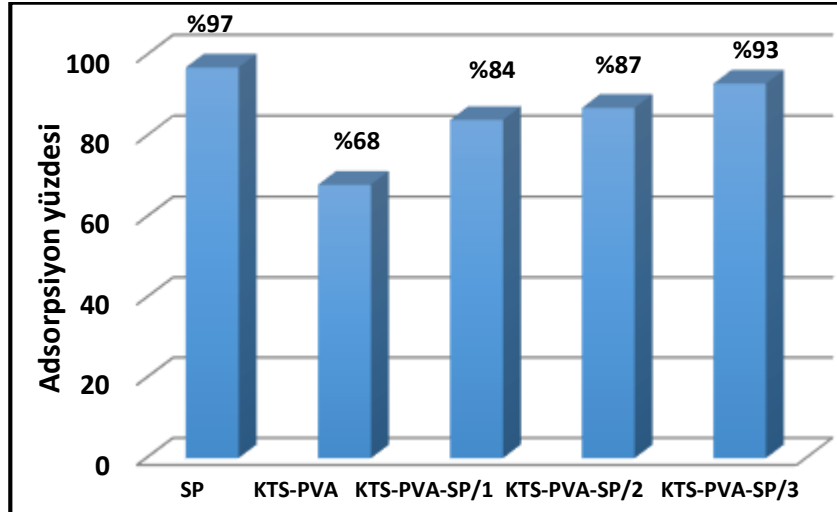
Adsorban miktarının azalması ile adsorpsiyon kapasite değerlerinde etkin bir artış olması sebebiyle, çalışmanın ilerleyen kısımlarında 100 mg adsorban ile çalışılmıştır.



Şekil 5. Optimum adsorban miktarının belirlenmesi

3.2.2. Biyokompozitlerin Yapısındaki Optimum SP Miktarının Belirlenmesi

Yapılan deneysel çalışmaların sonucunda, 100 mg adsorban ile yapılan naproksen adsorpsiyonunda adsorpsiyon yüzdesi değerleri Şekil 6'da sunulmuştur. Şekilden de açıkça görülebileceği gibi, SP ve KTS-PVA ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon yüzdeleri sırasıyla %97 ve %68 olarak saptanmıştır. SP'nin KTS-PVA polimerik yapısına katkı maddesi olarak ilave edilmesi ile elde edilen biyokompozitler, SP yapısıyla uyumlu olarak KTS-PVA'dan daha gözenekli, lifli ve poröz bir yapı olarak izlenmiştir (Şekil 4e-h). Bu nedenle sentezlenen biyokompozitlerin yapısındaki SP oranı arttıkça adsorpsiyon yüzdesi de etkin bir şekilde artmıştır. 100 mg KTS-PVA-SP/1, KTS-PVA-SP/2 ve KTS-PVA-SP/3 biyokompozitleri ile pH 7.0'de yapılan adsorpsiyon işlemlerinde adsorpsiyon yüzdeleri sırasıyla %84, %87 ve %93 olarak belirlenmiştir. SP içeren biyokompozitler ile yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında, en yüksek adsorpsiyon verimi KTS-PVA/SP-3 ile yapılan adsorpsiyon işlemlerinde elde edilmiştir.

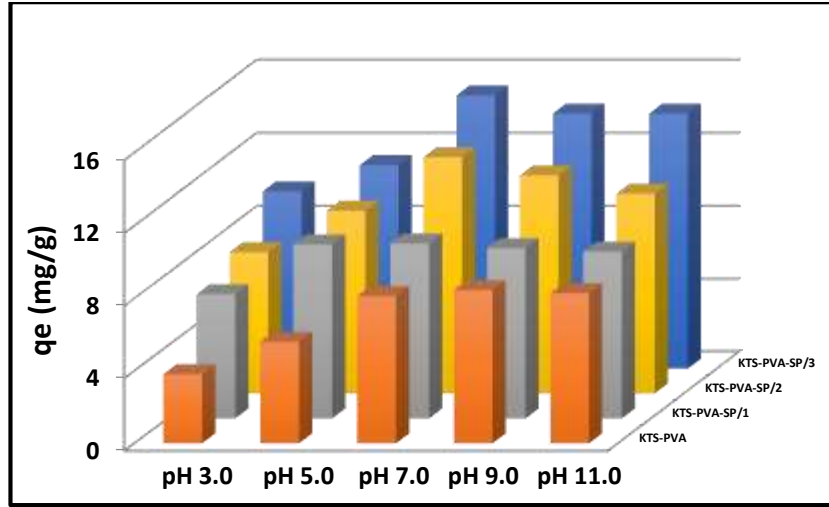


Şekil 6. 100 mg adsorban kullanıldığında adsorpsiyon yüzdesi değerleri

3.2.3. Optimum pH'nin Belirlenmesi

pH değerinin adsorpsiyon işlemine etkisi Şekil 7'de görülmektedir. q_e değerleri incelendiğinde, pH 3.0'den 11.0'e yükseldiğinde naproksen adsorpsiyonunda belirgin bir artış izlenmiştir. KTS-PVA-SP/3 kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, pH 3.0'de q_e değeri 9,7 mg/g iken, pH 11.0'de 14,0 mg/g'a yükselmiş ve pH 7.0, 9.0 ve 11.0 değerlerinde q_e 'nin sabit olduğu görülmüştür. Benzer şekilde,

KTS-PVA-SP/1 ve KTS-PVA-SP/2 ile yapılan adsorpsiyon işlemlerinde q_e değerleri pH 3.0 için sırasıyla, 6,8 mg/g ve 7,8 mg/g ve pH 11.0 için de 9.2 mg/g ve 11.0 mg/g olarak tespit edilmiştir.



Şekil 7. Optimum pH'nin belirlenmesi

Şekil 7 incelendiğinde, pH 7.0'den sonrasında q_e değerlerinde etkin bir değişiklik görülmemiştir. Daha önceki yayınlarımıza göre, CHT-PVA'ya ait yüzey pH değeri 4.5'dur [8,9] ve naproksen üzerindeki -NH gruplarını ve buna bağlı olarak da naprokseni adsorplama kapasitesi pH 3.0-5.0 aralığı için düşük bir değerdir. SP katkılı biyokompozitler için ise, yüzey pH değeri 6.8'e yükselmiştir ve bu değer üzerinde tüm pH değerlerinde naproksen üzerindeki katyonik gruplar elektrostatik kuvvetler nedeniyle çekilerek adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Bu nedenle pH 7,0 ve üzeri için adsorpsiyon kapasitesinin arttığı net olarak söylenebilir.

Sunulan çalışmada yapılan karakterizasyon ve optimizasyon sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde, KTS-PVA polimerik yapısına eklenen SP ile sentezlenen biyokompozit yapıların, atık suların naproksen gideriminde etkin olarak kullanılabilir olduğu görülmüştür. Literatürdeki naproksen adsorpsiyonu ile yapılan çalışmalar incelendiğinde (Tablo 1), KTS-PVA-SP biyokompozitlerinin naproksen adsorpsiyonu için geleneksel adsorban yüzeylerle yarışır durumda olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenle, sentezlenen biyokompozitler kullanılarak gerçekleştirilen naproksen adsorpsiyonuna ait mekanizmanın tespit edilebilmesi için çeşitli izoterm tipleri incelenmiş ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

Tablo 1. Naproksen adsorpsiyonunda kullanılan adsorbanlar

Mikrokirletici	Adsorban yüzey	Adsorpsiyon yüzdesi	Referans
Naproksen	Kitosan-polivilalkol-humik asit	%73	Kanmaz ve ark., 2019 [10]
Naproksen	Kitosan-polivilalkol-aktif karbon	%97	Saloglu ve Ozcan, 2018[9]
Naproksen	Biyokok	%97	Jung ve ark., 2015 [11]
Naproksen	ACF (Aktif karbon fiber)	%93	Ozdemir ve ark., 2012 [12]
Naproksen	Doğal kil	%84	Khazri ve ark., 2017 [13]
Naproksen	Kitosan-polivilalkol-spirulina	%93	Bu çalışma

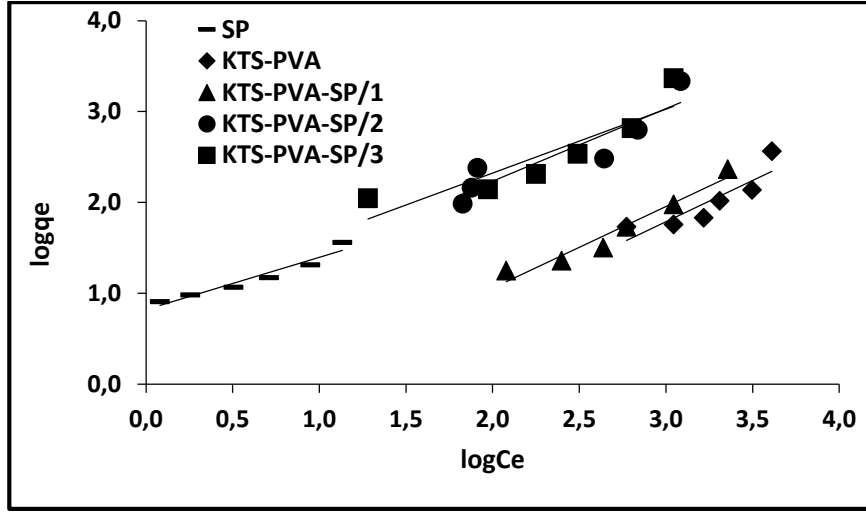
3.3. Adsorpsiyon İzotermilerinin Türetilmesi

Adsorpsiyon mekanizmalarının tespit edilmesi amacıyla, 50 mg/L naproksen konsantrasyonu için pH 7.0 değerinde, 25°C sıcaklıkta, 300 dakika boyunca, 140 rpm çalkalama hızında, 100 mg KTS-PVA-SP/(1-3) ile adsorpsiyon çalışmaları kesikli olarak gerçekleştirilmiş ve tüm biyokompozit çeşitleri için adsorpsiyon izotermi çıkarılmıştır.

Freundlich izotermi: Freundlich eşitliği, adsorban yüzeyin heterojenliğini ve aktif kısımların dağılımını ve enerjilerini içeren bir ifadedir [15].

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

Freundlich izotermindeki K_f , adsorpsiyon kapasite sabitini, $1/n$ ise yüzey heterojenliğini ve adsorpsiyonun şiddetini göstermektedir. q_e birim adsorban miktarı üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g), C_e ise denge halinde çözeltideki madde miktarıdır.



Şekil 8. Freundlich izotermi

Tüm biyokompozitler için K_f ve n Freundlich izoterm sabitleri, Şekil 8’de görülen $\log C_e$ ’ye karşı $\log q_e$ grafiğinin eğim ve kayım değerlerinden hesaplanmış ve Tablo 2’de sunulmuştur. K_f adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon bağının kuvveti ve n ise heterojenliği ve dolayısıyla bağ dağılımını ifade etmektedir. K_f ve $1/n$ değerleri ne kadar büyükse, adsorpsiyon kapasitesi de o kadar büyük olmaktadır [16,17].

Tablo 2. Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri

Biyokompozit	n	K_f (L/mg)
SP	1,85	6,61
KTS-PVA	1,11	2,50
KTS-PVA-SP/1	1,12	2,07
KTS-PVA-SP/2	1,25	1,89
KTS-PVA-SP/3	1,42	2,48

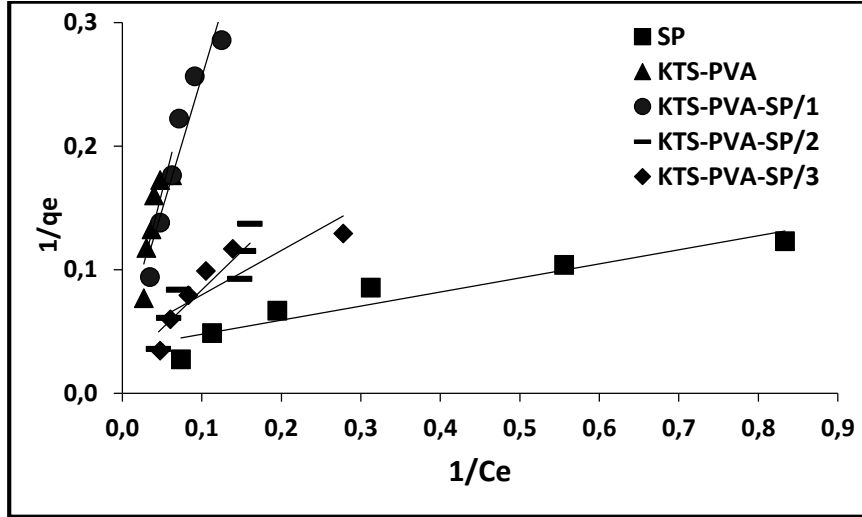
Tablo 2 incelendiğinde, n değerlerinin tüm biyokompozitler için, $1,11 < n < 1,85$ aralığında değiştiği görülmektedir. n değerinin $1,0$ ’den büyük olması, biyokompozit yüzeyinin naproksen tarafından doyurulmuş olduğunu göstermektedir. Ayrıca, $1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve $0,0-1,0$ aralığında değerler almakta ve adsorban yüzeyi ne kadar heterojense, $1/n$ değeri o kadar $0,0$ ’a yakın olmaktadır. Bu izoterm, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha anlamlı sonuç vermektedir.

Dolayısıyla n ve $1/n$ değerlerine göre, SP yüzeyi daha heterojen bir yapıdadır ve bu yapıdaki adsorpsiyon kapasitesi diğer biyokompozitlere göre daha fazladır. KTS-PVA-SP/3 biyokompoziti diğer biyokompozitlerle karşılaştırıldığında, adsorpsiyon kapasitesi daha yüksek ve yüzey heterojenliği daha fazladır. Tüm biyokompozitler için Şekil 8’de yer alan doğruların regresyon katsayıları $0,81-0,93$ aralığında olduğundan, Freundlich izotermi naproksen adsorpsiyonu için geçerlidir sonucuna varılabilir.

Langmuir izotermi: Langmuir izoterm modeli, homojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyon sistemlerine uygulanan, adsorban yüzeyinde eş enerjili ve sabit sayıda aktif bölgelerin mevcut olduğunu, adsorpsiyonun tek tabakalı olarak gerçekleştiğini ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin adsorban yüzeyindeki adsorplanan komponentlerin yüzeyde doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyon kapasitesine eşit olduğu kabul eden bir metoddur.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

b Langmuir izotermine ait afinite sabiti, q_m ise maksimum adsorplama kapasitesidir (g/l).



Şekil 9. Langmuir izotermi

Ayırma faktörü, R_L , izotermi tipini hakkında bilgi vermektedir. R_L değeri 1,0'den büyük ise adsorpsiyonun uygun olmadığını, R_L değeri 1,0'den küçük ise adsorpsiyonun uygun olduğunu bir göstergesidir. R_L değerinin 0,0'a eşit olması ise adsorpsiyonun tersinmez olduğunu ifade ederken, R_L değerinin sıfıra yaklaşması ideal tersinmez durumu göstermektedir [18].

Tablo 3. Langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri

Biyokompozit	q_m (mg/L)	b	$R_L=1/(1+bC_0)$
SP	50,0	0,031	0,39
KTS-PVA	23,0	0,119	0,14
KTS-PVA-SP/1	25,0	0,018	0,52
KTS-PVA-SP/2	27,7	0,319	0,05
KTS-PVA-SP/3	28,6	0,013	0,60

Şekil 9'da verilen grafikte $1/C_e$ 'ye karşı $1/q_e$ değerlerine karşı çizilen grafiğin eğim ve kayım değerlerinden q_m ve b değerleri hesaplanmış ve Tablo 3'te belirtilmiştir. Tabloda Langmuir izotermine ait R_L değerleri de görülmektedir. SP için R_L değeri 0,39 iken, KTS-PVA-SP/3 için 0,60 olarak saptanmıştır. Tüm biyokompozit tipleri için R_L değeri değerleri $0,0 < R_L < 1,0$ aralığında olup, tümü 1,0'den küçüktür ve bu durum, farklı SP oranları için adsorpsiyonun elverişli olduğunu gösterir. Ancak, Langmuir izoterm modeline göre hesaplanan q_m , deneysel çalışmalarla elde edilen q_m değerlerinden belirgin bir sapma gösterdiğinden Langmuir izoterm modelinin yaklaşık giderimi için kullanılmasının uygun olmadığı söylenebilir. Tüm biyokompozitleri için çizilen izoterm doğrularının R^2 değerleri 0,71-0,89 aralığındadır. Regresyon katsayısı açısından da Freundlich ile mukayese edildiğinde, sistemin Freundlich izotermine daha uygun olduğu söylenebilir.

Temkin izotermi: Temkin izotermi, adsorpsiyon enerjisindeki azalmanın lineer gerçekleştiği kabulü ile uygulanmaktadır. Temkin izoterm denklemleri aşağıdaki gibidir.

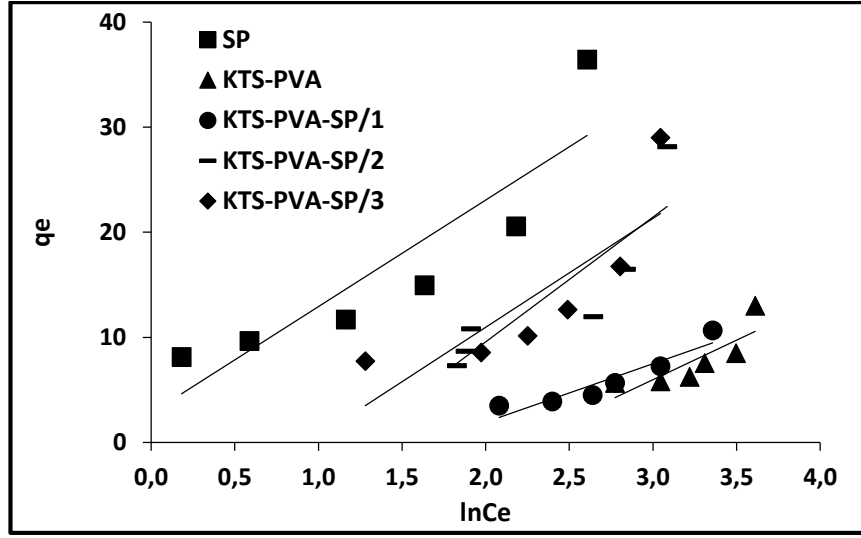
$$q_e = \frac{R.T}{b} \ln(A_T \cdot C_e) \quad (3)$$

ve denklemin sadeleştirilmiş hali;

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (4)$$

A_T Temkin izoterm sabiti, B_T ısı adsorplama kapasitesi, R ; gaz sabiti (J/mol K) ve T mutlak sıcaklık (K)'dir.

Şekil 10’da verilen grafiğin eğim ve kayım değerlerinden hesaplanan ve Tablo 4’de sunulan A_T ve B_T değerleri sırasıyla, SP için 2,5 ve 11,8; KTS-PVA-SP/1 için 8,5 ve 7,54 ve KTS-PVA-SP/3 için ise, 3,3 ve 10,3 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 10. Temkin izotermi

Şekil 10 ve Tablo 4’deki sabitlerden görüldüğü gibi, biyokompozitlerin yapısındaki SP’nin oranı arttıkça, ısı absorplama kapasitesi de artmıştır [19].

Tablo 4. Temkin adsorpsiyon izoterm sabitleri

Biyokompozit	A_T	B_T
SP	2,5	11,8
KTS-PVA	5,2	5,56
KTS-PVA-SP/1	8,5	7,54
KTS-PVA-SP/2	1,3	10,1
KTS-PVA-SP/3	3,3	10,3

Tüm biyokompozitler için çizilen Temkin izoterm denklemlerindeki regresyon katsayıları 0,67-0,79 aralığında olup kabul edilebilirlik sınırları içindedir. Dolayısıyla, naproksen adsorpsiyonunda adsorpsiyon enerjisindeki azalmanın lineer gerçekleştiği söylenebilir.

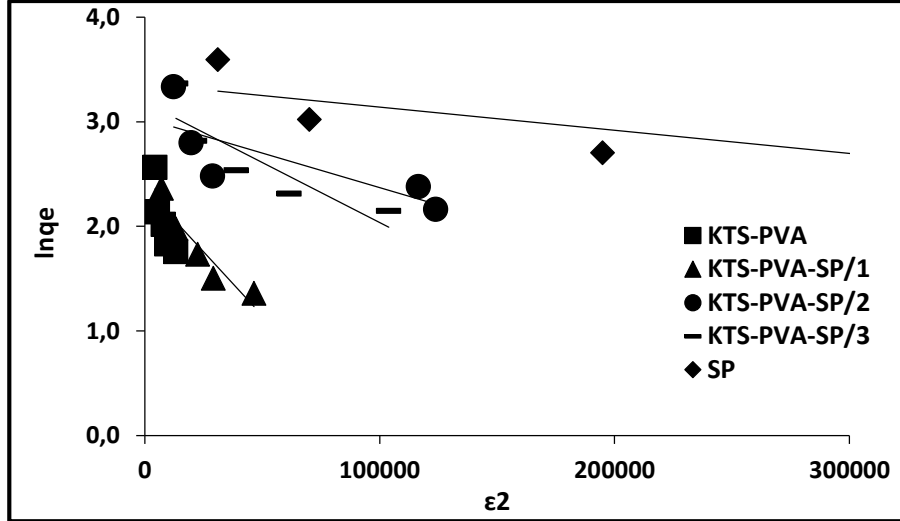
Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi: Diğer izoterm modellerinden hesaplanan izoterm sabitleri, adsorpsiyon prosesine ait enerji özellikleri hakkında bilgi vermezken, Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi, adsorplama enerjisi ve adsorpsiyonun spesifik özellikleri hakkında bilgi verme niteliğine sahiptir. Ayrıca, D-R izotermi aynı tip gözenekli yüzeylerde meydana gelen adsorplama işlemlerini açıklamak için kullanılabilir [19,20].

(5) no’lu eşitlikle açıklanan D-R izoterm modeli aşağıdaki ifade ile gösterilir.

$$\ln q_e = \ln q_m - k \varepsilon^2 \quad (5)$$

Denklemden $\varepsilon = RT \ln(1+1/C_e)$ olarak ifade edilebilir. C_e adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L), ε polanyi potansiyeli, q_m maksimum adsorplama kapasitesi (g/l) ve k ise D-R izotermi sabitidir.

Şekil 11’den elde edilen eğim ve kayım değerlerinden hesaplanan ortalama serbest adsorpsiyon enerjileri SP için 745 kJ/mol iken, KTS-PVA-SP/2 ve KTS-PVA-SP/3 için sırasıyla 158,1 ve 223,6 kJ/mol olarak bulunmuş ve değerler Tablo 4’de sunulmuştur. Tablo 5’deki aktivasyon enerjileri incelendiğinde, biyokompozit içerisinde artan SP oranı ile aktivasyon enerjilerinin de arttığı görülmüştür. R^2 değerleri 0,61-0,87 aralığında olduğundan, %97’lik regresyon katsayısına sahip olan KTS-PVA-SP/3 için, diğer biyokompozitlere oranla gözeneklerin uniform olduğu ve adsorpsiyon işleminin en yüksek enerji ile meydana geldiği söylenebilir.



Şekil 11. D-R izotermi

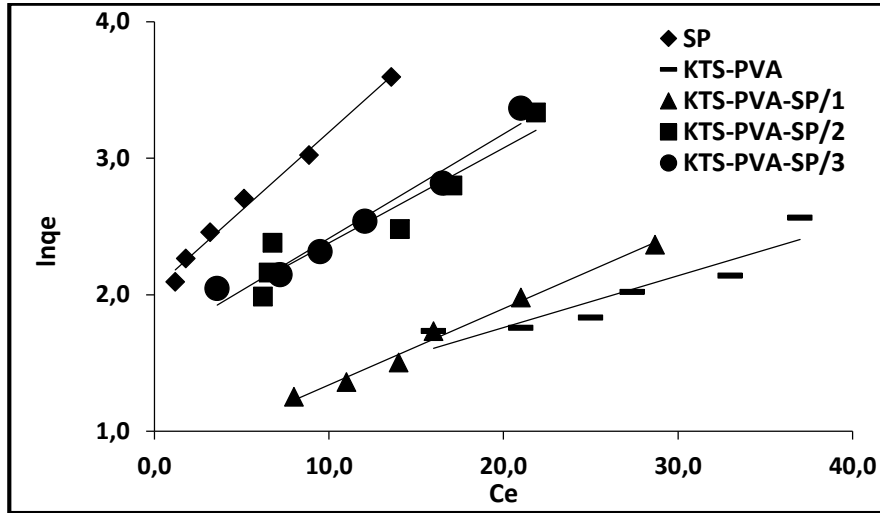
Tablo 5. D-R adsorpsiyon izoterm sabitleri

Biyokompozit	qm (mol/g)	kx10 ⁻⁷	E=1/(2k) ^{1/2}
SP	23,1	9	745,3
KTS-PVA	14,8	8	79,1
KTS-PVA-SP/1	10,7	7	84,5
KTS-PVA-SP/2	20,7	2	158,1
KTS-PVA-SP/3	24,0	1	223,6

Janovich İzotermi: Janovich denklemi Langmuir izotermine benzer özellik gösteren tek tabakalı bir adsorpsiyon işlemi tanımlar.

$$q_e = q_m(1 - e^{K_j C_e}) \quad (6)$$

ln q_e değerlerine karşı C_e değerlerinden elde edilen grafiğin eğim ve kayım değerlerinden sırasıyla K_J Janovich sabiti ve q_m (mg/L) maksimum adsorpsiyon kapasitesi hesaplanır [20].



Şekil 12. Janovich izotermi

Şekil 12'de görülen eğim ve kayım değerlerinden Janovich sabitleri ve q_m değerleri hesaplandığında, maksimum adsorpsiyon kapasite değerleri SP için 17,3 mg/L, KTS-PVA-SP/1 için 0,41 mg/L ve KTS-PVA-SP/3 için 1,0 mg/L olarak hesaplanmıştır (Tablo 6).

Tablo 6. Janovich adsorpsiyon izoterm sabitleri

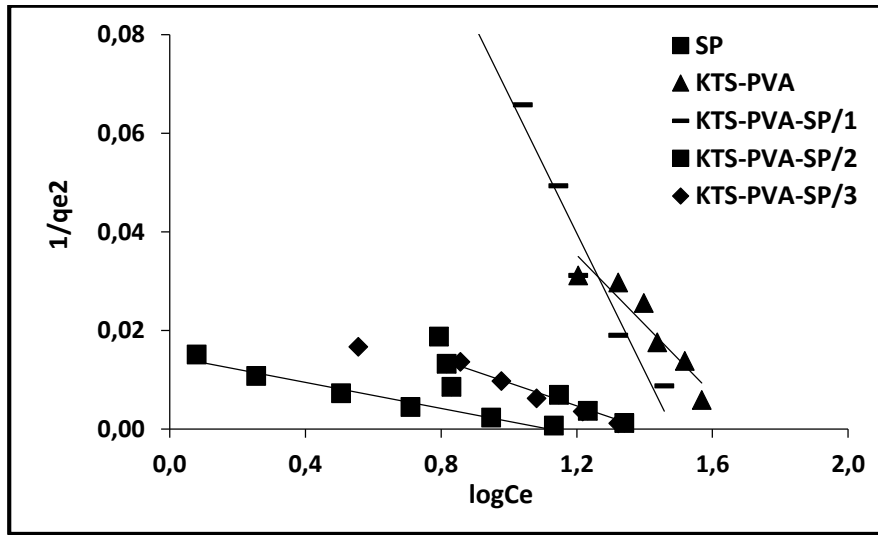
Biyokompozit	K_j	q_m (mg/L)
SP	1,53	17,3
KTS-PVA	2,17	4,69
KTS-PVA-SP/1	1,17	0,41
KTS-PVA-SP/2	0,35	0,04
KTS-PVA-SP/3	1,06	1,00

Janovich izoterminden hesaplanan q_m değerlerinin deneysel sonuçlardan elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitelerinden son derece farklı olması nedeniyle Janovich izotermi bu sistem için uygun değildir. Bu sonuç Langmuir izoterm modelinin Freundlich'e göre daha az uygun olarak belirlenmesi ile de birbirini doğrular niteliktedir.

Harkins-Jura izotermi: Harkins - Jura izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonu, heterojen gözenek dağılımının varlığına bağlı olarak açıklar ve aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\frac{1}{(q_e)^2} = \left(\frac{B_H}{A_H}\right) - \left(\frac{1}{A_H}\right) \log C_e \quad (7)$$

$\log C_e$ değerleri, $1/q_e^2$ değerlerine karşılık grafik çizildiğinde, eğim ve kayım değerinden A_H ve B_H Harkins - Jura sabitleri elde edilir. B_H sabitinin büyüklüğü, adsorpsiyonda fiziksel adsorpsiyonun daha fazla olduğunu gösterir [20].



Şekil 13. Harkins-Jura izotermi

Harkins-Jura sabiti olan B_H değerleri 1,12 -1,69 aralığında değişmektedir (Tablo 7).

Tablo 7. Harkins-Jura adsorpsiyon izoterm sabitleri

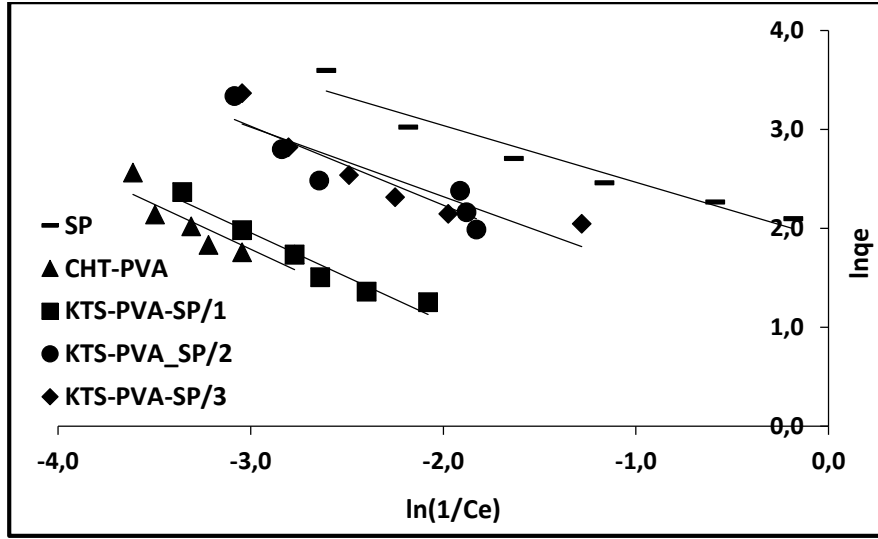
Biyokompozit	A_H	B_H
SP	75,7	1,12
KTS-PVA	14,2	1,69
KTS-PVA-SP/1	7,11	1,45
KTS-PVA-SP/2	42,7	1,36
KTS-PVA-SP/3	46,7	1,35

Aynı mertebede olan B_H değerleri tüm biyokompozitler için adsorpsiyon işleminin fiziksel olarak gerçekleştiği söylenebilir. Ayrıca tüm biyokompozitler için Harkins-Jura izotermine ait regresyon katsayıları 0,78-0,96 aralığında olduğundan, matematiksel olarak izoterm geçerlidir.

Halsey İzotermi: Halsey izoterm denklemi (8) no'lu eşitlikle ifade edilir.

$$\ln q_e = \left[\left(\frac{1}{n}\right) \ln K \right] - \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (8)$$

Halsey izoterm modelinden çok tabakalı ve düzensiz gözenekli yapıların varlığında bahsedilebilir [19,20].



Şekil 14. Halsey izotermi

Şekil 14’de görülen eğim ve kayım değerlerinden hesaplanan n sabiti, SP için 1,75 iken KTS-PVA-SP/2 ve KTS-PVA-SP/3 için sırasıyla 1,26 ve 1,42 olarak belirlenmiştir (Tablo 8). Bu durum gözenekli olan biyokompozitlerin kullanıldığı adsorpsiyon işleminin, biyokompozit içindeki SP oranı arttıkça daha şiddetli olduğunu ve adsorpsiyonun ısı alan bir işlem olduğunu göstermektedir. Halsey izotermine ait regresyon katsayıları 0,77-0,93 aralığındadır ve bu oranlar da izotermün uygunluğunu ifade eder.

Tablo 8. Halsey adsorpsiyon izoterm sabitleri

Biyokompozit	n	K
SP	1,75	0,07
KTS-PVA	1,11	0,18
KTS-PVA-SP/1	1,12	0,42
KTS-PVA-SP/2	1,26	0,67
KTS-PVA-SP/3	1,42	0,44

Çalışmada incelenen tüm izoterm modelleri ve izoterm parametreleri değerlendirildiğinde, KTS-PVA-SP biyokompozitleri kullanılarak gerçekleştirilen naproksen adsorpsiyon mekanizması, temel olarak Freundlich izoterm modeline uygunluk göstermektedir. Bu modele göre, biyokompozit yapıları içindeki SP oranı arttıkça heterojenlik ve gözeneklilik artmıştır. KTS-PVA-SP/3’nin diğer biyokompozitlerle mukayese edildiğinde adsorpsiyon kapasitesinin en yüksek ve yüzey heterojenliğinin de daha fazla olduğu görülmüştür. Halsey, Temkin ve D-R modelleri de Freundlich izoterm modeliyle paralellik taşımakta ve bu üç izoterm modeli de biyokompozitlerin gözenekli yüzeylerinde meydana gelen adsorpsiyonun çok tabakalı olduğunu ve sistemin ısı absorplama kapasitesinin arttığını göstermekte ve birbirini desteklemektedir. Harkins-Jura izotermi, naproksen adsorpsiyonunun fiziksel olarak gerçekleştiğini söylemektedir. Langmuir ve Janovich izoterm modellerindeki q_m değerlerindeki sapmalar bu iki izoterm modeli için uyumsuzluk olarak belirlenmiştir.

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, son yıllarda pek çok atık su kaynağında yüksek oranda tespit edilen mikro kirleticilerden biri olan naproksenin, *Spirulina platensis* ile modifiye edilmiş kitosan/polivinil alkol biyokompozitleri ile giderilmesi ve biyokompozitlerin atık su arıtımındaki etkinliğinin incelenmesi esas alınmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda adsorpsiyon izotermi oluşturularak, sistemin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile adsorpsiyon mekanizmasının karakteristiği belirlenmiştir. Naproksenin KTS-PVA-SP biyokompozitleri ile adsorpsiyonunun, heterojen yüzeylerde çok tabakalı olarak fiziksel bağlanma ile

gerçekleşen bir mekanizmaya sahip olduğu görülmüştür. Biyokompozitlerin yapısındaki SP oranı arttıkça naproksenin bağlanma enerjisinin arttığı ve adsorpsiyon kapasitesinin de buna paralel olarak yükseldiği izlenmiştir.

Sunulan çalışma kapsamında tartışılan sonuçlar göstermektedir ki, *Spirulina platensis* ile modifiye edilmiş kitosan/polivinil alkol biyokompozitleri mikro kirleticilerin giderimi amacıyla yeni ve yenilikçi bir yaklaşım olarak adsorpsiyon işlemlerinde kullanılabilir.

Teşekkür

Sunulan bu çalışmadaki analizler ve kimyasal alımları, Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri 2016/DR/002 no'lu projeden alınan destekle gerçekleştirilmiştir.

Kaynaklar

- [1] Yuana H., Zhanga J., Lua, Z., Mina H., Wuc C. 2009. Studies on Biosorption Equilibrium And Kinetics of Cd²⁺ by *Streptomyces Sp. K33* and HL-12. Journal of Hazardous Materials, 164: 423-431.
- [2] Onyancha D., Ward Mavura W., Ngila J.C., Ongoma P., Chacha J. 2008. Studies of Chromium Removal from Tannery Wastewaters By *Algaebiosorbents, Spirogyra Condensata* and *Rhizoclonium Hieroglyphicum*. Journal of Hazardous Materials, 158: 605-614.
- [3] Erdogan Y.A. 2005. Atık Sulardan Çeşitli Adsorbantlarla Arsenik Giderimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 136s, İstanbul.
- [4] Othmer K. 2008. Separation Technology. John Wiley & Sons Inc, 2nd Ed, Vol.1, USA.
- [5] Özçimen D. 2007. Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 223s, İstanbul.
- [6] Kumar M., Kulshreshtha J., Singh G.P. 2011. Growth and Biopigment Accumulation of *Cyanobacterium Spirulina Platensis* at Different Light Intensities and Temperature. Brazilian Journal of Microbiology, 42 (3): 1128-1135.
- [7] Madkour F.F., Kamil A.E.W., Nasr H.S. 2012. Production and Nutritive Value of *Spirulina Platensis* in Reduced Cost Media. The Egyptian Journal of Aquatic Research, 38 (1): 51-57.
- [8] Bilgin Simsek E., Saloglu D., Ozcan N., Novak I., Berek D. 2017. Carbon Fiber Embedded Chitosan/PVA Composites for Decontamination of Endocrine Disruptor Bisphenol-A from Water. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 70: 291-30.
- [9] Saloglu D., Ozcan N. 2018. Activated Carbon Embedded Chitosan/Polyvinyl alcohol Biocomposites for Adsorption of Nonsteroidal Anti-inflammatory Drug-Naproxen from Wastewater. Desalination and Water Treatment, 107: 72-84.
- [10] Kanmaz N., Saloglu D., Hizal J. 2019. Humic Acid Embedded Chitosan/Poly (Vinyl Alcohol) pH Sensitive Hydrogel: Synthesis, Characterization, Swelling Kinetics and Diffusion Coefficient, Chemical Engineering Communications, 206 (9): 1168-1180.
- [11] Jung C., Oh J., Yoon Y. 2015. Removal of Acetaminophen and Naproxen by Combined Coagulation and Adsorption Using Biochar: Influence of Combined Sewer Overflow Components. Environmental Science and Pollution Research, 22 (13): 10058-10069.
- [12] Ozdemir Ç., Önal Y., Erdoğan S., Başar C. 2012. Studies on Removal of Naproxen Sodium by Adsorption onto ACF in Batch and Column. Fresenius Environmental Bulletin, 21 (1): 84-93.
- [13] Khazri H., Ghorbel-Abid I., Kalfat R., Ayadi M. 2017. Removal of Ibuprofen, Naproxen and Carbamazepine in Aqueous Solution onto Natural Clay: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamic Study. Applied Water Science, 7 (6): 3031-3040.
- [14] Bulut Y., Aydın, H. 2005. A Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption on Wheat Shells. Desalination, 194: 259-267.
- [15] Ranganathan K. 2000. Chromium Removal by Activated Carbons Prepared From *Casurina Equisetifolia* Leaves. Bioresource Technology, 73: 99-103.
- [16] Khezami L., Capart R. 2005. Removal Of Chromium (VI) from Aqueous Solution by Activated Carbons: Kinetic and Equilibrium Studies. Journal of Hazardous Materials, 123: 223-231.
- [17] Mor S., Ravindra K., Bishnoi N.R. 2007. Adsorption of Chromium from Aqueous Solution by Activated Alumina and Activated Charcoal. Bioresource Technology, 98: 954-957.

- [18] Babel S., Kurniawan T.A. 2004. Cr(VI) Removal from Synthetic Wastewater Using Coconut Shell Charcoal and Commercial Activated Carbon Modified With Oxidizing Agents and/or Chitosan. *Chemosphere*, 54: 951-967.
- [19] Amin T.M., Alazba A., Shafiq M. 2015. Adsorptive Removal of Reactive Black 5 from Wastewater Using Bentonite Clay: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics. *Sustainability*, 7: 15302-15318.
- [20] Xin H., Nai-yun G., Qiao-li, Z. 2007. Thermodynamics and Kinetics of Cadmium Adsorption onto Oxidized Granular Activated Carbon. *Journal of Environmental Sciences*, 19: 1287-1292.

Araştırma Makalesi / Research Article

Yüksek Sıcaklık Hacim Yanma Sentezi ile Üretilen Fe₃Al Malzemede Presleme Basıncının ve Isıtma Hızının Gözeneklilik ve Mikro Sertlik Üzerine Etkisinin Araştırılması

Neşe ÖZTÜRK KÖRPE^{1*}, Berk Can YÜCEL², Nurşen KOÇ¹

¹Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

²Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi, Eskişehir
(ORCID: 0000-0002-6868-8126) (ORCID: b0000-0003-2913-7804) (ORCID: 0000-0002-1017-7542)

Öz

Kısa işlem süresi, düşük enerji gereksinimleri ve düşük maliyet özellikleri nedeniyle yanma sentezi yöntemiyle üretim, günümüzde oldukça popüler hale gelmiştir. Küçük başlangıç enerjisi ile oluşturulan ve kendiliğinden ilerleyen ekzotermik kimyasal reaksiyon sonucu istenilen ürünün elde edildiği bu işlemin dezavantajlarından biri malzemenin gözenekliliğidir. Bu çalışmada, Fe₃Al(Fe-at.% 28Al) tozları farklı başlangıç presleme basınçlarında (75 bar, 150 bar, 300 bar) preslenmiş ve farklı ısıtma hızlarında ısıtılarak hacim yanma sentezi yöntemi(VCS) ile sentezlenmiştir. Gözeneklilik, mikroyapı ve faz incelemeleri için X-Işını kırınımı(XRD), elektron mikroskopu(SEM) görüntü analizi ve Vickers mikro sertlik ölçümü kullanılmıştır. Arşimet yöntemi ile nihai ürün yoğunluk ve gözeneklilik değerleri bulunmuştur. Sonuç olarak Fe₃Al fazının elde edilebildiği 150 bar presleme basıncı ve yüksek ısıtma hızı optimum değer olarak belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Metallerearası Bileşik, Fe₃Al, Yüksek Sıcaklık Yanma Sentezi.

Investigation of the Effect of Pressing Pressure and Heating Rate on Porosity and Microhardness of Fe₃Al Material Produced by High Temperature Volume Combustion Synthesis

Abstract

Due to the short processing time, low energy requirements and low cost characteristics, production by combustion synthesis has become quite popular nowadays. One of the disadvantages of this process in which the desired product is obtained as a result of exothermic chemical reaction which is formed by small initial energy and progressed spontaneously is the porosity of the material. In this study, Fe₃Al (Fe-at. 28% Al) powders were pressed at different initial pressing pressures (75 bar, 150 bar, 300 bar) and synthesized by volume combustion synthesis method (VCS) by heating at different heating rates. X-ray diffraction (XRD), electron microscopy (SEM) image analysis and Vickers micro hardness measurement were used for porosity, microstructure and phase investigations. The final product density and porosity values were determined by Archimedes method. As a result, 150 bar pressing pressure and high heating rate at which Fe₃Al phase can be obtained is determined as optimum value.

Keywords: Intermetallic Compounds, Fe₃Al, High Temperature Combustion Synthesis.

1. Giriş

Genellikle kendiliğinden ilerleyen yüksek sıcaklık yanma sentezi (SHS) veya yanma sentezi (CS) olarak adlandırılan reaksiyon sentezi, seramikler, kompozitler ve metallerearası bileşiklerin üretim yöntemi olarak yıllarca araştırılmıştır [1,2]. Yanma sentezi, toz reaksiyonu ve ekzotermik reaksiyon ısısı

*Sorumlu yazar: neseoz@ogu.edu.tr

Geliş Tarihi: 03.10.2018, Kabul Tarihi: 18.03.2019

kullanılarak inorganik bileşik malzemelerin üretiminde kullanılan yeni bir teknolojidir. Yanma sentezi prosesleri, kısa reaksiyon süreleri, yüksek ısınma hızları ve yüksek sıcaklıkla karakterize edilmektedirler [3].

Yanma sentezi (CS) iki şekilde gerçekleştirilebilir; düzlemsel dalga yayılım modu (PWP) ve hacim yanma sentezi (VCS). Her iki durumda da reaktifler, tipik olarak silindirik şeklindeki bir pelet şeklinde preslenebilir. Daha sonra numuneler, ekzotermik bir reaksiyon başlatmak için ya bölgesel (PWP) ya da hacimsel (VCS) olarak harici bir kaynak (örn. Tungsten bobin, lazer) ile ısıtılır. Hacimce yanma sentezi sırasında, numunenin tamamı hacim boyunca reaksiyonun eş zamanlı oluşmasına kadar kontrollü bir şekilde ısıtılmasıyla gerçekleşir. Bu sentez modu, ateşlemeden önce ön ısıtmaya ihtiyaç duyan zayıf ekzotermik reaksiyonlar için daha uygundur [4].

Metallerarası fazlar, özellikle de geçiş metali alüminidleri, fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin potansiyel olarak çekici olması nedeniyle malzeme bilimcilerin dikkatini çekmektedirler. Son yıllarda metallerarası matrisli malzeme imalatı ve işlenmesi konusunda muazzam derecede ilerleme kaydedilmiştir [5].

Yanma sentezi yöntemiyle metallerarası bileşiklerin üretimi üzerine ilk yayınlar 1970 yılı civarında ortaya çıkmıştır [6, 7, 8]. Metallerarası bileşikler genellikle, sıvı halden kristalleşme (örneğin, yönlü soğutma ile vakum ergitme) ile elde edilebilir. Ayrıca sinterleme (örneğin, reaktif sinterleme veya reaktif sıcak izostatik sıkıştırma) karmaşık şekilli yüksek performanslı metallerarası alaşımların imalatı için kullanılır. Bunların ve diğer geleneksel yöntemlerin hepsi, yüksek enerji ve pahalı teçhizatları gerektirirler. Gelişmiş yüksek sıcaklık malzemelerin yanma sentezinin yüksek enerji girişi gerektirmediği, geleneksel tekniklerle karşılaştırıldığında çok daha kısa işlem süresine sahip olduğu ve nispeten basit donanım içerdiği bilinmektedir. Bu sebeplerden dolayı, metallerarası bileşiklerin sentezi için çekici bir yöntemdir [9]. Yüksek sıcaklık uygulamaları için elverişli olmaları itibarıyla klasik Ti_3Al , $TiAl$, Ni_3Al ve $NiAl$ fazları yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Bunların dışında pek yaygın olmayan bazı metallerarası bileşikler de yüksek sıcaklık uygulamaları için ümit vaat etmektedir [10].

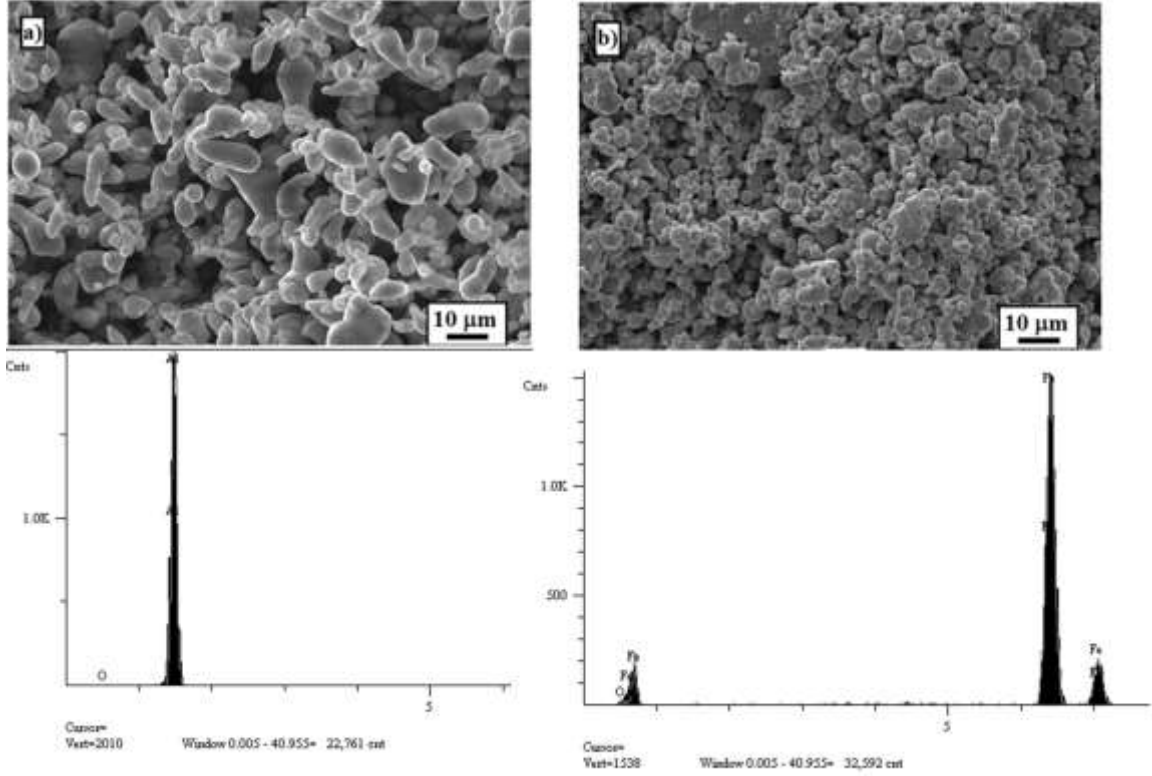
Demir alüminidler, mükemmel oksitlenme direncinin ilk belirlendiği 1930'lardan beri ilgi çekmişlerdir [11]. Aynı zamanda paslanmaz çelikten daha düşük bir malzeme maliyetine ve daha düşük yoğunluğa sahiptirler. Bu avantajları, uçak, ısı değiştirici, manyetik ve elektronik parçalar ve nükleer reaktör bileşenleri gibi yapısal elemanlar da dâhil olmak üzere birçok yüksek sıcaklık uygulamaları için demir-alüminyum alaşımlarının değerlendirilmesine yol açmıştır [12].

Mevcut çalışmada $Fe_3Al(Fe-at.\%28Al)$ alaşımı VCS sentezlemesi ile üretilmiştir. Bu sentezlemede farklı başlangıç presleme basınçlarının (75-150-300 bar) ve yavaş ısıtma hızının üretilen malzemelerin yoğunluğuna ve gözenekliliğine etkisi incelenmiştir. Ürünlerin mikroyapıları optik ve elektron mikroskobu yardımıyla görüntülenmiş, elde edilen fazlar XRD ve EDS analizleri ile karakterize edilmiştir. Başlangıç göreceli yoğunluk geometrik olarak, yanma sentezi ürünleri yoğunlukları ise Arşimet Prensibi kullanılarak ölçülmüştür. Vickers sertlik değerleri saptanarak mekanik karakterizasyon gerçekleştirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

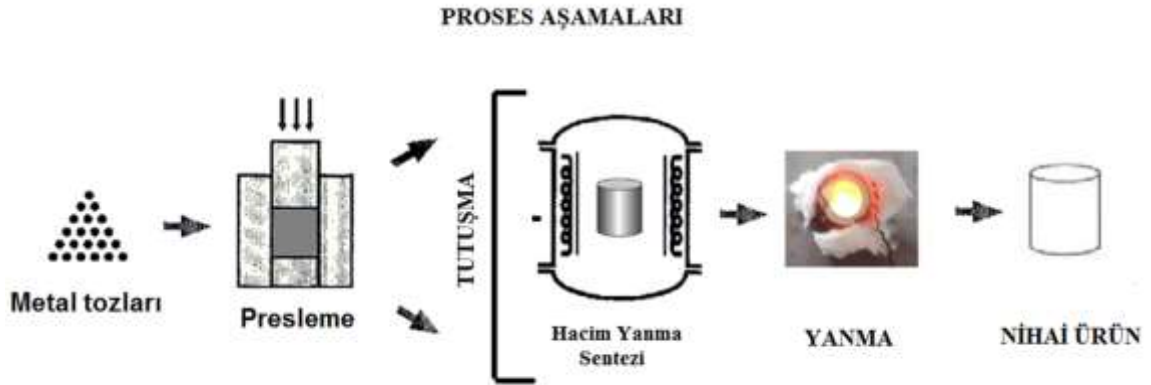
2.1. Kullanılan malzemeler

Başlangıç malzemeleri olarak Şekil 1' de SEM/EDS analizi sonuçları verilmiş olan saf alüminyum tozu (Alfa Aesar, saflık %99,5, toz boyutu -325 mesh) ve saf demir tozu (Alfa Aesar, saflık %99,5, toz boyutu <45 mikron) kullanılmıştır. Demir - alüminyumun elementel tozları uygun oranlarda (at.% 28 Al) koruyucu atmosferde eldiven kutu(glovebox) içerisinde harmanlanmıştır. Bu tozlar 75, 150 ve 300 bar' da her biri 11 mm uzunlukta ve 10 mm çapında silindirik numuneler şeklinde izostatik olarak çelik kalıplarda preslenmiştir.



Şekil 1. Kullanılan metalik tozların SEM görüntüleri-EDS analizleri a) Al tozu b) Fe tozu

Bu çalışmada kullanılan hacim yanma sentezi sistemi şematik olarak Şekil 2’de gösterilmiştir. Hacim yanma sentezinde(VCS) işlem, silindirik seramik potanın etrafına sarılan telin ısıtılarak hacim içinde yanmaların başlamasıyla gerçekleştirilmiştir. İşlemler açık atmosferde yapılmıştır ancak ısı kaybının engellenmesi için işlemlerin gerçekleştirildiği potaların boyutları küçük olarak seçilmiş ve işlem sırasında oksitlenmeyi önlemek amacıyla refrakter kapak ile kapatılarak reaksiyon süresince hava ile teması kesilmiştir. Diferansiyel termal analiz ile belirlenen ön ısıtma sıcaklığına varyak yardımıyla ulaşılmıştır.



Şekil 2. VCS modunda gerçekleştirilen yanma sentezlerinin şematik gösterimi

2.2. Malzeme Karakterizasyonu

2.2.1. Diferansiyel termal analiz (DTA)

DTA analizi ile uygun bileşimdeki toz karışımının sentezlenmesinde ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan enerji ve ön ısıtma için gereken sıcaklık belirlenmiştir.

2.2.2. Yoğunluk ölçümleri

Reaksiyon sonucu numunelerinin yoğunlukları ve gözeneklilik değerleri Arşimet prensibi ile belirlenmiştir[13].

2.2.3. Mikroyapısal karakterizasyon

Her bir numune, merkez eksenini boyunca bir aşındırıcı kesme diski kullanılarak kesilmiş ve bakalite alınmıştır. Numuneler, 180, 600, 800 ve 1200 meshlik SiC zımpara kâğıtları kullanılarak zımparalanmış ve ardından 1-3 µm elmas pasta ile parlatılmışlardır. Metalografik özellikler ve faz bileşimleri, dijital görüntüleme işlemcisine bağlı ışık mikroskobu, enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDS) ile donatılmış Jenoptic Progres CF taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Faz analizi için X-ışını difraktogramları, Bruker AXS D8 modeli X-ışını difraktometre kullanılarak 20° ile 90° 2θ açılırları arasında 40 kW'de sürekli tarama ile elde edilmiştir.

2.2.4. Mikrosertlik karakterizasyonu

Mikrosertlik değerleri, FM-800 Vickers sertlik ölçme cihazı ile 50 N yük altında 15 sn boyunca uygulanarak ölçülmüştür. Sertlik değerleri numune başına 5 ayrı ölçümün ortalaması hesaplanarak tespit edilmiştir.

2.2.5. Adyabatik Yanma Sıcaklığı

Termodinamik hesaplamalar, belirli bir yanma reaksiyonunu ateşleme veya başlatma kabiliyetini öngörebilir ve ön ısıtma sıcaklığının reaksiyon entalpilerinden değerlendirildiği şekilde optimize edilmesine yardımcı olabilir.

Bir reaksiyonun kendini sürdürmesi için, yüksek derecede ekzotermik olması ve bu nedenle yüksek sıcaklıklarla ilişkilendirilmesi gerekir. Reaksiyon sırasında ürün tarafından elde edilen sıcaklığın bir göstergesini sağlayan bir anahtar parametre, ürünlerin entalpilerinin, bir başlangıç sıcaklığında, reaktanlarınkilere eşit olduğu sıcaklık olarak tanımlanan adyabatik yanma sıcaklığı, T_{ad} ' dir.

Reaksiyonun entalpisinin ürünleri ısıttığı ve çevreyle ısı alışverişi olmadığı varsayılmaktadır. Reaksiyon sırasında dikkate alınmadan ve maksimum sıcaklıkta sentez işleminin tamamen tamamlandığını varsaymak suretiyle reaksiyon basitleştirilebilir;



Adyabatik bir ortam varsayılarak ve enerjinin korunması göz önünde bulundurularak, reaksiyon sistemindeki entalpi değişimi aşağıdaki şekilde hesaplanabilir[14];

$$\sum n_i \Delta H_{298} + \int_{298}^{T_{\text{ön}}} \sum n_i C_p (R_i) dT = \int_{298}^{T_{\text{erg}}} \sum m_j C_p (P_j) dT + \Delta H_{\text{erg}} + \int_{298}^{T_{\text{ad}}} \sum m_j C_p (P_j) dT \quad (2)$$

ΔH_{298} oluşum entalpisi, ΔH_{erg} Ergime entalpisi, C_p ısı kapasitesi, R_i ve P_j reaktantlar ve ürünlere ait değerler, $T_{\text{ön}}$, T_{ad} , T_{erg} ön ısıtma sıcaklığı, adyabatik sıcaklık ve ergime sıcaklığı değerlerini vermektedirler. n ve m reaktan ve sentezlenmiş ürünlerin sayısıdır (Tablo 1).

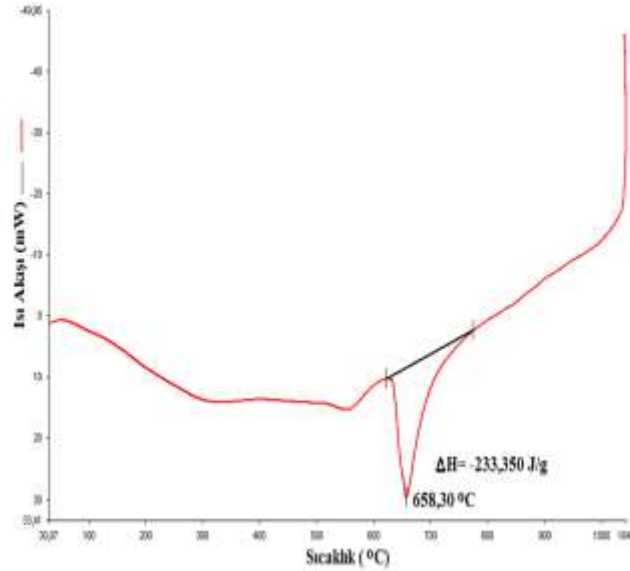
Tablo 1. Malzemelerin termodinamik verileri [15]

	$\Delta H_{298}(\text{J/mol})$	$\Delta H_{\text{ergime}}(\text{J/mol})$	$T_{\text{ergime}}(\text{K})$	$C_p(\text{J/mol.K})$
Al (Katı)	0		933	$20,67+12,39*10^{-3} T$
Fe(α-katı)	0			$12,29+37,7*10^{-3} T$
Fe₃Al (katı)	-57372	13500	1130	$13,67+2,9*10^{-3} T$
Fe₃Al (sıvı)				41,74

3. Bulgular ve Tartışma

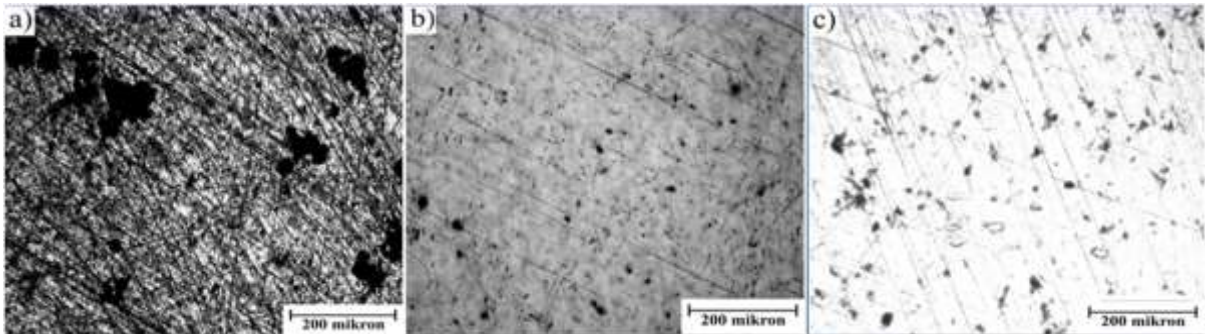
Ekzotermik bir reaksiyondan salınan ısı, ürünlerin sıcaklığını artırır. Alüminyum tozlarının ergime noktasına yakın bir sıcaklıkta reaksiyon sentezi devreye girer. Oluşan ısı, alüminyumun komşu tabakalarının sıcaklığını yükseltir ve diğer metalin sıcaklığını yükselttiğinden, reaksiyon kendi kendine ilerler. Mevcut çalışmada, DTA(Şekil 3) ile belirlenen 645°C ön ısıtma sıcaklığına ısıtma ile oluşacak adyabatik sıcaklık (Tad), yani adyabatik şartlarda (1) reaksiyonuna göre (2) formülü teorik sıcaklık, ~2410°C olarak hesaplanmıştır. Isıtma sırasındaki faz dönüşümleri de hesaplamalarda dikkate alınmıştır. Yanma ilerlemesi kararlılığı, üretilen ısı miktarının yanı sıra, çevreleyen ve kalan reaktanların neden olduğu ısı kaybına da bağlıdır. Düşük adyabatik sıcaklık, eylem için üretilen ısı miktarının düşük olduğu ve dolayısıyla reaksiyonun kararlı bir şekilde ilerleyemediği anlamına gelir. Merzhanov [16] tarafından önerilen kritere göre, hesaplanan adyabatik sıcaklık 1527 ° C'den (1800K) yüksekse ekzotermik bir reaksiyon kendiliğinden yayılır. Teorik olarak hesaplanan adyabatik sıcaklık bu kritere göre reaksiyon gerçekleşebilmesi için uygun değerdedir.

Şekil 3'te görüldüğü gibi endotermik ve ekzotermik reaksiyonların belirlenmesi için 1000 °C'ye 10 °C/dk ısıtma hızında yapılan DTA analizi sonucunda yaklaşık 660 °C'de -233,350 J/g değerinde literatürle uyumlu ekzotermik pik tespit edilmiştir [17]. Reaksiyonun başladığı sıcaklık 645 °C ön ısıtma sıcaklığı olarak kullanılmıştır.

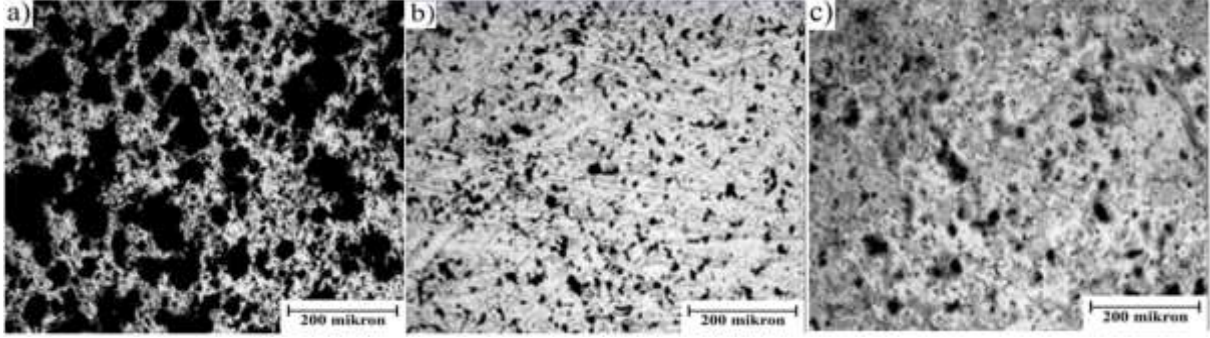


Şekil 3. 150 bar basıncında preslenen ve VCS sisteminde üretilen Fe₃Al numunesinin DTA analizi

Elde edilen malzemelerin metalografik olarak zımpara ve parlatma aşamalarından sonra alınan optik mikroskopik görüntülerinden (Şekil 4, Şekil 5), artan presleme basıncına bağlı olarak en fazla gözenekliliğin 75 bar başlangıç presleme basıncında olduğu söylenebilir.



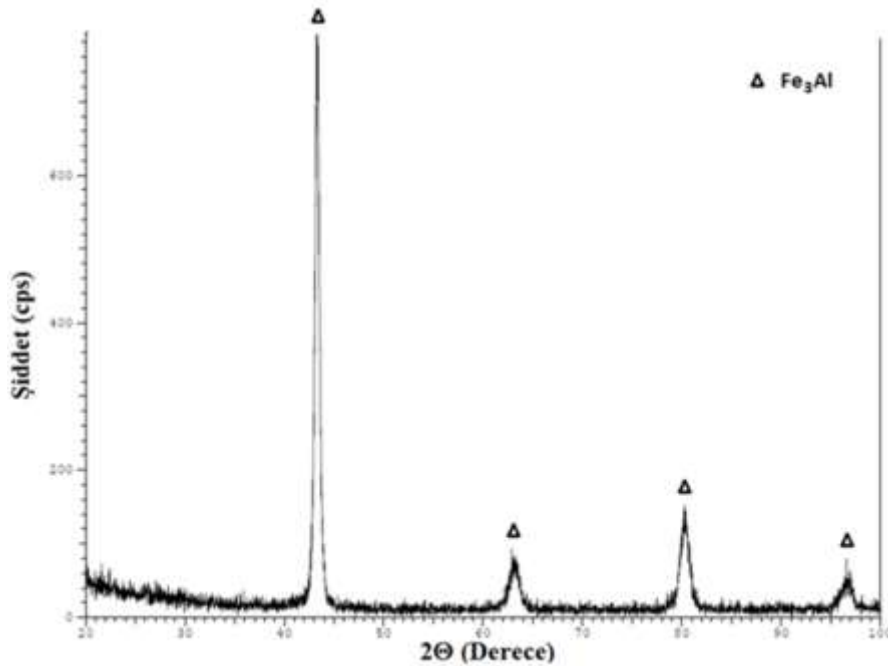
Şekil 4. VCS yöntemi ile yüksek ısıtma hızında ve farklı presleme basınçlarında elde edilen Fe₃Al alaşımlarının optik mikroskopik görüntüleri a) 75 bar b) 150 bar c) 300 bar



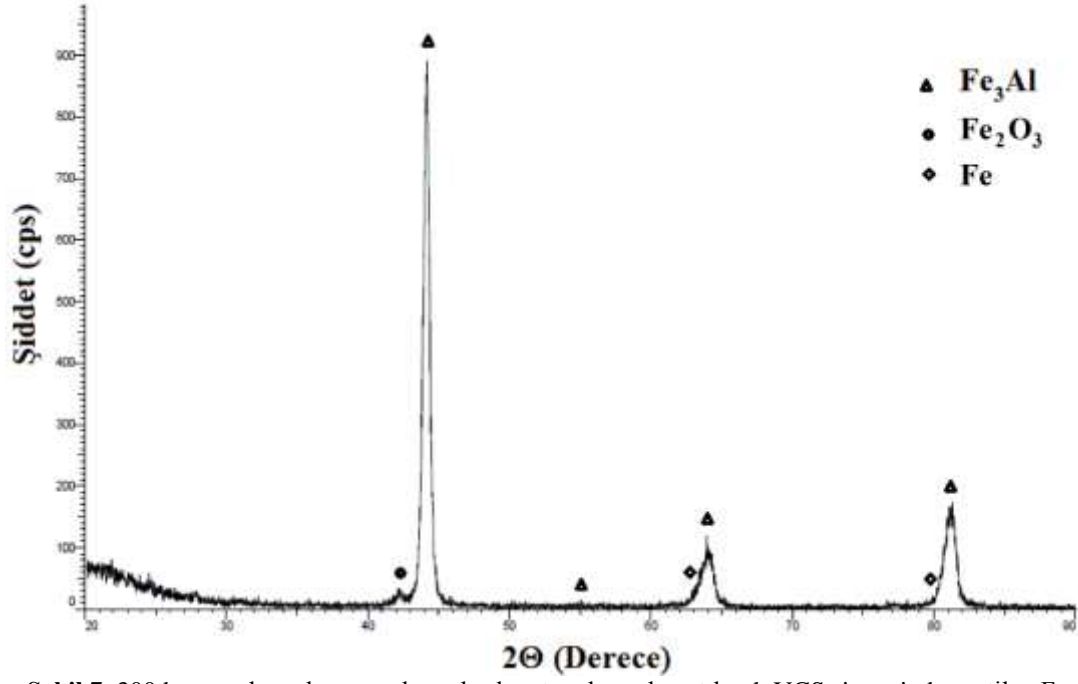
Şekil 5. VCS yöntemi ile yavaş ısıtma hızında ve farklı presleme basınçlarında elde edilen Fe_3Al alaşımlarının optik mikroskobik görüntüleri a) 75 bar b) 150 bar c) 300 bar

Başlangıç malzemelerinin preslenme basınçları yanma sentezi reaksiyonlarında önemli rol oynamaktadırlar. Sistemlerin sıkı hale gelebilme özelliği ile malzemelerin sertlik ve mukavemet gibi özellikleri doğrudan ilişkilidir. Önemli derecede yüksek veya düşük yoğunluğa sahip peletler zorlukla karşılaşacaklardır. Başlangıç yoğunluğu, yanma reaksiyonun başlama ve ilerlemesinde yeterli parçacık temasına neden olması ancak bu temasın termal iletkenliğin artmasına bağlı olarak reaksiyon bölgesinden aşırı ısı kaybına neden olacak kadar çok olmamasını sağlayacak derecede olmalıdır [18]. Yanma ürünlerinin porozitesi genellikle üç faktöre bağlıdır; başlangıç relatif yoğunluk, reaktanların ve ürünlerin molar yoğunluklarındaki fark ve yanma süresince oluşan empürite gazları. Mevcut çalışmada paketlenme yoğunluğu artışı ile erimiş Al parçacıkların kaynaşması sağlanmış ve paketlenme yoğunluğunun artışı ile termal iletkenlik arttırmıştır. Buna bağlı olarak mikroyapısal görüntüleme, yüksek ısıtma hızında ısıtılmış numunelerde elde edilen gözenekliliğin (Şekil 4) yavaş ısıtma hızında ısıtılmış numunelerin gözenekliliğine göre çok daha az oranda olduğu görülmektedir.

Şekil 6'da 150 bar presleme basıncında, Şekil 7'de ise 300 bar presleme basıncında preslenmiş ardından yüksek ısıtma hızıyla ısıtılarak üretilen Fe_3Al numunesinin XRD paternleri verilmiştir. Bu numunenin XRD paternleri (Şekil 6) incelendiğinde tek fazlı Fe_3Al metallerearası malzemesi elde edildiği tespit edilmiştir. Şekil 7'de ise 300 bar presleme basıncında preslendikten sonra yine yüksek ısıtma hızında ısıtılarak sentezlenmiş numunede Fe_3Al metallerearası fazının yanı sıra demir oksit (Fe_2O_3) ve Fe fazı gözlemlenmiştir.

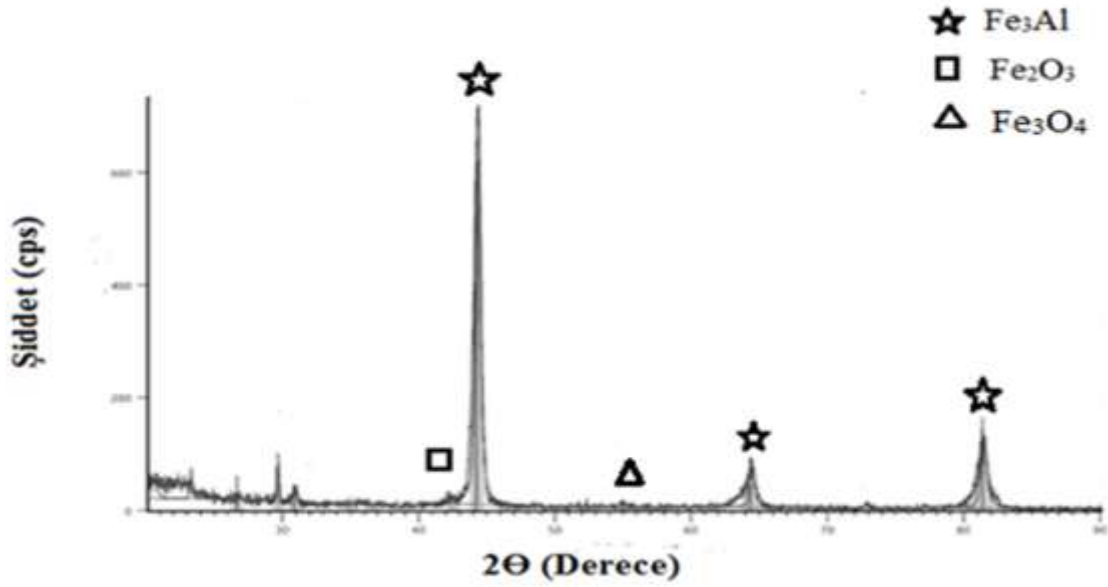


Şekil 6. 150 bar presleme basıncında, yüksek ısıtma hızında ısıtılarak VCS sisteminde üretilen Fe_3Al numunesinin XRD paternleri

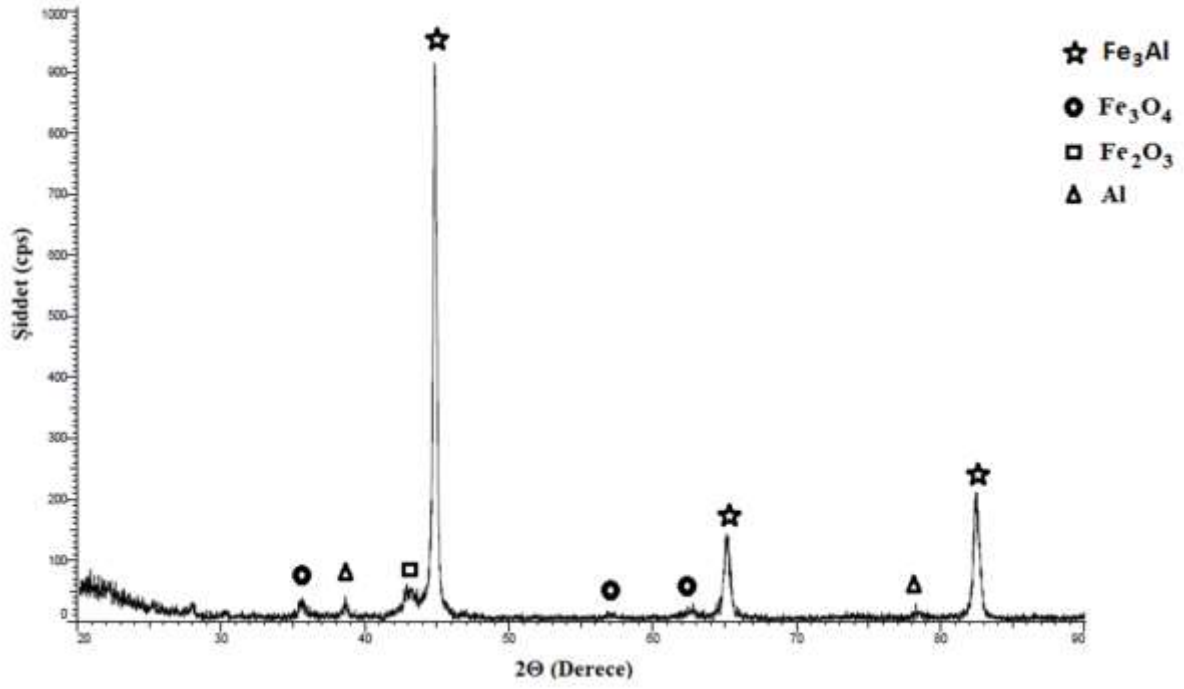


Şekil 7. 300 bar presleme basıncında, yüksek ısıtma hızında ısıtılarak VCS sisteminde üretilen Fe_3Al numunesinin XRD paternleri

Şekil 8’de 150 bar ve Şekil 9’da 300 bar presleme basınçlarında, yavaş ısıtma hızıyla üretilen Fe_3Al numunesinin XRD paternleri verilmiştir.



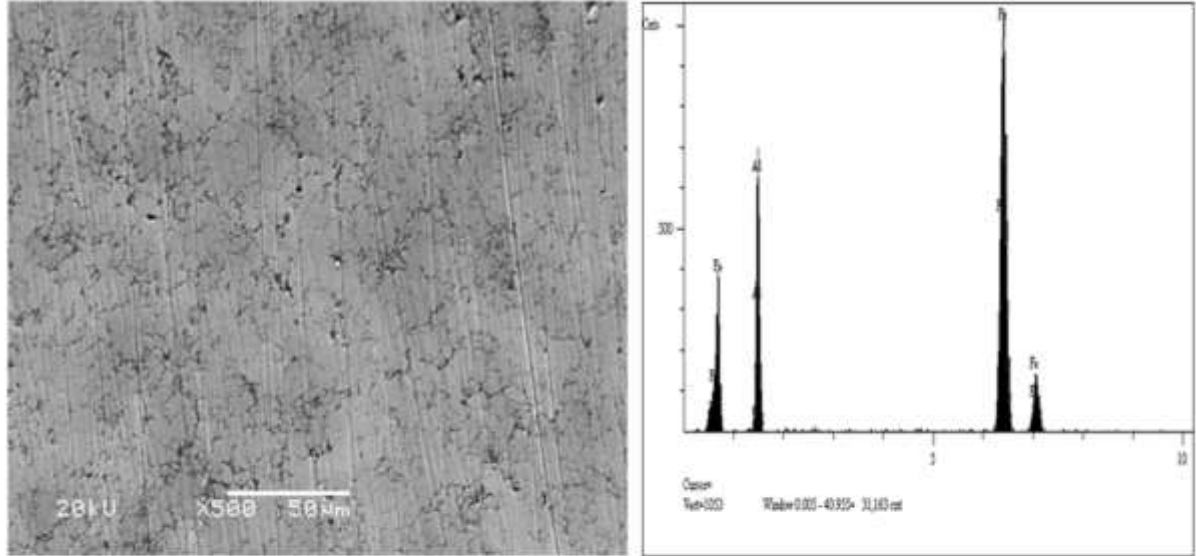
Şekil 8. 150 bar presleme basıncında, yavaş ısıtma ile ısıtılarak VCS sisteminde üretilen Fe_3Al numunesinin XRD paternleri



Şekil 9. 300 bar presleme basıncında, yavaş ısıtma ile ısıtılarak VCS sisteminde üretilen Fe₃Al numunesinin XRD paternleri

Bu numunelerin XRD paternleri incelendiğinde istenilen Fe₃Al fazının yanı sıra reaksiyonun tamamlanamamış olmasından dolayı Fe₃O₄, Fe₂O₃ ve Al fazları da tespit edilmiştir.

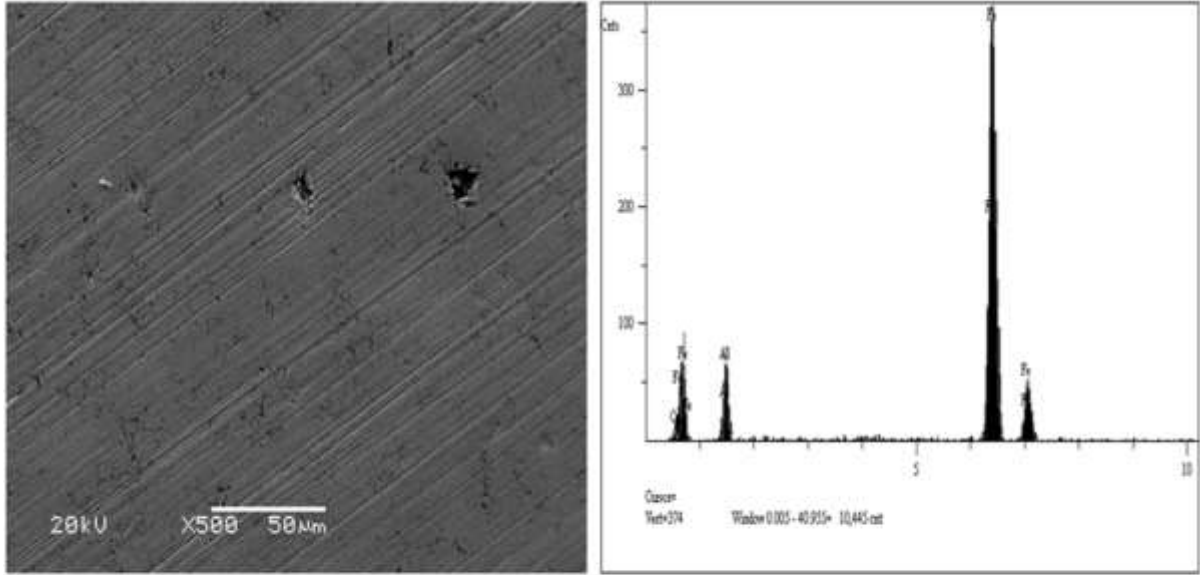
Aşağıda Şekil 10' da 150 bar presleme basıncında, yüksek ısıtma hızında üretilen Fe₃Al numunesinin SEM mikro yapı görüntüleri ve EDS analiz değerleri verilmiştir. EDS analizi sonucunda istenilen stokiometrik oranlara (at. %72,364 Fe, %27,636 Al) ulaşıldığı görülebilir.



BİLEŞEN	ATOMİK %	AĞIRLIKÇA %	
Al	27,636	15,577	
Fe	72,364	84,423	
	100,000	100,000	Toplam

Şekil 10. 150 bar presleme basıncında, yüksek ısıtma hızında ısıtılarak VCS sisteminde üretilen Fe₃Al numunesinin SEM mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi

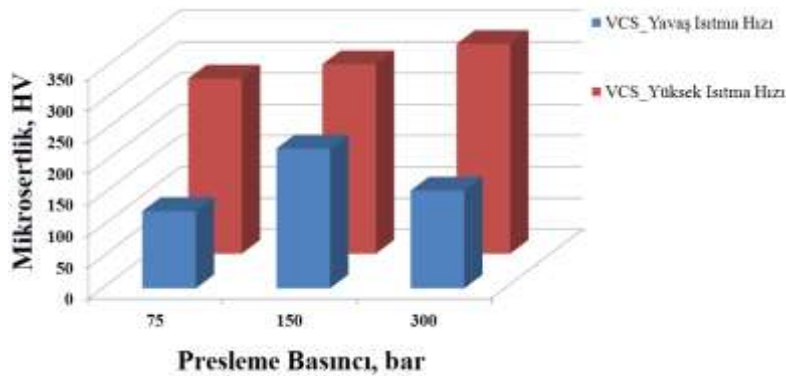
Şekil 11’de 300 bar presleme basıncında, yüksek ısıtma hızında üretilen Fe_3Al numunesinin SEM mikro yapı görüntüleri ve EDS analizi verilmiştir. EDS analizinde oksijenin varlığından dolayı dönüşümün tam olarak gerçekleşmediği düşünülmektedir.



BİLEŞEN	ATOMİK %	AĞIRLIKÇA %	
Al	16,779	9,154	
Fe	79,346	89,593	
O	3,875	1,254	
	100,000	100,000	Toplam

Şekil 11. 300 bar presleme basıncında, yüksek ısıtma hızında ısıtılarak hacim yanma sentezi sisteminde üretilen numunesinin SEM mikroyapı görüntüleri ve EDS analizi

Başlangıç tozlarının sıkışması yanma sentezi reaksiyonunda önemli bir rol oynamaktadır. Çok yüksek veya çok düşük yoğunluklarda üretilen bir kompakt zor tutuşacaktır. Başlangıç yoğunluğunun reaksiyonun ateşlenmesi ve yayılımı üzerindeki etkisi, iyi bir parçacık teması arasındaki dengeye bağlıdır ancak artan termal iletkenlik nedeniyle tepkime bölgesinin aşırı ısı kaybına yol açmaması da gerekir [19]. 150 bar presleme basıncında, yüksek ısıtma hızında ısıtılarak hacim yanma sentezi sisteminde üretilen Fe_3Al numunesi dışındaki numunelerde ısı kaybının oluşmasına bağlı olarak dönüşümlerin tam olarak tamamlanamadığı ve farklı fazların oluştuğu gözlemlenmiştir. Şekil 12’de hacim yanma sentezi ile üretilen Fe_3Al numunelerinin mikro sertlik değerleri karşılaştırılmıştır.



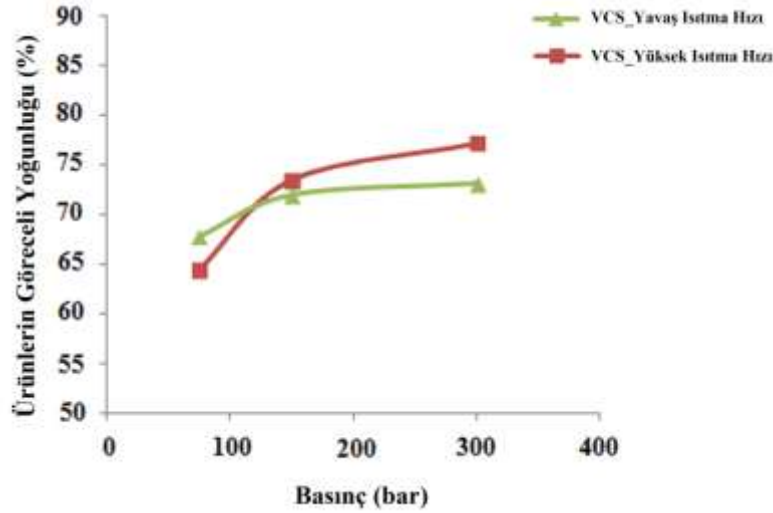
Şekil 12. Hacim yanma sentezi sistemi ile üretilen Fe_3Al numunelerinin mikro sertlik değerlerinin kıyaslanması

Şekil 12’de görüldüğü gibi yavaş ısıtılan numunelerin mikro sertlik değerleri, hızlı ısıtılan numuneler ile kıyaslandığında arada büyük bir fark olduğu görülmüştür. Mikro sertlik değerleri açısından yavaş ısıtma ile en yüksek mikro sertlik değeri, 150 bar presleme basıncıyla üretilmiş Fe_3Al

numunesinde (223,6 HV) elde edilmiştir. 75 bar presleme basıncı numunesi yine düşük mikro sertlik değerlerine (123,6 HV) sahip iken, 300 bar presleme basıncında üretilen Fe₃Al numunesinin mikro sertlik değeri 156,3 HV olarak ölçülmüştür. Yüksek ısıtma hızında üretilen 300 bar presleme basıncında preslenen Fe₃Al numunesinin mikro sertlik değeri (335,3 HV), Sundar vd., 2000 yılında yaptıkları döküm yöntemi ile elde edilen Fe₃Al numunesinin mikro sertlik değerinden (330 HV) daha yüksek bir değere sahiptir. 150 bar presleme basıncında preslenen ve aynı hızda ısıtılan Fe₃Al numunesinin mikro sertlik değeri (302,8 HV) yine yakın bir değerdedir. Ancak 75 bar presleme basıncında preslenen numunenin mikro sertlik değeri (280 HV) bu değerlere göre düşük kalmıştır.

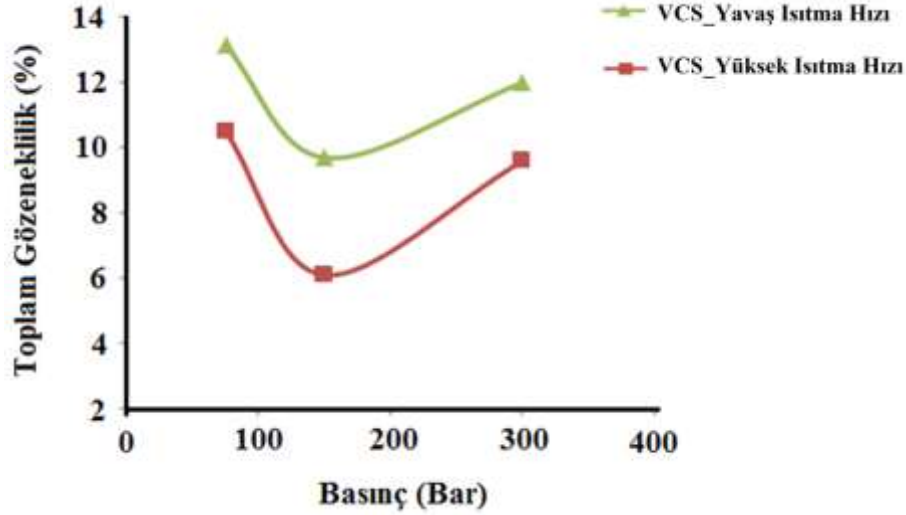
Numunelerin göreceli yoğunlukları suyun kaldırma kuvveti prensibi yani Arşimet prensibine göre hesaplanmıştır. Yanma sentezinin en büyük dezavantajlarından biri olan gözeneklilik problemi, malzemenin mekanik özelliklerinde düşmeye sebebiyet vermektedir [20]. Göreceli başlangıç yoğunluk (%) değeri en yüksek olan numune 300 bar presleme basıncında preslenen ve yüksek ısıtma hızında üretilen Fe₃Al numunesinde gözlemlenmiştir. Ayrıca toplam gözeneklilik değerlerine bakıldığında ise, 150 bar presleme basıncı ile preslenen ve yüksek ısıtma hızında üretilen Fe₃Al numunesinin en düşük değerlerde olduğu gözlemlenmiştir.

Yanma sentezi ile üretilen malzemelerin göreceli yoğunlukları literatürde % 60 ile % 75 olarak verilmiştir [21]. Mevcut çalışmada Fe₃Al yoğunluğu 6,72 g/cm³ [22] olarak alındığında yoğunluk yüzdeleri % 65 – 80 arasında bulunmuştur. Literatüre göre önemli yoğunluk artışı sağlanmıştır. Şekil 13’de göreceli yoğunlukların (%) presleme basıncıyla ilgili grafiği verilmiştir.



Şekil 13. Hacim yanma sentezi sistemi ile üretilen Fe₃Al numunelerinin göreceli yoğunluk (%) - presleme basıncı grafiği

Farklı presleme basınçları ve ısıtma hızları kullanılarak üretilen Fe₃Al numunelerinin yoğunlukları incelendiğinde, 300 bar presleme basıncında ve yüksek ısıtma hızında ısıtılarak üretilen numunelerin diğer 75 bar ve 150 bar presleme basıncıyla üretilen Fe₃Al numunelerine göre daha yoğun olduğu gözlemlenmiştir. Ancak bu numunenin XRD verilerine göre dönüşüm tamamlanamamış ve istenmeyen fazlar oluşmuştur. Şekil 14’de farklı presleme basınçları ve ısıtma hızlarının, gözeneklilik miktarına etkisi karşılaştırılmıştır. İstenmeyen gözeneklilik problemine karşılık en az gözeneklilik oranlarına sahip 150 bar presleme basıncında yüksek ısıtma hızında ısıtılarak üretilen numunelerde elde edilen %74 teorik yoğunluk değeri literatüre göre [21] oldukça iyidir. Yavaş ısıtma ile üretilen Fe₃Al numunesinin % gözeneklilik oranı diğerlerine göre daha fazladır.



Şekil 14. Fe₃Al numunelerinin hesaplanan gözeneklilik (%) değerlerinin karşılaştırılması

4. Sonuç ve Öneriler

Farklı presleme basınçlarında ve farklı ısıtma hızlarında preslenen Fe-Al toz karışımlarında (at.%28Al oranlarında) hacim yanma sentezleri için %65-80 göreceli başlangıç yoğunluklarına ulaşılmıştır. Paketlenme yoğunluğu artışı ile erimiş Al parçacıkların kaynaşması sağlanarak paketlenme yoğunluğunun artışı ile termal iletkenlik artırmıştır. Böylelikle sentezleme sırasında ısı kaybı engellenmiştir.

Gözeneklilik değeri %6 toplam gözeneklilik oranıyla en iyi sonuç 150 bar presleme basıncında preslendikten sonra yüksek ısıtma hızında ısıtılarak sentezlenen Fe-28Al alaşımında elde edilmiştir. Ayrıca bu alaşımda XRD analizi ile tek faz Fe₃Al belirlenmiş ve SEM/EDS analizi ile element oranlarının stokiometrik olarak elde edildiği ispatlanmıştır.

Düşük presleme basıncında (75 bar) çok yüksek gözeneklilik oranı, en yüksek presleme basıncında (300 bar) birleşmiş gözeneklerin yanı sıra XRD analizlerinde Fe₃Al dışında reaksiyonun tamamlanmadığına işaret eden fazlara rastlanmıştır.

Yavaş ısıtma hızında sentezlenen numunelerde en az gözeneklilik oranı yine 150 bar presleme basıncında görülmüştür. Ancak bu numunelerde istenen tek fazlı yapı elde edilememiştir.

Tek fazlı Fe₃Al numunelerinin elde edildiği 150 bar basıncında döküm Fe₃Al'nin mikro sertliğine yakın değerler elde edilmiştir. 300 bar presleme basıncında ise oluşan farklı fazlara bağlı olarak sertliğin arttığı düşünülmektedir.

Fe₃Al alaşımlarının yanma sentezi ile üretiminde optimum presleme basıncı 150 bar olarak bulunmuştur ve hızlı ısıtmada istenen tek faz, Fe₃Al elde edilmiştir.

Hacim yanma sentezi ile üretilecek Fe₃Al alaşımlarında bulunan optimum presleme basıncı kullanılarak daha yoğun malzemelerin üretimi için sentezleme sırasında basınç desteği, sıcak haddeleme gibi yöntemler kullanılabilir.

Kaynaklar

- [1] Munir Z.A. 1988. Synthesis of High Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Method. Ceramic Society Bulletin, 67 (2): 342.
- [2] Subrahmanyam J., Vijayakumar M.J. 1992. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. Materials Science, 27: 6249.
- [3] Özdemir Ö. 2004. Basınç Destekli Yanma Sentezi İle Üretilen İntermetalik Malzemelere Kobalt İlavesinin Etkisinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [4] Varma A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Hwang S. 1998. Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications. Advances in Chemical Engineering, 24:79-226.
- [5] Sauthoff G. 1996. State of Intermetallics Development, Materials and Corrosion, 47: 589.

- [6] Naiborodenko Y.S., Itin V.I., Savitskii K.V. 1968. Exothermic Effects During Sintering of a Mixture of Nickel and Aluminum Powders. *Soviet Physics Journal*, 11:19.
- [7] Naiborodenko Y.S., Itin V.I., Savitskii K.V. 1970. Use of Combustion and Thermal Explosion for the Synthesis of Intermetallic Compounds and Their Alloys. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 7 (91): 562-567.
- [8] Naiborodenko Y.S., Itin V.I., Merzhanov A.G. 1973. Gas-free Burning of a Mixture of Metals and Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Intermetallides. *Soviet Physics Journal*, 16: 872.
- [9] Varma A., Mukasyan A.S. 2002. Combustion synthesis of intermetallic compounds, Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Materials, Anatoli A. Borisov, Luigi T. De Luca, Alexander G. Merzhanov, Temmuz 18, CRC Press.
- [10] Ergin N. 2007. Fe-Al intermetalik malzemenin basınç destekli yanma sentezi ile üretimi ve özelliklerinin iyileştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [11] Pfeil L.B., Griffiths W.T. 1937. Improvement in Heat-Resisting Alloys. UK Patent No: 459848.
- [12] McKamey C.G., DeVan J.H., Tortorelli P.F., Sikka V.K. 1991. A Review of Recent Developments in Fe₃Al-based Alloys. *Journal of Materials Research*, 6: 1779.
- [13] Morrell R. 1985. Handbook and Properties of Engineering Ceramic. Part I, An Introduction for the Engineering and Designer, NPL, UK, 67.
- [14] Khina B.B., 2010. Combustion Synthesis of Advanced Materials, New York, NY: Nova Science.
- [15] Sharifitabar M., Vahdati K.J., Haddad S.M. 2014. Effects of Fe additions on self propagating high temperature synthesis characteristics of TiO₂-Al-C system. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 47: 93-101.
- [16] Moore J.J., Feng H.J. 1995. Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part I. Reaction Parameter, *Progress in Material Science*, 39: 243-273.
- [17] Larikov L.N., Geichenko V.V., Fal'chenko V.M. 1981. Diffusion Process in Ordered Alloys. *Oxonian*, 111-117.
- [18] Mossino P. 2004. Some Aspects in Self-Propagating High-Temperature Synthesis. *Ceramics International*, 30: 311-332.
- [19] Matsuura K., Kudoh M. 1997. Grain Refinement of Combustion-Synthesized NiAl by Addition of Ceramic Particles. *Materials Science and Engineering A*, A239-240: 625-632.
- [20] Sundar R.S., Sastry D.H. 2000. Creep Behavior of Fe₃Al Based Alloys in DO₃ Phase Field, 8 (9-11): 1061-1065.
- [21] Prakash U., Buckley R.A., Jones H., Sellars C.M 1991. Structure and Properties of Ordered Intermetallics Based on the Fe-Al System. *ISIJ International*, 31 (10): 1113-1126.
- [22] Varma A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Hwang S., 2004. Combustion Synthesis of Advanced Materials, Department of Chemical Engineering, University of Notre Dame, Indiana, 46556.

Araştırma Makalesi / Research Article

Çoklu Hedeflerin Çoklu Robotlara Paylaştırılması İçin Bir Yük Dengeleme Sistemi

Emrah DÖNMEZ*, Adnan Fatih KOCAMAZ

*İnönü Üniversitesi, Bilgisayar Mühendisliği, Malatya
(ORCID: 0000-0003-3345-8344) (ORCID: 0000-0002-7729-8322)*

Öz

Günümüzde robotik alanında verilen görevi icra etme, yol planlama, kontrolör tasarımı gibi konularda yaygın olarak tek robot ile yapılan sistemlere odaklanılmaktadır. Çoklu robotlar ve çoklu hedef/görev paylaşımı üzerine ise daha az sayıda çalışmalar bulunmaktadır. Ancak bu alandaki yöntemlerin geliştirilmesi ve kolektif çalışma modelleri üzerine derinlemesine çalışmalar yapılması gerekmektedir. Bu çalışmada, birden fazla robot ile çok sayıda hedefin gezilmesi için görev paylaşımı ve yük dengeleme sistemi (YDS) geliştirilmiştir. Çalışma çok sayıda hedefin asgari maliyet ile gezilmesi bakımından çoklu gezgin satıcı (Çoklu-GSP) problemine de benzemektedir. Görev paylaşımı sisteminde YDS pasif veya aktif durumlarına göre görev dağılımları yapılmıştır. Yük dengelemede amaç bir robota gereğinden fazla görev verilmesinin önüne geçerek enerji ve maliyeti gözetmektir. İlgili robotlara görev dağılımı yapıldıktan sonra robot sayısı kadar hedef küme oluşturulur. Her bir küme için robot konumu ve mevcut hedefler birer çizge düğümü olarak kabul edilmiştir. Oluşan bu çizge düğümleri tam bağlantılı hale getirilerek mesafe matrisi oluşturulmuştur. Daha sonra yol planı başlangıç düğümü olan robotun ilk pozisyonundan hedef düğümlere en yakın komşu (NN) ve genetik algoritma (GA) yöntemleri ile yapılmıştır. Gidilen bir sonraki düğüm yeni başlangıç pozisyonu olarak kabul edilirken, gezilen her bir düğüm ise çizge bağlantı matrisi içerisinden çıkarılmıştır. Hedef ve robotlar renkli etiketler ile etiketlenmiş ve nesnelerin konumları renk tabanlı nicemleme ve eşikleme yöntemleri ile hesaplanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda tasarlanan sistemin değişken sayıda ve/veya farklı hedef dağılımlarında iyi bir şekilde görev paylaşımı yaptığı ve elverişli yol planı oluşturduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Yük Dengeleme Sistemi, Çoklu Görev Paylaşımı, Yol Planlama.

A Load Balancing System for Sharing Multiple Targets to Multiple Robots

Abstract

Today in the field of robotics, single robot systems and topics such as fulfilling the given tasks, path planning and controller design are generally focused. There are fewer studies on multiple robots and multiple target/task sharing. However, it is necessary to develop methods in this field and to make in-depth studies on collective working models. In this study, task sharing and load balancing system (LBS) have been developed for traveling multiple robots with multiple targets. The study is similar to the problem of multi-travelling salesman problem (Multi-TSP) in terms of visiting multiple targets with minimum cost. In the task sharing system, tasks are distributed according to LBS passive or active status. The purpose of load balancing is to observe energy and cost by preventing over-assignment tasks to a robot. After the distribution of the task to the related robots, the target cluster is created up to the number of robots. For each cluster, the robot position and the current targets are considered as a graph node. A fully connected graph is created with these nodes and the distance matrix is formed. Then, from the initial position of the robot that was the starting node, the path plan to the target nodes has been composed by the nearest neighbor (NN) and the genetic algorithm (GA) methods. The next node is considered to be the new starting position, while each visited node is removed from the graph adjacency matrix. Target and robots are labeled with colored labels and the positions of the objects are calculated by color-based quantization and thresholding methods. As a result of the conducted experiments, it has been observed that the designed system has made an efficient task sharing and create a suitable path plan in variable number of targets and different target distributions.

Keywords: Load Balancing System, Multi Task Sharing, Path Planning.

*Sorumlu yazar: emrah.donmez@inonu.edu.tr
Geliş Tarihi: 05.10.2018, Kabul Tarihi: 12.03.2019

1. Giriş

Mobil robot kontrolü için günümüzde pek çok araştırma yapılmakta ve önemli sayıda yöntemler ve teoremler geliştirilmektedir. Geleceğin teknolojileri arasında gösterilen karar alma seyrüseferine sahip (otonom) araçların yaygınlaştırılması bakımından da mobil robot kontrolü önemli bir konudur. Çünkü her bir otonom araç temelinde otonom bir mobil robot ile benzer kavramlarla geliştirilir. Otonom olarak tasarlanan robot için belirlenen hedeflerdeki görevleri yapmak ve bu görevleri diğer otonom robotlarla iletişim halinde olarak yerine getirmek geleceğin mobil sistemlerinde en temel tasarım unsurları olacaktır. Otonom bir mobil sisteme sadece görev koordinatlarını ve görev listesini vererek belirlenen bu hedeflerdeki görevleri yerine getirmesi talimatı verilebilir. Bu bakımdan tasarlanan sistemin doğru, kararlı ve maliyet gözetilen bir yapıda çalışması gerekmektedir. Belirlenen hedefler görevlendirilen robotlara elverişli ve dengeli bir biçimde atanmalıdır. Hedeflerin robotlara olan uzaklık durumları bu denge durumunun göz ardı edilmesini de gerektirebilir. Tüm bu hususlar dikkate alındığında, aslında robotların mevcut konumları ve kendilerine atanan hedeflerin konumlarına göre bir yol planı oluşturulmalıdır.

Robotu bir başlangıç konumundan başka bir hedef konuma uygun bir yol planı üzerinden götürmek robotik alanında üzerine odaklanılan temel alanlardan biridir. Bu kapsamda tek robot kontrolü üzerine çalışmalar yapıldığı gibi kolektif hareket kabiliyetine sahip işbirlikçi, görev paylaşımı yapan çoklu robot kontrol sistemleri için de çalışmalar yapılmaktadır. Bu sistemler birden fazla görevin icra edilmesine yönelik olarak bir görev paylaşım tablosu ve görevlerin yapılacağı sıra bilgisini içeren bir görev sıralama listesi gibi modüler tasarımlar gerektirebilir. Bu işlemleri gerçekleştirmek için de konfigürasyon uzayının harita bilgisi, robotların mevcut pozisyonları, hedeflerin tespit edilmesi ve pozisyonları gibi ön-bilgilerin elde edilmesi gerekmektedir. Ön-bilgiler sisteme önceden verilebileceği gibi görüntü işleme, lazer tarama ve sensör bilgileri gibi haritalama yöntemleri ile de elde edilebilecek verilerdir. Ön-bilgiler sisteme önceden verilse de hareketli dinamik engeller için kontrol sistemlerini gerçek zamanlı çalışacak şekilde yeniden modellemek gerekir. Görüldüğü üzere, ortam değişkenliğine ve tasarlanan sisteme bağlı olarak kullanılacak ön-bilgi çıkarımı yöntemi de değişebilir. Bu çalışma kapsamında robot ve hedeflerin küresel konumları görüntü üzerindeki ayırt edici özelliklerin kullanılması yoluyla elde edilmiştir.

Çok sayıda hedefin robotlara paylaştırılmasından sonraki aşamada uygun maliyetle gezilmesi bir gezgin satıcı problemine (GSP) benzemektedir. GSP' de her bir hedefe tek bir kez uğrayarak gezinmeyi gerçekleştirmek istenir. Deterministik olmayan polinomal bir problem olması ve problem boyutundaki hedef sayısı arttıkça çözümün eksponansiyel yakın büyümesi sonucu GSP için en iyi çözümü bulmak zorlaşmaktadır. Diğer taraftan, robot tarafından çok sayıda hedefin gezilmesinde en önemli konular yolun elverişliliği ve maliyetidir. GSP' de en iyi çözüme yaklaşıldıkça yol maliyeti ve elverişliliği de daha iyi bir oranda iyileşecektir. Hangi hedeften gezinmeye başlanıldığı da ortaya çıkacak yol maliyetini etkileyen bir husustur. Asgari gezinme devinimi ile istenen tüm hedefleri gezmek; zaman, yol maliyeti, robotun enerji durumunun gözetilmesi vb. temel etkenlerde daha verimli performans değerlerinin ulaşılmasına olanak verecektir.

Bölüm 2'de ilişkili çalışmalar irdelenmiştir. Problem tanımı ve ön-bilgiye bölüm 3'te değinilmiştir. Konfigürasyon uzayı, kullanılan materyal ve metot bölüm 4'te verilmiştir. Bölüm 5'te deney sonuçları açıklanmış ve son bölümde ise sonuçlar ve gelecek çalışmalar verilmiştir.

2. İlişkili Çalışmalar

Dağıtık sistemlerin tarihsel süreci 1980'li yıllara dayanır. Bu tarihten önce, araştırmacılar tekli robotlar üzerinde çalışmışlardır [1]. Çoklu robotlar ile yapılan ilk çalışmalardan hücre robot sistemleri (CEBOT) Fukuda ve diğerleri [2] tarafından, çoklu robot hareket planlama ile trafik kontrol uygulaması amacıyla yürütülmüştür. Çalışmalarında hücre yapılarından esinlenerek kendi kendini organize edebilen kolektif robotlar için bir kontrol altyapısı geliştirmişlerdir. Premvuti ve Yuta tarafından [3], çoklu robot işbirliği mimarisi ile ilgili çalışmalar yürütülmüştür. Bu kapsamda, otonom çoklu robot sistemleri için işbirliği mimarisine yönelik geliştirmeler yaptılar. Asama ve diğerleri [4] ACTRESS olarak literatüre giren erken araştırmalar ile bu konuya ışık tutmuşlardır. Çalışmaları kapsamında dağıtık robotik sistemlerin otonom olarak birbirleriyle iletişim kurma, çevreyi algılama, görevleri yerine getirme gibi bileşenlerin tasarımına yönelik araştırmalar yaptılar. Araştırmacılar sonraki çalışmalarında ise işbirlikçi

yol planlama ve iletişim protokolü çoklu ajan sensör sistemler ile hataya karşı dayanıklı bir yapı [5] ve çoklu robot ile parçacık filtresi kullanılarak bilinmeyen alanda keşif uygulaması [6] geliştirmişlerdir. Holonomik olmayan tekerlekli çoklu robot sistemler için dağıtık algoritma çalışması [7], çoklu robot görev paylaşımını akıllı market yaklaşımı [8] gibi yaklaşımlar da geliştirilmiştir. Temizlik amaçlı geliştirilen robotlar, biyolojik esintili sinirsel ağ yapısını kullanarak engelden kaçan yapılar [9] ve yapay potansiyel alan tabanlı mobil sensör ağı ile komşuluk ilişkisi voronoi ile çözülmüştür [10]. Çayırpunar [11], yayınladığı “Çoklu Robot Sistemlerinde Robotlar Arası Haberleşme Ve İşbirliği Kullanılarak Arama Verimliliğinin Artırılması” yüksek lisans tezinde çoklu robot sistemlerinin kontrolü üzerine son yıllarda yoğun kuramsal çalışmalar yapılırken, deneysel ve pratik çalışmaların nispeten daha az yoğunlukta olduğunu belirtmiştir. Bununla birlikte kuramsal çalışmalarda çoğu zaman belirli varsayımlar üzerinden sonuç elde edildiği tespitini yapmıştır.

Deneysel çalışmalarda ise çoğu zaman araştırmacılar laboratuvarlarında var olan robotların özellikleri ile sınırlı kalmak durumunda kaldıklarını ve çoğu zaman bu özelliklerin kavramsal çalışmalardaki “ideal” koşullardan farklı olduğunu belirtmektedirler. Akıllı denetleme yöntemleri şeklinde günümüzde robotlar üzerinde uygulanmış pek çok yöntem bulunmaktadır. Bulanık mantık, sinir ağları, genetik ve melez yöntemler akıllı denetim sistemlerine verilebilecek örneklerdir. Tiemin Hu ve arkadaşları [12] yapay sinir ağları yöntemini kullanarak gezgin robot için hem kinematik hem de dinamik denetlemeden bileşenlerinden oluşan denetleyiciyi geliştirilmişlerdir. Gezgin robotun engelden kaçınması için sinir ağları ve bulanık mantık yöntemleri ile kontrol sistemi Wang ve Yang [13] tarafından geliştirilmiştir. Çalışmada holonomik olmayan robotun teker hızlarının farklı büyüklükte olmasını sağlayarak robot kontrolünü sağlamışlardır. Haritalama probleminde, keşif amaçlı kullanılan tek robot ile çoklu robotların keşif süresinin karşılaştırılması üzerine bir çalışma Burgard ve arkadaşları [14] tarafından geliştirilmiştir. Harvard Üniversitesinin robotik çalışanları [15], sürü zekâsı sergileyen canlıların davranışları modelleyerek 1024 adet mobil robot ve kontrol sistemini tasarlamış ve robotu “Kilobot” olarak isimlendirmiştir. Alman Fraunhofer Enstitüsü araştırmacıları [16] sürü zekâsı kullanarak birbirinin aynısı olan ve birbirlerinin işlerini kolaylıkla devralabilecek depo robotlarını işbirliği yapacak şekilde geliştirmişlerdir. Literatürde çoklu robot kapsama algoritmaları ile ilgili birçok deneysel çalışma yapılmıştır.

Dönmez ve diğerleri [17], [18] tekli robot ve tek hedef üzerinde yapay potansiyel yöntemi ile yol planı çıkarılması ve görü tabanlı kontrolör tasarımlarını gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada kullandıkları yapay potansiyel alan metodundaki parametreleri ortam değişkenlerine göre yeniden ayarlayan bir uyarlamalı yöntemi önermektedirler. Vizyon tabanlı yol planlaması alanında; Dirik ve diğerleri [19], tepe kamera sistemi ile statik ortamlarda yapay potansiyel alan algoritması ile gezgin robot rota planlaması gerçekleştirmiş, güçlü dinamik performansından dolayı sensörsüz görü kontrol uygulaması önemine işaret etmişlerdir. Kocamaz ve diğerleri [20], farklı kombinasyon ve sayıdaki pinpon topu dizilimleri ve farklı mobil robot konumlamalarını tepe kamera ile görüntüleyerek, görüntü örnekleri elde etmiş, mobil robotun gezinme sırasında tüm topları en kısa yolu tercih ederek en optimum mesafeyi gezerek tüm topları toplayabilmesi için gezgin satıcı problemi için NN-GSP algoritması kullanmıştır. Dönmez ve diğerleri [21], tepe kameralardan elde edilen görüntüler üzerinde başlangıç ve hedef konum arasındaki en az maliyetli yol tespiti yaparak, robotun bir başlangıç konumundan hedef konuma ilerletilmesini sağlayacak Gaussian kontrolör yöntemi önermişlerdir. Dönmez ve Kocamaz [21] çoklu robotlarda hedef dağılımı üzerine bir yaklaşımı bildirmişlerdir.

Literatürde yapılan çalışmaların çoğunda robotlar bir nokta kütlesi olarak ele alınmış, dinamik ve kinematik kavramları ise ihmal edilmiştir. Diğer taraftan yapılan çalışmaların büyük bölümünde robotlar arası kolektif çalışmada atanacak iş yüklerinin paylaşılmasına yönelik optimize edilmiş herhangi bir algoritma önerilmemiştir. Kolektif çalışma sistemlerinde genellikle sürü zekâsı çalışmaları bulunmakta ve merkezi bir zekâ yönetimi üzerine detaylı bir çalışma bulunmamaktadır. Çalışmalarda genellikle yol maliyetine odaklanılmakta robotlara atanan iş yükü sayısında bir denge aranmamaktadır. Bugüne kadar pek çok çalışma çoklu robot işbirliği alanında yapılmıştır. Bu araştırmalar; koordinasyon, lokalizasyon, araştırma, haritalama, yol planlama gibi konular üzerine olmuştur. Ancak bu çalışmaların çoğu çoklu robot ve çoklu hedef konularında hedef paylaşımının gerçekleştirilmesine yönelik herhangi bir model önermemişlerdir. Bu çalışma kapsamında ise çok sayıda hedefi birden fazla robot arasında dengeli şekilde paylaşılacak bir yük dengeleme sistemi önerilmiştir. Bu sayede görevleri birlikte kolay, hızlı, etkili, düşük maliyetli bir şekilde yürütmeleri sağlanabilir. Sistem robotların hedeflere yakınlığı, hedef sayısı ve yol maliyeti parametrelerini gözeterek iş yükü dağılımını gerçekleştirmektedir.

3. Problem Tanımı ve Ön-Bilgi

Her bir hedefi gezmek yoluyla en az maliyetli hedefe ulaşmak için tüm olasılıkları denemek gerekecektir. Bu durumda problem bir kaba kuvvet (Brute Force) analizi ile muhtemel çözümleri incelemeyi gerektirir. Ancak gerçekte, kaba kuvvet analizi özellikle çok sayıda hedef için pratik ve verimsizdir. Problemin hesaplama karmaşıklığının $O(n!)$ seviyesinde genişlemesi bu duruma sebebiyet vermektedir. Örneğin; 7 eleman içeren bir GSP problemini tam olarak çözmek istiyorsak, çözümün hesaplama karmaşıklığı $7!$ ' e kadar çıkabilir (5040 farklı yol senaryosu). Bu hedefler grubuna sadece üç hedef daha eklersek, hesaplama karmaşıklığı yaklaşık 720 kat artabilir. Hedef sayısı arttıkça kesin çözümü bulmak daha da elverişsiz hale gelmektedir. Hedef kümesi içerisinde uygun bir hedeften başlayarak sürekli en yakın komşuya ilerlemek yoluyla problem çözülebilir. Ancak sürekli olarak en yakın komşuyu seçerek ilerlemek kaba kuvvet gibi kesin bir çözüm sunmayabilir. Diğer taraftan, genetik algoritma tasarımı ile daha elverişli çözümlere yaklaşmak mümkündür. Ancak genetik algoritma çözümü de iteratif olarak çalıştığından oldukça yavaş bir yöntemdir. İterasyon sayısını artırmak daha iyi çözümler sunsa da zaman ve maliyet parametrelerini olumsuz olarak etkileyecektir.

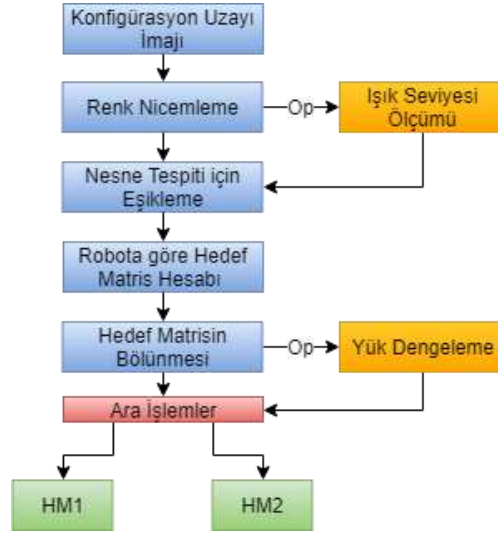
4. Materyal ve Metot

4.1. Konfigürasyon ortamı

Deney ortamında hedeflerin sayısı 8, 16 ve 24 olarak seçilmiştir, robotların sayısı ise iki olarak belirlenmiştir. Robotlar mevcut yön durumunun ve tekerlerin pozisyonunu gösterecek şekilde farklı renklerle etiketlenmiştir. Hedefler ise tek bir renk ile etiketlenmiştir. Robotların yönü, konumu ve hedeflerin konum bilgileri renk nicemleme ve renk eşikleme yöntemlerinin birlikte kullanılmasıyla bulunmaktadır. Renk nicemleme birbirine yakın tondaki renkleri tek bir sınıfa atarak renk derinlik değerini düşürmede kullanılmaktadır. Bu durumda daha az renkle eşikleme yapılması renk maskesinin daha kararlı çalışmasını sağlamaktadır. Renk tabanlı eşikleme nesne tespitini daha hızlı gerçekleştirmek için kullanılmıştır. Ortam aydınlanma değerlerindeki değişime karşı da ortam ışık değeri LDR sensörler aracılığıyla ölçülmekte ve sensörlerden gelen ortalama değerlere göre maske kanallarındaki eşik aralığı değiştirilmektedir. Bu eşik değeri ampirik olarak ayarlanmış ve sensör değerleri renk maskesindeki kanal değerlerine haritalandırılmıştır. Gerçek ortam görüntüsünü almada kullanılan kamera standart bir web kamerasıdır ve SVGA (800x600) çözünürlüğe ayarlanmıştır. Sistemin çalıştırıldığı bilgisayar ise İ3 işlemciye, 6GB Ram ve 5400RPM HDD sahiptir. Herhangi bir hızlandırıcı donanım (GPU vb.) veya yazılım (OpenMP vb.) kullanılmamıştır.

4.2. Sistem tasarımı

Sisteme girdi olarak gelen konfigürasyon uzayı görüntüsü üzerinde yer alan robot ve hedeflerin küresel pozisyonları renk nicemlemesi ve eşiklemesi yöntemleri ile belirlenmektedir. Belirlenen hedeflerin (veya çizge düğümlerinin) koordinatları bir matriste tutulmaktadır. Bu düğüm koordinatları ve robotları koordinatları ile robotlardan düğümlere olan mesafe vektörleri hesaplanır. Mesafe vektörleri ilgili hedef ID ve koordinat değerleri ile birlikte bir vektör matris tablosuna yerleştirilir. Sistemdeki robot sayısı kadar vektör matris tablosu hesaplanacaktır. İki robot için iki ayrı vektör matris tablosu oluşturulur. Daha sonra hedef sayısına göre oluşturulacak matris uzayının boyutları belirlenir. Robot konumları ve her bir vektör matris tablosundaki vektör büyüklüklerine göre her bir hedefin her iki robota olan uzaklıkları karşılaştırılır. Hedef hangi robota yakınsa o robota ait gezinme sınıfına atanır ve her iki vektör matris tablosundan ilgili ID değerine sahip hedef çıkarılır. Bu işlem YDS hem kapalıyken hem de açıkken tekrarlanmıştır. Böylece yük dengelemenin gezinme rotası üzerindeki etkisi incelenmiştir. Oluşacak yeni gezinme sınıfları YDS' nin açık/kapalı olması durumuna göre de farklı sayıda hedef elemanları içerebilir. Şekil 1' de sistemin her bir robot için hedef bilgilerini içeren matrislerin (HM) oluşturulması aşamasına kadar olan genel çalışma adımları verilmiştir. Bu hedef matrisleri her bir robot için gezinme işleminin uygulanacağı hedefleri içermektedir.



Şekil 1. Hedef bilgilerini tutan matrislerin oluşturulması

Ortam imgesi renk maskeleri kullanılarak eşiklemeye işlemine tabi tutulur. Bu renk maske değerleri dinamik veya durağan olarak belirlenebilir. Bu seçenek isteğe bağlı bir modül olarak sisteme entegre edilmiştir. Dinamik seçenekte, ortam ışık şiddetini tespit etmede kullanılan ve dört farklı örnekten alınan LDR çıktı değerlerine göre maske değerleri belirlenir. Durağan seçenekte ise varsayılan maske değerleri kullanılmaktadır.

Maske değerlerinin belirlenmesinden sonra renkli görüntü RGB' den HSV alanına dönüştürülür. HSV uzayındaki imgeye denklem (1) ve (2) uygulanarak imge uzayı renk derinlik skalası 16 bit derinlikten 6 bit derinliğe (65536 - 64) daraltılır. Bu işlem HSV uzayında 'Hue' kanalına göre yapılmaktadır.

$$E(d, q) = \int_c d(x, q(x)) d\mu = \sum \int_{c_j} d(x, q(x)) d\mu \geq \sum \int_{c_j} d(x, q_j) d\mu \quad (1)$$

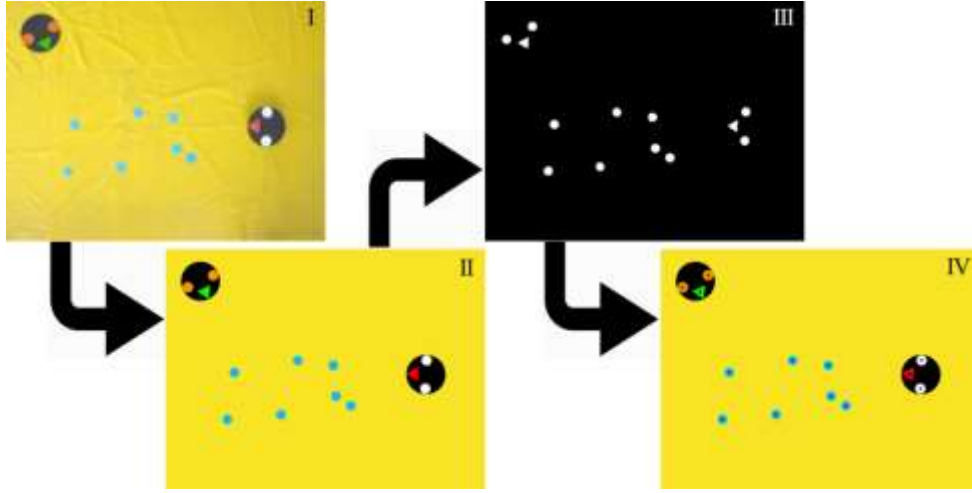
$$q_j = \arg \min_{c \in C, x \in C_j} E(d(x, c)) = \arg \min_{c \in C} \int_{c_j} d(x, c) d\mu \quad (2)$$

Q içerisinde $q_j, j = 1, \dots, n$ olarak nicemleme seviyeleri olduğu varsayılırsa, nicemleme hücre değerleri hesaplanabilir. C_i parametresi Q için Voronoi diyagramında hücreler olmak üzere, (1) ifadesi beklenen hatayı minimize etmede kullanılır. Bu eşitlikte d çarpıklık/distorsiyon parametresi q ise nicelleştiricidir. Girdi parametresini x değeri temsil etmektedir. C_j değerinin nicemleme hücreleri olduğu varsayılarak, q_j için en iyi değer (2) ifadesi ile bulunur.

Daha sonra ilgili nesnelere bölütleme için bir maske fonksiyonu uygulanır. Maske işlevi görüntünün Ton, Doygunluk ve Renk değerlerine bağlı olarak çalışır. Tüm görüntü matrisi taranır ve bu üç kanalda eşik değerleri olan her hücre '1' e dönüştürülür ve kalan hücreler '0'a dönüştürülür. Bu süreç "ikili görüntü elde etme" olarak bilinir. Maske fonksiyonunda tanımlanan kanal aralıklarını çıkarmak için Denklem (3) kullanılır.

$$f(p_k) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M h(p_i) K_\sigma(p_k - p_i), \quad p \in \{H, S, V\} \quad (3)$$

Bu denklemde $h(p_i)$ renk kanallarının histogramını temsil eder. p_k kanal k^{th} seviyesi ve M kanalın toplam seviyesini ifade eder. Tanımlanmış eşik altında piksel alanı değerine sahip gürültülü alanlar varsa, bir çıkarma işlemi gerçekleştirilir ve bu gürültülü bölgeler '0' a dönüştürülür. Tespit edilen alanlar için merkez koordinat değerleri hesaplanır. Her bir merkez koordinat değerleri ilgili görüntü çerçevesinde saklanır ve işaretlenir. Örnek bir bileşen algılama işlemi aşağıda Şekil 2' te verilmiştir.



Şekil 2. Renk tabanlı bileşen algılama işlemi: (I) Gerçek ortam görüntüsü, (II) Nicemleme işlemi uygulanan görüntü, (III) Ortamın ikili harita görüntüsü, (IV) Tespit edilen bileşenler

4.3. Yük dengeleme sistemi (YDS)

Yük dengeleme (Load Balancing) ortamda bulunan hedefleri (iş yükleri) mevcut robotlar arasında dengeli ve etkili bir şekilde paylaşmak için kullanılmaktadır. Yük dengeleme ile amaç, robotların verilen hedef bölgelerini daha hızlı ve daha az maliyetle dolaşmalarını sağlamaktır. Önerilen yük dengeleme metodu iki kıstası göz önünde bulundurarak hedeflerin paylaşılması işlemini yürütmektedir. Bu kıstaslardan birincisi dengeli sayıda hedeflerin dağıtılmasıdır. Örneğin; ortamda bulunan iki robota '9' adet hedefin bir robota '4', diğerine '5' hedef düşecek şekilde paylaşılması verilebilir. Robotlara benzer oranlarda iş yüklerinin verilmesi amaçlanır. Bu kontrol için her bir hedefin robotlara olan mesafesi kontrol edilir ve ilk kıstas olan denge durumu gözetilerek yakınlık durumuna göre atama prosedürü gerçekleştirilir. Aşağıda Tablo 1'de yük dengeleme algoritmasının hedef parametrelerine göre uygulanan ilk aşaması verilmiştir. Bu işlem yol planı çıkarılmadan önce gerçekleştirilmektedir.

Tablo 1. Hedef sayılarına göre yük dengeleme algoritması

Girdi-1: Hedef konumları matrisi – KM
Girdi-2: Mesafe vektör matrisleri – $MR1, MR2$
Girdi-3: Hedef sayısı – HS
Denge sınırı $DS: HS/2$
Eğer $HS \leq 0$ ise,
BİTİR
Eğer $HS > 0$ ise,
Döngü: $i=0; i < HS; i++$
Eğer $MR1_i < MR2_i$ ise,
Yeni KM Matrisi: $KM_{R1} \leftarrow KM_i$
Eğer $MR1_i > MR2_i$ ise,
Yeni KM Matrisi: $KM_{R2} \leftarrow KM_i$
Değilse $MR1_i = MR2_i$ ise,
Eğer $n(KM_{R1}) || n(KM_{R2}) \geq DS$ ise ve
Eğer $n(KM_{Rx}) < n(KM_{Ry})$ $x, y \in \{1, 2\} \wedge x \neq y$
 $KM_{Rx} \leftarrow$ Kalan hedefler
Koşul Bitir
Döngü Bitir
Koşul Bitir
Çıktı: KM_{R1}, KM_{R2}

Hedef sayılarına göre YD algoritması ilk aşamada hedeflerin konum bilgisini içeren KM matrisini, her bir robotun tüm hedeflere olan mesafe verilerini içeren $MR1$ ve $MR2$ matrislerini ve hedef sayısı HS parametrelerini girdi olarak almıştır. Hedef sayısının (HS) bir ve üzeri olması durumunda, HS parametresi değeri kadar döngüye girilir. Her bir aşamada her bir hedefin robotlara olan mesafelerine bakılır ve hangi robota yakınsa hedef o robota atanır. Mesafe değerlerinde eşitlik olması durumunda ise hedef rastgele bir robota atanır. Hedeflerin en yakın mesafede olan robota atanması işlemi robotlardan birine atanan hedef sayısının hedef sayısının yarısı (DS) olmasına kadar devam eder. Bu değere ulaşıldığında ise kalan tüm hedefler atanan hedef sayısı az olan robota atanır. Böylece hedef sayısı dikkate alınarak robotlar arasında bir hedef atama işlemi gerçekleştirilir. Son durumda ise robotlardan birine diğerinden en fazla bir fazla, bir eksik ya da diğeriyle eşit sayıda hedef atanmış olur. KM_{R1} ve KM_{R2} yeni oluşturulan hedef konumları matrisleridir. $n(KM_{Rx})$ matrisin içerisinde yer alan hedef sayısıdır. x ve y parametreleri tam sayılardır.

YD için ikinci kıstas ise robotların gezinti mesafeleridir. YD algoritması bu kıstası yol maliyetinin en yakın komşu veya genetik algoritma ile çıkarılmasından sonra kontrol eder. Bu kapsamda dengeli sayıda dağıtılan hedefler üzerinde yol planı çıkarılmasının ardından, her bir robot için oluşan maliyetler kontrol edilir. Bu maliyete göre bir robota atanan iş yüklerinden bir ya da birkaçı diğer robota atanabilir. Aşağıda Tablo 2’de verilen algoritma bu işlemi yol planı çıkarıldıktan sonra gerçekleştirmektedir.

Tablo 2. Yol maliyetlerine göre yük dengeleme algoritması

Girdi-1: Paylaşılan hedef konumları matrisi – KM_{R1}, KM_{R2}
Girdi-2: R1 ve R2 için yol planı maliyetleri – YP_{R1}, YP_{R2}
Girdi-3: Mesafe vektör matrisleri – $MR1, MR2$
 Yol planı maliyetleri mutlak farkı – $YP_{MF} = |YP_{R1} - YP_{R2}|$
 Eğer $YP_{MF} < \min(YP_{R1}, YP_{R2}) * 0,20$ ise,
BİTİR
Döngü: $YP_{MF} \geq \min(YP_{R1}, YP_{R2}) * 0,20$ olduğu sürece,
 Eğer $\max(YP_{R1}, YP_{R2}) = YP_{R1}$ ise,
 $KM_{Rx} = KM_{R1} \wedge x = 1$
 $KM_{Ry} = KM_{R2} \wedge y = 2$
 $MR_x = MR1 \wedge MR_y = MR2$
 Eğer $\max(YP_{R1}, YP_{R2}) = YP_{R2}$ ise,
 $KM_{Rx} = KM_{R2} \wedge x = 2$
 $KM_{Ry} = KM_{R1} \wedge y = 1$
 $MR_x = MR2 \wedge MR_y = MR1$
Koşul Bitir
 $H_{Rx} = \max_d(KM_{Rx}),$
Yeni KM Matrisleri: $KM_{Ry} = KM_{Ry} \cup H_{Rx}, KM_{Rx} = KM_{Rx} \setminus H_{Rx}$
Yeni Yol Maliyeti: $YP_{Ry} = d(KM_{Ry}) \in \{MR_y\}, NN||GA$
Yeni Yol Maliyeti: $YP_{Rx} = d(KM_{Rx}) \in \{MR_x\}, NN||GA$
Döngü Bitir
Koşul Bitir
Çıktı: YP_{Ry}, YP_{Rx} ve KM_{Ry}, KM_{Rx}

Yol maliyetlerine göre YD algoritmasına girdi olarak paylaşılan hedef konumları matrisleri KM_{R1} ve KM_{R2} , her bir robot için yol maliyetleri YP_{R1} ve YP_{R2} ve her bir robotun tüm hedeflere olan mesafe verilerini içeren $MR1$ ve $MR2$ matrisleri verilmektedir. Eğer iki yol planı maliyeti arasındaki farkın mutlak değeri olan YP_{MF} en küçük yol maliyetinin %20 değerinden küçük ise algoritma sonlandırılır. Büyük veya eşit olması durumunda ise, yol maliyetlerinden büyük olana ait parametreler KM_{Rx} , MR_x ve x parametrelerine, küçük olana ait parametreler KM_{Ry} , MR_y ve y parametrelerine gelecek biçimde atamalar yapılır. Bu atama işlemlerinden sonra büyük olan yol planında robota en uzak düğüm değeri belirlenir ve H_{Rx} parametresine atanır. Bir sonraki adımda, yeni hedef konum matrisleri KM_{Ry} matrisine H_{Rx} hedefi dâhil edilir ve KM_{Rx} matrisinden ise H_{Rx} hedefi çıkarılır. Yeni yol maliyetleri ise eklenildiği KM_{Rx} ve KM_{Ry} hedefler arası mesafe matrislerinin GA ve NN ile yeniden hesaplanması ile bulunur. Bu hedef ekleme/çıkarma ve yeniden atama işlemleri yol maliyetleri

arasındaki eşik değere ulaşıncaya kadar devam eder. Bu eşik değere ulaşılmaması halinde algoritma sonlanır ve eşik değere yakın bulunan en yakın değer çözüm kabul edilir.

Çalışma kapsamında yük dengelemenin verimliliğini görebilmek için YDS modülü isteğe bağlı olarak çalıştırılabilen bir eklenti olarak sisteme entegre edilmiştir.

4.4. En yakın komşu yöntemi (NN)

En yakın komşu yöntemi basit bir şekilde yol oluşturmak için hedef düğümler arasındaki mesafeyi kullanır. Başlangıç konum düğümü algoritma tarafından veya dışarıdan seçimle belirlenebilir. Bir başlangıç konumu seçtikten sonra bu düğüm ile diğer hedef düğümler arasındaki mesafeler hesaplanır. Bu mesafe hesaplaması (**Hata! Başvuru kaynağı bulunamadı.**)' de verilen Öklid mesafe hesabı denklemi kullanılarak yapılır.

$$\text{Öklid} = \sqrt{\sum_{i=1}^k (x_i - y_i)^2} \quad (4)$$

Bir sonraki adımda, başlangıç düğümünden diğerlerine olan tüm mesafeler karşılaştırılır ve başlangıç noktasından en küçük mesafe değerine sahip düğüm, ziyaret edilecek ikinci hedef (nokta) olarak seçilir. Ziyaret edilen bu yeni düğüm başlangıç düğümü olarak yeniden atanır. Bir önceki gelinen düğüm ise gezinti matrisinden çıkarılır. Önceki tüm adımlar, bu yeni düğüm için tekrarlanır. Bu yol çıkarma işlemi, veri kümesindeki tüm değişkenler aynı şekilde işlenene kadar devam eder. Tüm düğüm ziyaretleri tamamlandığında, tüm düğüm noktalarını ziyaret eden bir yol elde edilir. Elde edilen bu yol en az maliyet yol olmayabilir, ancak en yakın komşu yöntemi genellikle GSP' de kabul edilebilir düzeyde maliyetli yolu üretir. Bu çalışma kapsamında en yakın komşu yöntemi varsayılan haliyle kullanılmıştır. Şekil 3' te NN yöntemi için çalışma diyagramı verilmiştir.

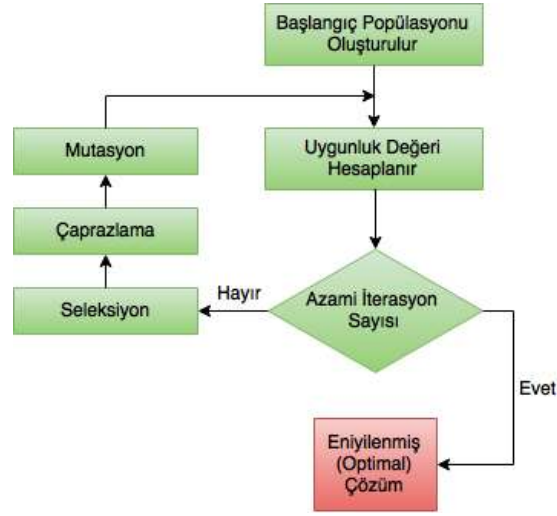


Şekil 3. En yakın komşu (NN) çalışma diyagramı

4.5. Genetik algoritma yöntemi (GA)

Genetik algoritmalar, doğadan esinlenerek oluşturulan ve hedef veri kümesi üzerinde bir arama ve en iyileme işlemi yürüterek en iyi çözüme yaklaştırma yapan bir yöntemdir. Arama işlemini çok boyutlu ve karmaşık uzayda yürütürken en iyi olanın hayatta kalması ilkesine göre bütünsel çözüme ulaşmaya çalışır. Genetik algoritma probleme tek bir çözümden farklı olarak bir çözümler kümesi üretir. Doğa esinli olarak çalıştığından seleksiyon, çaprazlama ve mutasyon adımları ile veri popülasyonunu daha da iyileştirmeye çalışır. Belirlenen azami iterasyon sayısına ulaşıldığında algoritma durdurulur. Yöntem uygunluk fonksiyonu üzerinden o anki durum için en iyi seçimi yapmaya çalışır. Geleneksel en iyileme yöntemlerinin iyi veya beklenen sonucu vermediği durumlarda etkili, verimli ve kullanışlı çözümler üretir. Şekil 4'de algoritmanın çalışma şeması gösterilmiştir. Gezgin satıcı probleminin çözümü için yaygın olarak kullanılır. Uygunluk değeri hesabında ise bu nesne düğümleri arasındaki uzaklık değerleri

temel alınarak hesaplama yapılmaktadır. Azami iterasyon için testler sonucunda bir üst sınır ampirik olarak belirlenmiştir.



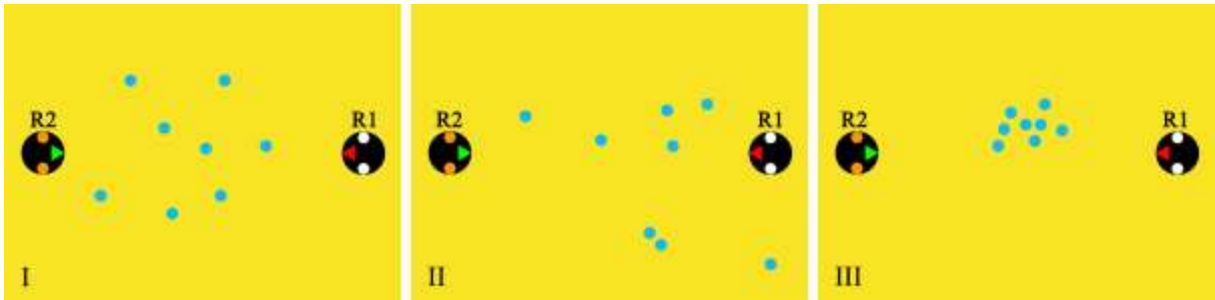
Şekil 4. Genetik Algoritma (GA) çalışma diyagramı

5. Bulgular ve Tartışma

Önerilen sistemin performans değerlerini görmek için 8, 16 ve 24 adet hedef içeren toplamda üç farklı sayıda hedef içeren konfigürasyon uzayı kullanılmıştır. Sistemde iki robot (R1 – Kırmızı, R2 – Yeşil) görev paylaşımını yapmaktadır. Robot pozisyonları ise robotlar karşılıklı olacak şekilde ayarlanmıştır. Hedeflerin dağılımı rastgele (R), bir tarafa yığılı (Y) ve toplu (T) olarak üç biçimde ayarlanmıştır. Toplamda 9 farklı konfigürasyon uzayı düzeninde deneyler gerçekleştirilmiştir.

Görev paylaşımında hedeflerin robotlara olan yakınlığı gözetilmiştir. Bu durumda yük dengelemenin göz ardı edildiği söylenebilir. YDS aktifleştirildiğinde ise robotların izledikleri yolların toplam mesafe değerlerinin birbirine yaklaştırılması sağlanmaktadır. Bazı çalışmalarda hedeflerin dengeli sayılarda robotlara dağıtılması yoluyla yük dengeleme sağlanmaya çalışılmaktadır. Ancak sadece hedef sayısına bakmak tek tarafa yığılma olması gibi durumlarda robotların izledikleri yol maliyetlerinin birbirinden oldukça farklılaşmasına yol açacağı bilinmektedir. Bu yüzden bu çalışma kapsamında yük dengeleme için hem hedef sayısı hem de yol maliyeti kriterleri göz önünde bulundurulmaktadır.

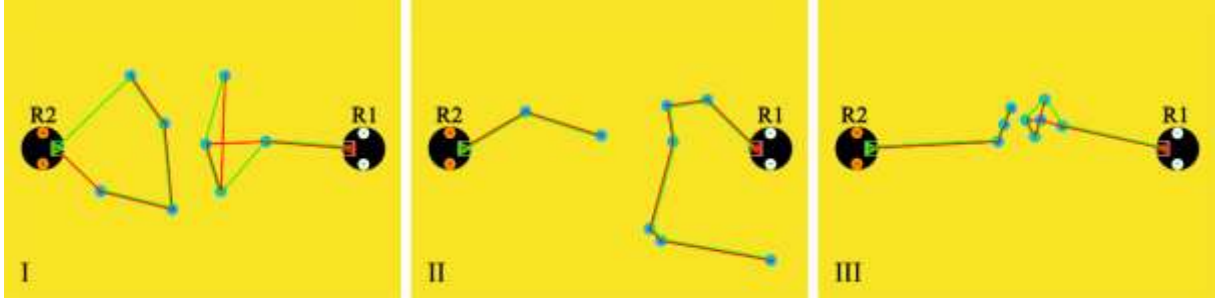
Deney ortamları 8 hedef içeren konfigürasyon için Şekil 5’te gösterildiği gibidir. Şekilde I numaralı kısımda rastgele dağılım, II numaralı kısımda sağa yığılı dağılım ve III numaralı kısımda ise toplu dağılım görülmektedir.



Şekil 5. Farklı konumlardaki 8 hedefin farklı dağılım konfigürasyonları

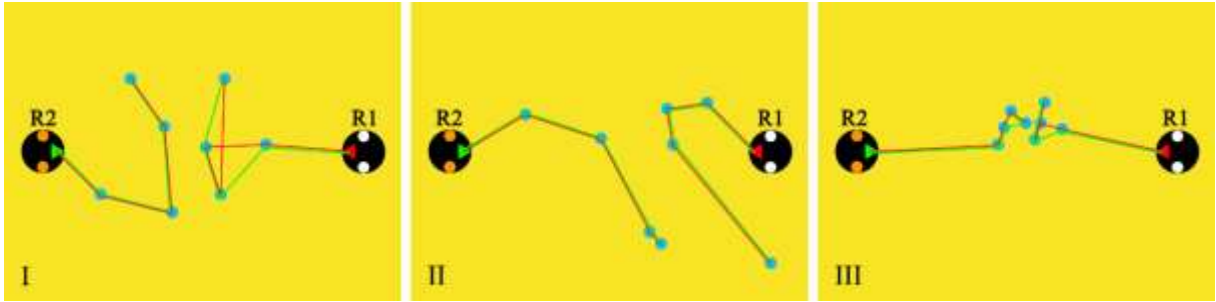
En yakın komşu ve genetik algoritma yöntemleri ile 8 hedef için elde edilen yol planları Şekil 6’da verilmiştir. Kırmızı ile gösterilen yol planı en yakın komşu yöntemi ile elde edilirken, mavi ile gösterilen yol planı genetik algoritma yöntemi ile elde edilmiştir. Elde edilen yol planlarına incelendiğinde genetik algoritmanın en yakın komşu ile benzer yol planları oluşturduğu bazı bölümlerde ise farklılaştığı gözlemlenmiştir. Bu farklılık yol maliyetlerinde de farklılaşmaya neden olmaktadır. Bu

durum yöntemlerin bir sonraki gidilecek hedefi değerlendirme süreçlerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, 8 hedef konfigürasyonlarında GA için iterasyon sayısı 30 olarak ayarlanmıştır.



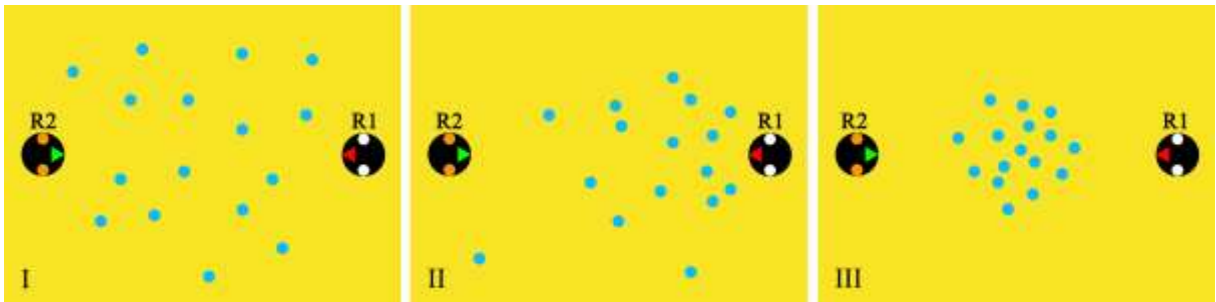
Şekil 6. NN (kırmızı) ve GA (mavi) yöntemleriyle 8 hedef için elde edilen yol planları

Şekil 7’de YDS açıkken oluşturulan yol planları görülmektedir. Görüldüğü üzere tüm dağılımlarda her bir robota eşit sayıda hedef atanmıştır. Bu atamadan sonra NN ve GA ile hedefler arası gezinti planı çıkarılmıştır. Sonraki aşamada yol planı uzunlukları arasında eşik uzunluk farkı kadar veya daha fazla fark olması durumunda algoritmanın ikinci kısmı çalıştırılmıştır. Bu dağılımlarda bu eşik değeri aşılmadığından yol planları verimli kabul edilmiştir.



Şekil 7. ‘8’ hedef için elde edilen yol planları (YDS açık)

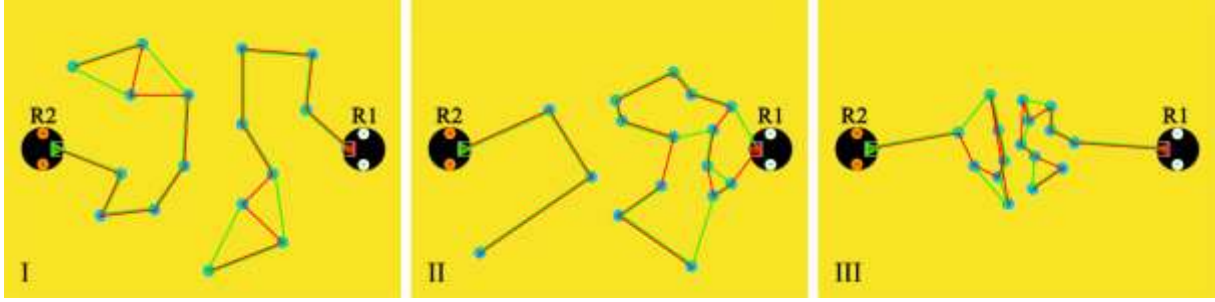
Deney ortamları 16 hedef içeren konfigürasyon için Şekil 8’de gösterildiği gibidir. Şekilde I numaralı kısımda rastgele dağılım, II numaralı kısımda sağa yığılı dağılım ve III numaralı kısımda ise toplu dağılım görülmektedir.



Şekil 8. Farklı konumlardaki 16 hedefin farklı dağılım konfigürasyonları

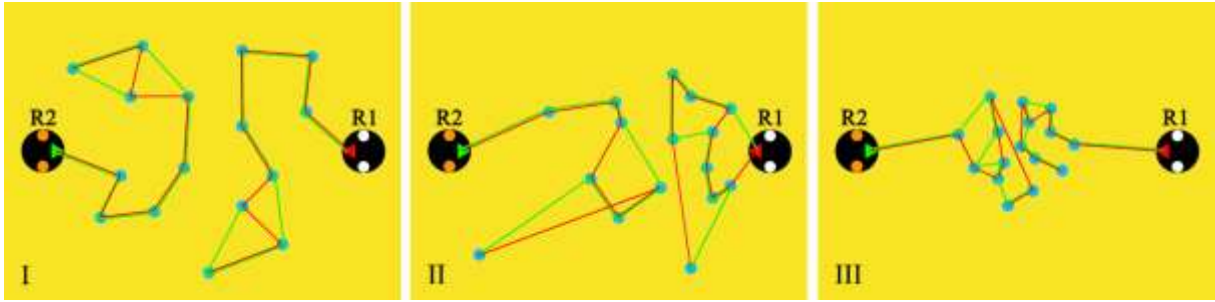
En yakın komşu ve genetik algoritma yöntemleri ile 16 hedef için elde edilen yol planları Şekil 9’da verilmiştir. Kırmızı ile gösterilen yol planı en yakın komşu yöntemi ile elde edilirken, mavi ile gösterilen yol planı genetik algoritma yöntemi ile elde edilmiştir. Yöntemler çoğu bölümde benzer yol örüntüsü çıkarmışlardır. (I) ve (III) numaralı dağılım incelendiğinde YDS kapalı olsa da eğer dağılım homojen ya da homojene yakın bir karakteristiğe sahipse, robotlara atanan hedef sayıları birbirine yakın çıkabilmektedir. Bu deneyde bir tarafa yığılım (II) ortamında R2 robotuna 3 hedef atanmışken R1 robotuna 13 hedef atanmıştır. Bu durum dengesiz sayıda görev atanması ve sistem için maliyetin daha

yüksek çıkması anlamına gelir. Diğer taraftan, 16 hedef konfigürasyonlarında GA için iterasyon sayısı 45 olarak ayarlanmıştır.



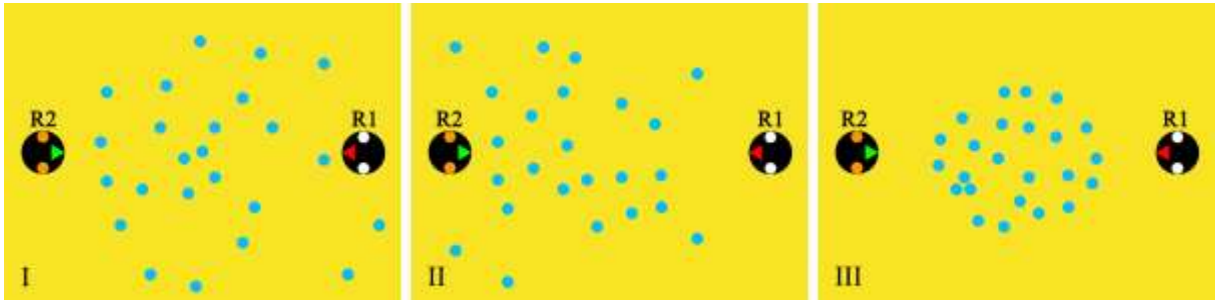
Şekil 9. NN (kırmızı) ve GA (mavi) yöntemleriyle 16 hedef için elde edilen yol planları

Şekil 10'da YDS aktifleştirildiğinde elde edilen düğümler arası gezinti planları verilmiştir. Dağılım (I)'de herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Dağılım (II)'de R2'ye 7 hedef atanmışken, R1'e 9 hedef atanmıştır. Bu durumun temel nedeni yığılımın R1 robotuna doğru olmasıdır. Yük dengeleme algoritması robota atanan hedeflerin gezinti maliyetleri arasındaki farkın eşik değerini geçmesi sebebiyle R2'ye uzak olan hedefi R1'e atamıştır. Yeni atamalar üzerinde NN ve GA yeniden çalıştırılmış ve yeni yol planları elde edilmiştir. Yol maliyetleri arası farkın eşik değeri altına inmesiyle algoritma sonlandırılmıştır.



Şekil 10. '16' hedef için elde edilen yol planları (YDS açık)

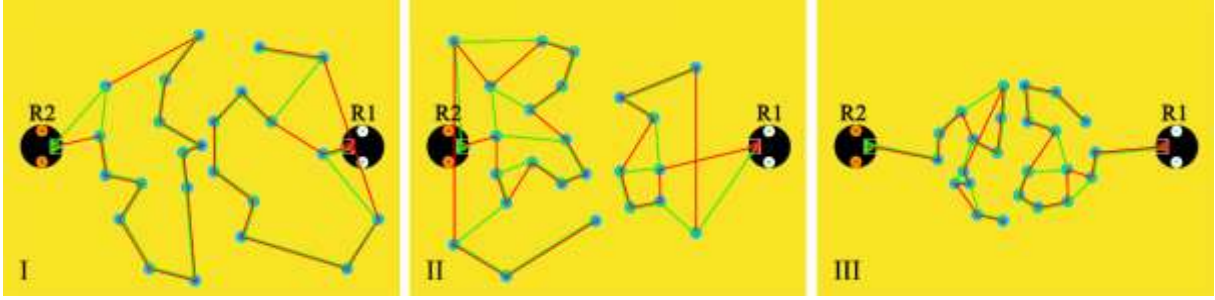
Deney ortamları 24 hedef içeren konfigürasyon için Şekil 11'de gösterildiği gibidir. Şekilde I numaralı kısımda rastgele dağılım, II numaralı kısımda sağa yığılı dağılım ve III numaralı kısımda ise toplu dağılım görülmektedir.



Şekil 11. Farklı konumlardaki 24 hedefin farklı dağılım konfigürasyonları

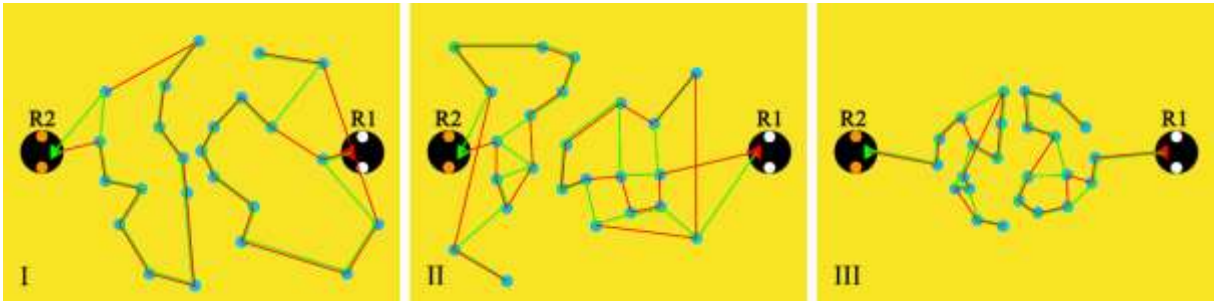
En yakın komşu ve genetik algoritma yöntemleri ile 24 hedef için elde edilen yol planları Şekil 12'te verilmiştir. Kırmızı ile gösterilen yol planı en yakın komşu yöntemi ile elde edilirken, mavi ile gösterilen yol planı genetik algoritma yöntemi ile elde edilmiştir. Yine benzer şekilde elde edilen yolların benzerlik oranı yüksek olmakla beraber farklılık gösterdiği bölümler de bulunmaktadır. GA iterasyon sayısı 24 hedef için 60 olarak ayarlanmıştır. Hedef sayısı arttıkça ihtiyaç duyulan asgari iterasyon sayısı da artmaktadır. İterasyon sayısının fazla artırılması GA yönteminde daha iyi sonuçlara ulaşılmasını sağlayabilir ancak algoritmik performans düşecektir. Dağılımın homojen

karakteristik gösterdiği (I) ve (III) numaralı deneylerde yine benzer ya da yakın sayıda hedeflerin R1 ve R2 robotlarına atandığı görülmektedir. Diğer taraftan sol tarafa yığılım olan (II) numaralı deneyde ise R1 robotuna 8 hedef atanmışken, R2 robotuna bu değerin iki katı olan 16 hedef atanmıştır. Bu durum robotlar arasında dengesiz bir yük dağılımı ortaya çıkmasına neden olmaktadır.



Şekil 12. NN (kırmızı) ve GA (mavi) yöntemleriyle 24 hedef için elde edilen yol planları

Şekil 13'te YDS algoritmasının çalıştırılmasıyla (I) numaralı dağılımda R1 robotuna atanan sadece bir hedefin atanması R2 robotuna yeniden yapılmıştır. (II) numaralı deneyde ise hedef sayısına ve maliyete göre dağılım yeniden gerçekleştirilmiştir. Robotlara daha dengeli bir hedef atanması gerçekleştirilmiştir. (III) numaralı deneyde ise hedeflerin hâlihazırda dengeli sayıda atanması ve yol maliyetleri arasındaki farkı eşik değeri altında olması nedeniyle herhangi bir değişiklik uygulanmamıştır.



Şekil 13. '24' hedef için elde edilen yol planları (YDS açık)

Yapılan deneylerde yük dengeleme ile hedef sayısı ve hedeflerin robotlara olan yakınlık durumları göz önüne alınarak hedef görevlerin robotlara paylaşılması elde edilen yolların çakışmamasını da sağlamaktadır. Bu durum ise robotların birbirini bekleme, rahatsız etme gibi olumsuz durumları en aza indirmektedir.

Tablo 3'de R1 robotu,

Tablo 4'te ise R2 robotu için NN ve GA yöntemleriyle YDS kapalı iken elde edilen yol maliyetleri tüm hedef sayıları ve dağılım konfigürasyonlarında verilmiştir. Tablo verileri robotların bireysel iş yüklerini görmek açısından temel veriler sağlamaktadır. GA yöntemi genellikle birkaç konfigürasyon haricinde NN yönteminden daha az maliyetle yolları oluşturmuştur. Diğer taraftan NN ve GA yönteminin aynı maliyetle oluşturduğu yol planları da bulunmaktadır. Hedef sayısı arttıkça genellikle yol maliyetleri her iki yöntemde de artmaktadır. Hedeflerin dağılımlarına göre ise rastgele dağılımda maliyetin daha yüksek olduğu toplu durumlarda ise maliyetin daha düşük olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 3. R1 için deneylerde elde edilen yol maliyetleri (px) – YDS kapalı

Deney Adı	Dağılımlar		
	R	Y	T

	NN	GA	NN	GA	NN	GA
8 Hedef	624	593	734	734	401	395
16 Hedef	998	1027	1129	1092	635	602
24 Hedef	1428	1342	1098	985	837	842

Tablo 4. R2 için deneylerde elde edilen yol maliyetleri (px) – YDS kapalı

Deney Adı	Dağılımlar					
	R		Y		T	
	NN	GA	NN	GA	NN	GA
8 Hedef	565	588	305	305	362	349
16 Hedef	961	986	622	622	701	621
24 Hedef	1349	1318	1820	1746	878	866

Tablo 5’de R1 robotu, Tablo 6’da ise R2 robotu için NN ve GA yöntemleriyle YDS açık iken elde edilen yol maliyetleri tüm hedef sayı ve dağılım düzenlerinde verilmiştir. Benzer şekilde yük dengeleme aktif durumdayken de GA yöntemi NN yöntemine göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Yol mesafeleri arasındaki fark, YDS ile daha da azaltılmıştır. Kalın metin ile verilen sonuçlar yük dengeleme kapalı durumda iken elde edilen sonuçlara göre daha iyi sonuçlar elde edildiği anlamına gelmektedir. YDS’ nin birkaç durum haricinde görev paylaşımı için genellikle daha iyi sonuçlar verdiği söylenebilir.

Tablo 5. R1 için deneylerde elde edilen yol maliyetleri (px) – YDS açık

Deney Adı	Dağılımlar					
	R		Y		T	
	NN	GA	NN	GA	NN	GA
8 Hedef	624	593	613	613	361	352
16 Hedef	998	1027	882	823	562	529
24 Hedef	1436	1302	1495	1276	843	856

Tablo 6. R2 için deneylerde elde edilen yol maliyetleri (px) – YDS açık

Deney Adı	Dağılımlar					
	R		Y		T	
	NN	GA	NN	GA	NN	GA
8 Hedef	565	565	546	546	352	344
16 Hedef	961	986	1041	982	672	588
24 Hedef	1268	1218	1369	1209	798	781

Tablo 7’de her bir konfigürasyonda oluşan toplam iş yükü (maliyet) gösterilmektedir. Toplam iş yükleri incelendiğinde GA yönteminin çoğu durumda NN yönteminden daha iyi sonuçlar verdiği anlaşılmaktadır. Toplam maliyetlerde NN yöntemi GA ile eşitlik gösterdiği durumlar da mevcuttur. GA yöntemi NN yöntemi ile karşılaştırıldığında yol maliyetlerinde %0 ile %13,24 arasında değişen oranlarda iyileştirmeler sağlamıştır. Diğer taraftan yük dengelemenin toplam yol maliyeti üzerindeki etkisi incelendiğinde, dağılımın bir tarafa yığılı (Y) olduğu 8 ve 16 hedef deneyleri hariç diğer tüm durumlarda iyileştirmeler sağladığı gözlemlenmiştir. Toplam yol maliyetinde iyileştirme sağlanamayan bu iki durumda, arka planda robotlara benzer maliyetlerde iş yükü verilmiş ve kayda değer iyileştirmeler sağlanmıştır. Bu sonuçlar hedef sayısının arttıkça yük dengelemenin daha iyi sonuçlar verebileceğini ortaya koymaktadır. Diğer taraftan robotlara benzer oranlarda iş yüklerinin verilmesi ile zaman ve enerji hususlarında daha verimli bir çalışma altyapısı sağlanmıştır. Koyu renkli değerler Genetik algoritmanın her bir hedef sayı ve dağılımda YDS açık veya kapalıyken üstün olduğu durumları belirtmektedir.

Tablo 7. Robotların her bir konfigürasyondaki toplam iş yükleri (toplam maliyet)

Deney Adı	Dağılımlar					
-----------	------------	--	--	--	--	--

	R		Y		T	
	NN	GA	NN	GA	NN	GA
8 Hedef YDK	1189	1181	1039	1039	732	726
8 Hedef YDA	1189	1158	1159	1159	713	696
16 Hedef YDK	1959	2013	1751	1714	1336	1223
16 Hedef YDA	1959	2013	1923	1805	1234	1117
24 Hedef YDK	2777	2660	2918	2731	1715	1708
24 Hedef YDA	2704	2520	2864	2485	1638	1637

Tablo 8’de yöntemler tarafından oluşturulan yol planı elde etme süre ortalamaları verilmektedir. NN yöntemi tüm konfigürasyonlarda yüksek hızda çalışmıştır. Hedef sayısının az olduğu durumlarda performans farkı 5-6 kat arasında gerçekleşirken, hedef sayısının artmasıyla bu fark 8 kata kadar çıkmaktadır. NN yönteminin daha hızlı olmasının temel nedeni; yöntemin sadece bağlılık matrisi ve mesafe matrisi verilerini kullanarak yol planını oluşturmasındandır. GA yöntemi ise iterasyon sayısına bağlı olarak her bir adımda ulaştığı çözümün en iyi çözüm olup olmadığını kontrol ederek ilerlemektedir. GA yöntemi bu kontrol işlemi için uygunluk fonksiyonu ile çözüm maliyetleri mevcut çözüm ve yeni elde edilen çözüm arasında karşılaştırma yapar. Bu durum ise yöntemin daha çok hedef içeren durumlarda oldukça yavaşlamasına, hatta iterasyon sayısının yetersiz kalması durumunda, elverişsiz çözümlerin ortaya çıkmasına neden olacaktır. YD sistemi ek olarak sisteme sadece ortalama %2,94 performans kaybı yaşatmıştır.

Tablo 8. Ortalama yol planı elde etme süreleri

Deney Adı	Dağılımlar					
	R		Y		T	
	NN	GA	NN	GA	NN	GA
8 Hedef	0,332s	1,511s	0,314s	1,554s	0,288s	1,442s
16 Hedef	0,345s	1,963s	0,330s	1,955s	0,308s	1,828s
24 Hedef	0,371s	2,588s	0,349s	2,706s	0,327s	2,579s

Görevlerin dağıtılmasında hedef sayısının yanında bu hedefler arası oluşan toplam mesafe ve her bir hedefin robotlara olan mesafe değerleri de yük dengeleme için ölçüt olarak alınmaktadır. Dolayısıyla hem hedef sayısı hem de toplam maliyet bakımından optimum nokta yakalanmaya çalışılmaktadır. YDS’ nin deneylerin çoğunda iyileştirmeler sağladığı ve robotlara dengeli bir görev paylaşımı yaptığı görülmektedir. Yük dengeleme algoritmasında yapılacak iyileştirmeler, farklı GSP yaklaşımları ve sezgisel yaklaşımlar ile toplam performansta daha fazla iyileştirmeler yapılabileceği öngörülmektedir.

6. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada rastgele, bir tarafa yığılı ve toplu dağılım gösteren farklı sayılardaki hedefler üzerinde robotlara görev paylaşımı, dengeli yük dağıtımı, yol planı çıkarılması ve çoklu GSP problemine yönelik yöntemler irdelenmiş ve gerekli tasarımlar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın ana odak noktası olan YDS ile hedeflerin hem sayı hem de yol maliyeti bakımından verimli bir şekilde robotlara ataması yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar YDS’nin çok farklı senaryolarda varsayılan yol planı sonuçlarını iyileştirdiği gözlemlenmiştir. YDS çoklu hedefler ve birden fazla robot üzerinde görev paylaşımı sağlaması açısından verimli sonuçlar üretmiştir. Deneylerden elde edilen diğer gözlemlere göre maliyet açısından GA daha başarılı performans sergilemiştir. Hız konusunda ise NN yöntemi GA yöntemine göre çok daha iyi bir performans göstermiştir. Bu durumun temel nedeni GA yönteminin iterasyon sayısına bağlı olarak elde ettiği çözümleri her adımda daha da iyileştirmeye çalışmasından kaynaklanmaktadır. Her iki yöntem de kullanım alanlarına ve ihtiyaçlara göre avantaj ve dezavantajlar gösterecektir. Toplamda 9 farklı deney 3 farklı hedef sayısında ve 3 farklı dağılımda gerçekleştirilmiştir.

Yürütülen deneylerin her biri üç kere aynı konfigürasyonda tekrar edilmiştir. Bu tekrarlar ışık yoğunluğunun fazla değişken olduğu durumlarda renk maskelerinin hatalı tespit yaptığı gözlemlenmiştir. Bu duruma çözüm olarak ise uyarlanabilir maske tasarımı tasarlanması veya derin öğrenme gibi makine öğrenmesi içeren yöntemlerin kullanılması önerilmektedir. Çalışma kapsamında temel amaçlar olan hedeflerin birden fazla robota dağıtılarak yol planlarının oluşturulması görevleri

başarı ile yerine getirilmiştir. Yürütülen deneylerde ışık etkisi ve robotla bağlantı kesilmesi olumsuz durumları göz önüne alındığında gerçekleştirilen toplam 27 deneyden (tekrarlar dahil) 24'ü başarı ile tamamlanmıştır. Bu olumsuz durumlar hesaba katıldığında başarı %85,18 olmuştur. Robotla bağlantı kesilmesi iki kez yaşanmıştır. Bu kesintiler göz önüne alınmadığında ise başarı %96,29 civarında olmuştur. Diğer taraftan önerilen YDS deneylerin çoğunda başarılı sonuçlar üretmiş ve yol planlama yöntemleri arasında ise en iyi sonuçlar GA yöntemi ile elde edilirken en hızlı sonuçlar ise NN yöntemi ile elde edilmiştir. Yük dengeleme sistemi, deneysel analizler ve çalışma ortamı parametreleri detaylı olarak incelenmiştir. Gelecek çalışmada, yük dengeleme yönteminin daha da iyileştirilerek, robotların sayısının artırılması ve özgün bir yol planlama yöntemi geliştirilmesi planlanmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK116E568 numaralı proje kapsamında ortaya çıkarılmıştır. Çalışma kapsamında İnönü Üniversitesi Robotik ve Otonom Sistemler Ekibi (ROSE) tarafından verilen teknik ve çalışma ortamı destekleri için teşekkürü bir borç biliriz.

Kaynaklar

- [1] Siciliano B., Khatib O. 2008. Handbook of Robotics. 1st ed. Springer-Verlag, Berlin.
- [2] Fukuda T., Nakagawa S., Kawauchi Y., Buss M. 1989. Structure decision method for self-organizing robots based on cell structures. CEBOT, International Conference on Robotics and Automation Proceedings, C.2: 695-700.
- [3] Premvuti S., Yuta S. 1990. Consideration on the cooperation of multiple autonomous mobile robots. IEEE International Workshop on Intelligent Robots and Systems, Towards a New Frontier of Applications, C.1: 59-63.
- [4] Asama H., Matsumoto A., Ishida Y. 1989. Design of an Autonomous and Distributed Robot System: Actress. IEEE/RSJ International Workshop on Intelligent Robots and Systems '89. The Autonomous Mobile Robots and Its Applications. IROS '89. Proceedings, 283-90.
- [5] Asama H., Habib M. K., Endo I., Ozaki K., Matsumoto A., Ishida Y. 1991. Functional distribution among multiple mobile robots in an autonomous and decentralized robot system. IEEE International Conference on Robotics and Automation Proceedings, C.3: 1921-26.
- [6] Asama H., Ozaki K., Ishida Y., Yokota K., Matsumoto A., Kaetsu H., Endo I. 1994. Collaborative team organization using communication in a decentralized robotic system. Proceedings of the IEEE/RSJ/GI International Conference on Intelligent Robots and Systems '94., IROS '94, C.2. (2): 816-23.
- [7] Kanayama Y., Kimura Y., Miyazaki F., Noguchi T. 1991. A stable tracking control method for a non-holonomic mobile robot. Proceedings IROS '91: IEEE/RSJ International Workshop on Intelligent Robots and Systems '91, Osaka, Japan, 3: 1236-1241.
- [8] Li C.S., Mamat R., Braunl T. 2009. Market-based approach for multi-team robot cooperation. 2009 4th International Conference on Autonomous Robots and Agents, 62-67.
- [9] Chaomin L., Yang S. X., Yuan X. 2002. Real-time area-covering operations with obstacle avoidance for cleaning robots. IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems, C.3. (3): 2359-64.
- [10] Ok K., Ansari S., Gallagher B., Sica W., Dellaert F., Stilman M. 2013. Path planning with uncertainty: Voronoi Uncertainty Fields. IEEE International Conference on Robotics and Automation (ICRA), 4596-4601.
- [11] Çayırpunar Ö. 2009. Çoklu Robot Sistemlerinde Robotlar Arası Haberleşme ve İşbirliği Kullanılarak Arama Verimliliğinin Artırılması. ETÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.
- [12] Tiemin H., Yang S.X. 2002. Real-time torque control of nonholonomic mobile robots with obstacle avoidance. Proceedings of the IEEE International Symposium on Intelligent Control, 81-86.
- [13] Xiaochuan W., Yang S.X. 2003. A neuro-fuzzy approach to obstacle avoidance of a nonholonomic mobile robot. Proceedings 2003 IEEE/ASME International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics (AIM 2003), C1. (1):29-34.

- [14] Burgard W., Stachniss C., Grisetti G., Steder B., Kümmerle R., Dornhege C., Ruhnke M., Kleiner A., Tardós J.D. 2009. A Comparison of SLAM Algorithms Based on a Graph of Relations. In Proc. of the IEEE/RSJ Int. Conf. on Intelligent Robots and Systems (IROS), St. Louis, MO, USA.
- [15] Rubenstein M., Ahler C., Nagpal R. 2012. Kilobot: A low cost scalable robot system for collective behaviors. IEEE International Conference on Robotics and Automation, Saint Paul, MN, 3293-3298.
- [16] Anonim 2018. Robotics in Manufacturing and the Life Sciences - Fraunhofer IFF". 2018. Fraunhofer Institute for Factory Operation and Automation IFF. 2018. <https://www.iff.fraunhofer.de/en/business-units/robotic-systems/research/robotics-manufacturing-life-sciences.html>.
- [17] Dönmez E., Kocamaz A.F., Dirik M. 2017. Visual based path planning with adaptive artificial potential field. 25th Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU), Antalya, 1-4.
- [18] Dirik M., Kocamaz, A.F. 2015. Tepe Kamera sistemi ile Statik Ortamlarda Yapay Potansiyel Alan Algoritması ile Gezgin Robot Rota Planlaması. 23th Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU), 124-127.
- [19] Dirik M., Kocamaz A.F., Dönmez E. 2016. Vision-based decision tree controller design method sensorless application by using angle knowledge. 24th Signal Processing and Communication Application Conference (SIU), 1849-52.
- [20] Kocamaz A.F., Dirik M., Dönmez E. 2016. Head Camera-Based Nearest Neighborhood Relations Algorithm Optimization and the Application of Collecting the Ping-Pong Ball. International Conference on Natural Science and Engineering (ICNASE'16), 67-72.
- [21] Dönmez E., Kocamaz A.F., Dirik M. 2017. A Vision-Based Real-Time Mobile Robot Controller Design Based on Gaussian Function for Indoor Environment. Arabian Journal for Science and Engineering, 1-16.
- [22] Dönmez E., Kocamaz A.F. 2018. Multi Target Task Distribution and Path Planning for Multi-Agents. 2018 International Conference on Artificial Intelligence and Data Processing (IDAP), Malatya, Turkey, 1-7.

Araştırma Makalesi / Research Article

Perlit ve Pomzadan Üretilen Filtrelerin İş Partikülleri Üzerine Etkisinin Deneysel Araştırılması

Hüseyin TURHAN*, Erkan YÜKSEL

*Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 23000, Elazığ, Türkiye
(ORCID:0000-0003-1157-9444) (ORCID:0000-0003-1157-9444)*

Öz

Bu çalışmanın amacı pomza ile perlit karışımı kullanılarak oluşturulan filtreleme ile oluşturulan konvertörlerin emisyon değerleri üzerindeki etkisini incelemektir. Perlit ve pomza malzemeleri ayrı ayrı temin edilerek birbirlerine yüzde oranlarıyla karışımının sağlanarak filtreleme özelliklerinin tespiti hususunda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmanın amacı iş sağlığı ve güvenliği yönünden ve benzer tehlikeler açısından egzoz çıkış kısmından çevreye yayılan zararlı gazların insan sağlığı ve çevreye etkileri açısından zararlarının minimum seviyeye indirilmesi ve insanlar sağlığı üzerindeki etkilerinin azaltılması amaçlanmaktadır. Araştırma sonucunda duman koyuluk (islilik) oranının yük miktarıyla doğru orantılı bir şekilde arttığı, dizel partikül filtrelerinde geliştirilmiş perlite oranla, pomza taşı kullanımının duman koyuluk (islilik) oranını daha fazla azalttığı ve sıcaklık değerleriyle doğru orantılı olarak filtreleme özelliğinin arttığı tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Perlit, Pomza, Filtre Konvertör, İslilik Oranı, Çevre, İş Sağlığı.

Experimental Investigation of the Effect of Filters Produced from Perlite and Pumice on Soot Particles

Abstract

The aim of this study is to investigate the effect of the filters generated by filtration using pumice and perlite mixture on the emission values. The aim of this study is to determine the filtering properties of perlite and pumice materials by supplying them with each other in percentages. The aim is to reduce the effects on people's health. As a result of the research, it was determined that the smoke darkness ratio increased in proportion to the amount of load and that the use of pumice stone decreased the rate of smoke darkness more than the expanded perlite in diesel particle filters and the filtering property increased in direct proportion to the temperature values.

Keywords: Perlite, Pumice, Filter Converter, Activity Ratio, Environment, Occupational Health.

1. Giriş

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte ülkemizde ve dünyada her yıl trafiğe çıkan motorlu taşıtların sayısı artış göstermektedir. Trafiğe çıkan motorlu taşıt sayısının artması doğaya salınan zararlı gazların miktarının ve hava kirliliği gibi çevre sorunlarının da artmasını beraberinde getirmektedir. Motorlu taşıtların neden olduğu çevre kirliliğinin en önemli sebebinin egzoz emisyonları oluşturmaktadır. İçten yanmalı motorlarda yakıtın yanması sonucunda açığa çıkan zararlı gazların ve partiküllerin egzozdan atılarak atmosfere karışması hava kirliliğine ve çevresel sorunlara neden olmakta ve insan sağlığına zarar vermektedir (Ayhan, 2009).

İçten yanmalı motorlarda kullanılan hidrokarbon içerikli yakıtların yanması sonucunda azot oksit (NO_x) yanmamış hidrokarbon (HC), karbonmonoksit (CO) ve partikül maddeler (PM) açığa çıkmaktadır. Hidrokarbon içerikli yakıtlar ideal koşullarda yandıkları durumlarda zararlı gaz çıkışı ve partikül madde oluşumu gerçekleşmemektedir. İçten yanmalı motorlarda ideal şartlarda yanma

*Sorumlu yazar: hturhan@firat.edu.tr

Geliş Tarihi: 16.10.2018, Kabul Tarihi: 29.03.2019

gerçekleşemediğinden dolayı zararlı gaz çıkışı ve partikül oluşumunun gerçekleşmesi kaçınılmaz bir durumdur. Zengin karışımlarla yanmanın meydana geldiği benzinli motorlarda hidrokarbon ve karbonmonoksit oluşumu, benzinli motorlar kadar zengin olmayan karışımlarla meydana gelen dizel motorlarda ise partikül madde ve azot oksit oluşumu daha fazla gerçekleşmektedir (Soruşbay, 2015).

Son yıllarda ülkemizde ve dünyada benzin fiyatlarının artması, dizel araçların yüksek tork değerine sahip olmaları, düşük yakıt tüketimi gibi etkenler tüketiciyi dizel araç tercihine yönlendirmiştir. İçten yanmalı dizel motorlarda yakıtın yanması sonucunda karbonmonoksit (CO), kükürlü bileşikler, azotoksit türleri (NO_x), hidrokarbon (HC), aldehitler ve partikül madde açığa çıkmaktadır (Keskin ve Sağıroğlu, 2010).

Yanma olayı sırasında yeterli miktarda hava ile reaksiyona giremeyen karbon (C), karbonmonoksit oluşumuna neden olmaktadır. Fakir karışımlar ile çalışan dizel motorlarda karbonmonoksit oluşumu düzeyi düşüktür. İçten yanmalı motorlarda yanma olayı sonucunda yanma odası sıcaklığının 1800 °K'in üzerine çıkması nedeniyle havanın birleşiminde bulunan azot ve oksijenin kimyasal reaksiyona girmesi sonucunda azot oksitler (NO_x) oluşmaktadır. İçten yanmalı motorlarda yakıtın bir kısmının yanmaması ya da yakıtın buharlaşması sonucunda hidrokarbon (HC) oluşumu meydana gelir. Yine hidrokarbon içerikli yakıtlardaki hidrokarbonların eksik yanmaları aldehit oluşumuna neden olmaktadır. Yanma olayı sonucunda açığa çıkan yanmayan yakıt, yağ, nitrat, sülfat, is ve metaller partikül maddeleri oluşturmaktadır (Keskin ve Sağıroğlu, 2009).

Bu çalışmanın amacı perlit ve pomzadan üretilen filtrelerin gerek özel sektör açısından gerekse kullanıcıları açısından hem ekonomik hem de daha dayanıklı ve uzun ömürlü dizel partikül filtresi üretmektir. Perlit ve pomza taşının hafif olması, kullanışlılığı, sıcaklığa dayanıklılığı, malzeme temininin kolay olması ve ekonomik açıdan uygun olması dizel partikül filtrelerinde kullanılabilirliği açısından oldukça önemli avantajlar sağlamaktadır. Son yıllarda artan motorlu araç ve taşıt sayısına bağlı olarak egzozlardan çıkan zararlı gazlardan dolayı ciddi şekilde çevreyi kirletmekte ve zarar vermektedir. Çevreyi abluka altına alan zararlı gazlar, gerek insan sağlığı açısından gerekse iş güvenliği açısından ciddi şekilde sorunlar teşkil etmektedir.

Bu çalışmanın sonucunda bu zararlı gazların genişletilmiş belirli boyutlardaki perlit ve belirli işlemlerden geçen pomza taşlarının kalıp halinde egzozlara yerleştirilmesi, egzozlardan çıkan zararlı gazları minimum seviye indirmek ve iş güvenliği açısından solunan gaz ve duman yönünden oluşabilecek meslek hastalıklarını alt limitlere çekmesi açısından önem arz ettiği düşünülmektedir. Bu çalışma çevreyi koruma çalışmaları ile iş sağlığı ve güvenliği açısından belirli ölçüde yapılan çalışmalara katkı sağlayacağı öngörülmektedir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Amaç

Çalışmanın asıl amacı perlit ve pomzadan üretilen filtrelerin gerek özel sektör açısından gerekse kullanıcılar açısından hem ekonomik hem de dayanıklılık ve uzun ömürlülük açısından değerlendirilmesidir. Perlit ve pomza taşının özelliği gereği hafif, kullanışlı, sıcaklığa dayanıklı, rezervinin kolay bulunabilirliği ve ekonomik açıdan birçok konuda avantaj sağlaması perlit ve pomzanın marka dizel partikül filtrelerinde kullanılabilirliğini arttıracığı düşünülmektedir. Ülkemizde son yıllarda artan motorlu araç ve taşıt sayısına bağlı olarak araç egzozlarından dışarı atılan zararlı emisyon gazları ciddi şekilde çevreyi kirletmekte ve zarar vermektedir. Egzoz emisyon gazları hem insan sağlığı açısından hem de iş güvenliği açısından ciddi problemler açığa çıkarmaktadır.

Bu çalışma ile açığa çıkan bu zararlı gazların 2005 model Ford Focus marka aracın konvertörü içerisin genişletilmiş belirli boyutlardaki perlit ve belirli işlemlerden geçen pomza taşlarının kalıp haline getirilerek egzozlara yerleştirilmesi ile egzozlardan çıkan zararlı gazları minimum seviye indirilmesi amaçlanırken, iş güvenliği açısından da solunan gaz ve dumanın oluşturduğu meslek hastalıklarını önlemek de araştırmanın bir diğer amacını oluşturmaktadır. Bu çalışmanın günümüzde çevrenin korunması ve iş güvenliği açısından belirli ölçüde yapılan çalışmalara katkı sağlayacağı öngörülmektedir.

2.1.1. Pomza

Farklı boyutlarda ve derinliklerde birçok gözeneğe sahip olan pomza, hafif, yüksek izolasyon ve filtreleme özelliğine sahip bir kayadır (Tablo 1, Şekil 1). Araştırma kapsamında kullanılan pomza özel bir firmadan satın alma yoluyla temin edilmiştir. Geçirgenliğini sağlayıcı işlemler uygulanan pomza taşları filtre içerisine yerleştirilmiştir.

Tablo 1. Pomzanın bileşenleri (%) [5]

SiO ₂	60-70
AlO ₃	13-15
Fe ₂ O ₃	1-4
CaO	1-2
MgO	1-2
Na ₂ O	2-5
K ₂ O	3-4
TiO ₂	0-0,1
SO ₃	0-0,1
Cl	0-0,1



Şekil 1. Pomza taşı

2.1.2 Perlit

Doğal yollarla meydana gelen silis içerikli volkanik kayalara perlit adı verilmektedir. Perlit ısı verildiğinde genleşme özelliğine sahiptir. Genleşmiş perlit hafif ve gözenekli bir yapıya sahiptir. 6,6 milyar tonluk dünya perlit rezervinin 4,5 milyar tonuna ülkemiz sahiptir. Perlitin farklı renk ve yapıda bulunan türleri bulunmaktadır. Açık griden siyaha kadar farklı renkleri bulunan ham perlit, genleştiğinde beyaz renge dönüşür. Perlitin kararlılığını yapısında bulunan %2-6 oranındaki su sağlamaktadır. Perlit temini Adana Afm Trade firmasından temin edilmiştir.

Ham perlit ile genleşmiş perlit arasında fiziksel olarak bazı farklılıklar bulunmaktadır. Genleşmiş perlit sahip olduğu hafif yapısı, yüksek sıcaklığa ve ateşe olan dayanıklılığı ve emici özelliğinden dolayı sanayide çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Tablo 2). Genleşmiş perlit öğütülerek filtre yapımlarında kullanılmaktadır (Şekil 2) [6].



Şekil 2. Genleştirilmiş Perlit

Tablo 2. Düşük sıcaklıkta genişletilmiş perlitin kimyasal bileşenleri (%) [7]

SiO ₂	71-75	SO ₃	0-0,2
AlO ₃	12,5-18	FeO	0-0,1
NaO	2,9-4	Cr	0-0,1
K ₂ O	0,5-5	Ba	0-0,05
CaO	0,5-2	PbO	0-0,03
Fe ₂ O ₃	0,1-1,5	NiO	Eser
M ₂ O	0,02-0,5	Cu	Eser
TiO ₂	0,03-0,2	Be	Eser
H ₂ O	2-5	Serbest Silis	0-0,2
MnO ₂	0-0,1	Toplam Klorürler	0-0,2

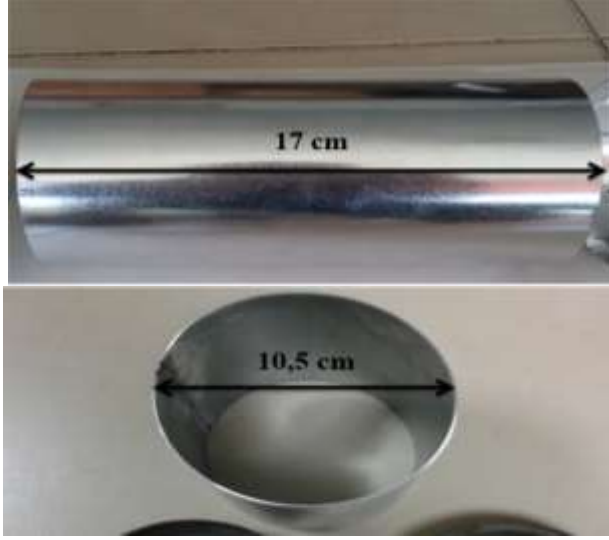
2.2. Yöntem

Katalitik konvertör yapımında kullanılmak üzere sac levhalar kullanılmıştır. Plaka halindeki sac levhalar MVD marka hidrolik giyotin kullanılarak istenilen ebatlarda kesilmiştir (Şekil 3). Dizel partikül filtre montaj ve kaynaklı birleştirmeleri Adana Akdeniz Egzozda yapılmış olup fabrikadaki mevcut makineler kullanılmıştır.



Şekil 3. MVD marka hidrolik giyotin makas

Uygun ebatlarda kesimi tamamlanan 12 mm kalınlığındaki sac levhalar konvertör dış kılıfı, konvertör iç kılıfı, ızgara ve kapakların yapımında kullanılmıştır. Öncelikle filtre malzemesinin içerisine konulacağı 17 cm uzunluk ve 10,5 cm çapındaki konvertör iç kılıfından 1 adet hazırlanmıştır (Şekil 4). Konvertör iç kılıfının üstü 15,96 cm uzunluk ve 11,25 cm çaplı konvertör dış kılıfı ile sarılmıştır (Şekil 5). Konvertör iç kılıfının bir ucu 3mm delikli ve 11 cm çaplı ızgara ile bir ucu kaynak ile birleştirilmiştir (Şekil 6). Konvertörün 3 mm delikli ızgara ile kapatılan ucu, konvertör kılıfı yapımında kullanılan sac kullanılarak imal edilen kapak kapatılarak kaynak ile birleştirilmiştir (Şekil 7). Bir ucuna ızgara ve kapak montajı yapılan konvertörün içerisine pomza ilave edilerek diğer uçlarına da 3 mm delikli ızgara montajı gerçekleştirilmiştir (Şekil 8). Yapımı tamamlanan konvertörler siyah renge boyanarak sistem montajına uygun hale getirilmiştir (Şekil 9). Perlit, pomza ve perlit-pomza karışımı kullanılarak hazırlanan konvertörlerin emisyon değerleri üzerine olan etkilerini ölçmek amacıyla dizel motor ünitesine montajı yapılmıştır (Şekil 10).



Şekil 4. Konvertör iç kılıfı ebatları



Şekil 5. Konvertör dış kılıfı



Şekil 6. Delikli ızgara



Şekil 7. Konvertör uç kapağı



Şekil 8. Filtre malzemesi doldurulan konvertörün iki ucunun kapakla kapatılması



Şekil 9. Boyama işlemi sonrasında elde edilen konvertörler



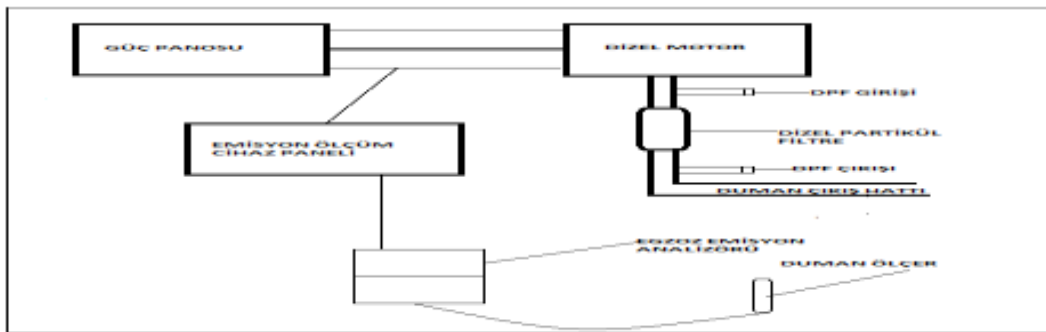
Şekil 10. Hazırlanan konvertörlerin dizel motor ünitesine bağlanması

2.2.1. Dizel Motor Deney Seti

Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Otomotiv Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında bulunan 2 silindirli ve V tipi dizel motora sahip jeneratör, 230/400 V alternatör ve çalıştırma ve kontrol ekipmanları kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan Aksa APD 12EM marka jeneratöre ait teknik veriler Tablo 3’de verilmiştir. Gaz emisyon değerlerinin ölçülmesi amacıyla Çukurova Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği’nde bulunan MRU Air Fair Optrans 1600 marka garaj tipi analiz cihazı kullanılmıştır. Araştırmada emisyon ölçümüne başlanmadan önce yapılan her bir test için ilgili konvertör kullanılarak motor kararlı hale gelinceye kadar bir süre çalıştırılmıştır. Motor kararlı çalışma şartlarına ulaştığında her bir konvertör ile 3000 dev/dk sabit hızda 1 kW, 2kW ve 3kW güç çıkışlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Çalışma esnasında ortamın nem ve sıcaklık değerleri dijital cihazlar ile ölçülüp kontrol altına alınmıştır (Şekil 11).

Tablo 3. Deney motorunun teknik özellikleri

Teknik Özellikleri	Değerleri
Marka ve Model	APD-12EM
Soğutma Sistemi	Su soğutmalı
Silindir sayısı	2 Silindirli, V Tipi
Püskürtme sistemi	Direkt
Sıkıştırma oranı	18:1



Şekil 11. Deney düzeneği

2.2.1. Dizel Motor Deney Seti

Egzoz emisyon ölçümlerinde ve duman koyuluğunu (islilik) ölçmek amacıyla MRU Air Fair Optrans 1600 marka gaz ölçüm cihazı kullanılmış olup cihaz hassasiyeti ile ilgili bilgiler Tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 4. MRU Air Fair Optrans 1600 gaz analiz cihazına ait teknik değerler

Emisyon Gazı	Ölçüm Aralığı	Hassasiyet
CO	%0-10	%0,01 hacim
CO ₂	%0-20	%0,1 hacim
HC	0-20000 ppm	1 ppm
NO _x	0-5000 ppm	1 ppm
O ₂	%0-20	%0,01 hacim
Duman Koyuluğu (İslilik)	%0-99,9	%0,01

3. Bulgular

3.1. Deneysel Parametreler

Deneyde kullanılan konvertörler içerisine konulan perlit ve pomza miktarları Tablo 5’te gösterilmiştir.

Tablo 5. Deneyde kullanılan malzemeler ve karışım oranları

Konvertör Numarası	Kullanılan Malzeme	Kullanılan Miktar (% Hacim)
1 nolu konvertör	Pomza	% 100
2 nolu konvertör	Perlit + Pomza	%50 + % 50
3 nolu konvertör	Perlit	% 100

3.2. Deneysel Sonuçlar

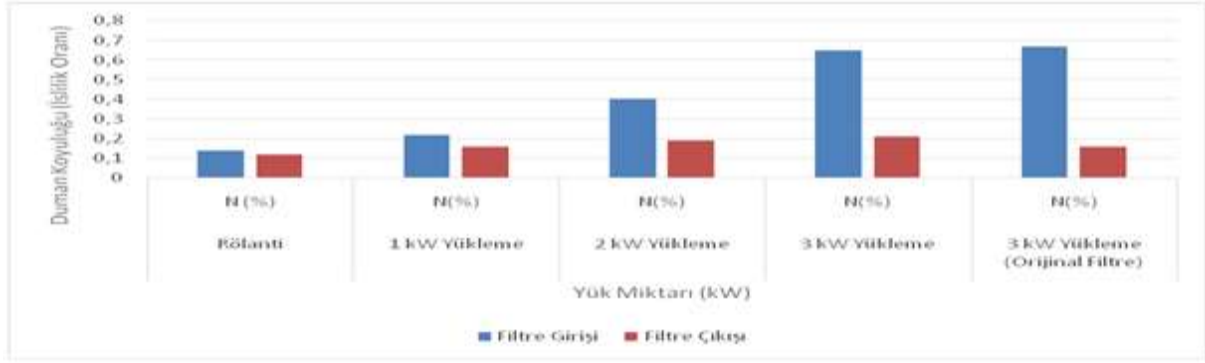
3.2.1. Pomza Kullanılan Konvertöre Ait Duman Koyuluğu (İslilik) Miktarının Karşılaştırılması

Pomza kullanılarak oluşturulan 1 numaralı konvertörün 3000 dev/dk sabit devirde 1 kW, 2 kW ve 3 kW yükler altında, motorun kararlı çalışma şartlarına ulaşmasından sonra 30 sn beklenecek duman koyuluğu (islilik) oranları ölçülmüştür (Şekil 12).



Şekil 12. Konvertörün DPF girişinde ölçüm yapma

Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen ışık absorpsiyon katsayısı (K) ve duman koyuluğu (islilik) oranları (N) değerleri Şekil 13 ve Tablo 6’te verilmiştir.



Şekil 13. Konvertöre ait DPF giriş ve çıkışlarında ölçülen duman koyuluğu (isilik) oranı

Tablo 6. Konvertörün farklı yükler altındaki duman koyuluğu (isilik) oranı

Dizel Motor Yük Miktarı	Ölçüm Değerleri	Filtre Girişi	Filtre Çıkışı
Rölanti	K (l/m):	0,032	0,037
	N (%):	0,14	0,12
1 kW Yükleme	K (l/m):	0,037	0,025
	N (%):	0,22	0,16
2 kW Yükleme	K (l/m):	0,043	0,046
	N (%):	0,40	0,19
3 kW Yükleme	K (l/m):	0,058	0,051
	N (%):	0,65	0,21
APD-12EM Jeneratör motorunun teknik özelliklerine göre orijinal konvertör ölçüm sonuçları (3 kW Yükleme)	K (l/m):	0,061	0,039

Şekil 13’de verilen grafikte sabit devir ve farklı yük miktarlarında ölçülen duman koyuluğu (isilik) oranları görülmektedir. Pomza ile yapılan konvertörde motorun rölanti durumunda duman koyuluk (isilik) oranının partikül filtresi girişinde daha az olduğu görülürken, motor yük miktarı arttıkça pomza taşı kullanılarak oluşturulan konvertörde duman koyuluk (isilik) oranında ciddi azalmalar olduğu tespit edilmiştir. Motorun 1 kW’lık yük altında %15,2 kW’lık yük altında %27 ve 3 kW’lık yük altında oluşturduğu egzoz gazının isilik oranının %68 oranında düştüğü tespit edilmiştir. Pomza taşı kullanılarak oluşturulan konvertörün motor yük oranı arttıkça duman koyuluk (isilik) oranının azaldığı yapılan araştırma sonucunda tespit edildiği söylenebilir. APD-12EM Jeneratör motorunun teknik özelliklerine göre orijinal konvertörünün 3kW’lık yük altında oluşturduğu egzoz gazının isilik oranının yaklaşık %77 oranında düşüş olduğu araştırma sonucunda tespit edilmiştir.

3.2.2. Perlit+Pomza Kullanılarak Yapılan Konvertöre Ait Duman Koyuluğu (İsilik) Miktarının Karşılaştırılması

Genleştirilmiş perlit-pomza taşı kullanılarak oluşturulan konvertörün 3000 dev/dk sabit devirde 1 kW, 2 kW ve 3 kW yükler altında, motorun kararlı çalışma şartlarına ulaşmasından sonra 30 sn beklenecek duman koyuluğu (isilik) oranları ölçülmüştür (Şekil 13).

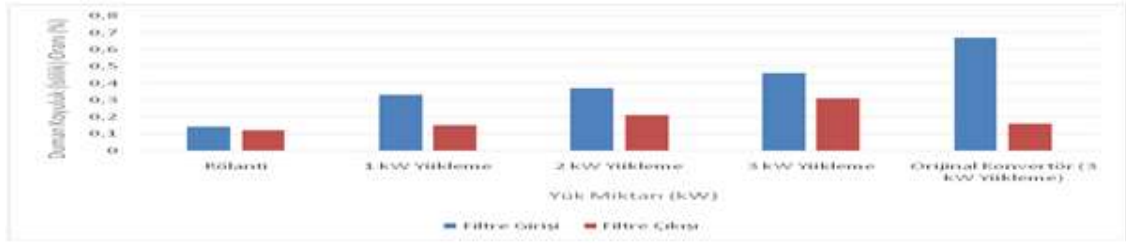


Şekil 13. (2) nolu konvertörün DPF girişinde ölçüm yapma

Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen ışık absorpsiyon katsayısı (K) ve duman koyuluğu (islilik) oranları (N) değerleri Şekil 14 ve Çizelge 7’de verilmiştir.

Tablo 7. Perlit + pomza kullanılarak yapılan konvertörün farklı yükler altındaki duman koyuluğu (islilik) oranı

Dizel Motor Yük Miktarı	Ölçüm Değerleri	Filtre Girişi	Filtre Çıkışı
Rölanti	K (l/m):	0,032	0,028
	N (%):	0,14	0,12
1 kW Yükleme	K (l/m):	0,075	0,039
	N (%):	0,33	0,15
2 kW Yükleme	K (l/m):	0,082	0,049
	N (%):	0,37	0,21
3 kW Yükleme	K (l/m):	0,134	0,063
	N (%):	0,46	0,31
APD-12EM Jeneratör motorunun teknik özelliklerine göre orijinal konvertör ölçüm sonuçları (3 kW Yükleme)	K (l/m)	0,061	0,039
	N(%)	0,67	0,16



Şekil 14. Perlit+pomza kullanılarak yapılan konvertöre ait DPF giriş ve çıkışlarında ölçülen duman koyuluğu (islilik) oranı

Şekil 14’de verilen grafikte sabit devir ve farklı yük miktarlarında ölçülen duman koyuluğu (islilik) oranları görülmektedir. Motorun rölanti durumunda ve motor yük miktarı arttıkça genişleştirilmiş perlit-pomza taşı kullanılarak oluşturulan konvertörde duman koyuluk (islilik) oranında ciddi oranda azalmalar olduğu tespit edilmiştir. Perlit+pomza kullanılarak yapılan dizel partikül filtresi kullanıldığında, motorun 1 kW’lik, 2 kW’lik ve 3 kW’lik yükler altında oluşturduğu egzoz gazının islilik oranının %15-35 oranında düştüğü tespit edilmiştir. Genleştirilmiş perlit-pomza taşı kullanılarak oluşturulan Perlit+pomza kullanılarak yapılan konvertörün motor yük oranı arttıkça duman koyuluk (islilik) oranının azaldığı yapılan araştırma sonucunda tespit edildiği söylenebilir. APD-12EM Jeneratör motorunun teknik özelliklerine göre orijinal konvertörünün 3kW’lık yük altında oluşturduğu egzoz gazının islilik oranının yaklaşık %77 oranında düşüş olduğu ve bu değer pomza+perlit kullanılarak yapılan filtreye göre daha yüksek bir değer olduğu araştırma sonucunda tespit edilmiştir.

3.2.3. Perlit Kullanılan Konvertöre Ait Duman Koyuluğu (İslilik) Miktarının Karşılaştırılması

Genleştirilmiş perlit kullanılarak oluşturulan 3 numaralı konvertörün 3000 dev/dk sabit devirde 1 kW, 2 kW ve 3 kW yükler altında, motorun kararlı çalışma şartlarına ulaşmasından sonra 30 sn beklenerek duman koyuluğu (islilik) oranları ölçülmüştür (Şekil 15).

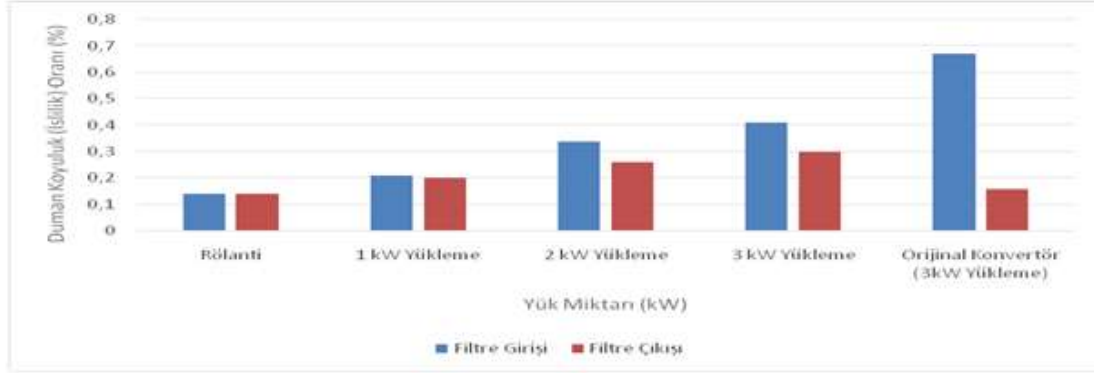


Şekil 15. Konvertörün DPF girişinde ölçüm yapma

Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen ışık absorpsiyon katsayısı (K) ve duman koyuluğu (islilik) oranları (N) değerleri Şekil 16 ve Tablo 8’de verilmiştir.

Tablo 8. Konvertörün farklı yükler altındaki duman koyuluğu (islilik) oranı

Dizel Motor Yük Miktarı	Ölçüm Değerleri	Filtre Girişi	Filtre Çıkışı
Rölanti	K (l/m): N (%):	0,032 0,14	0,025 0,14
1 kW Yükleme	K (l/m): N (%):	0,049 0,21	0,063 0,20
2 kW Yükleme	K (l/m): N (%):	0,075 0,34	0,063 0,26
3 kW Yükleme	K (l/m): N (%):	0,090 0,41	0,051 0,30
APD-12EM Jeneratör motorunun teknik özelliklerine göre orijinal konvertör ölçüm sonuçları (3 kW Yükleme)	K (l/m) N (%)	0,061 0,67	0,039 0,16

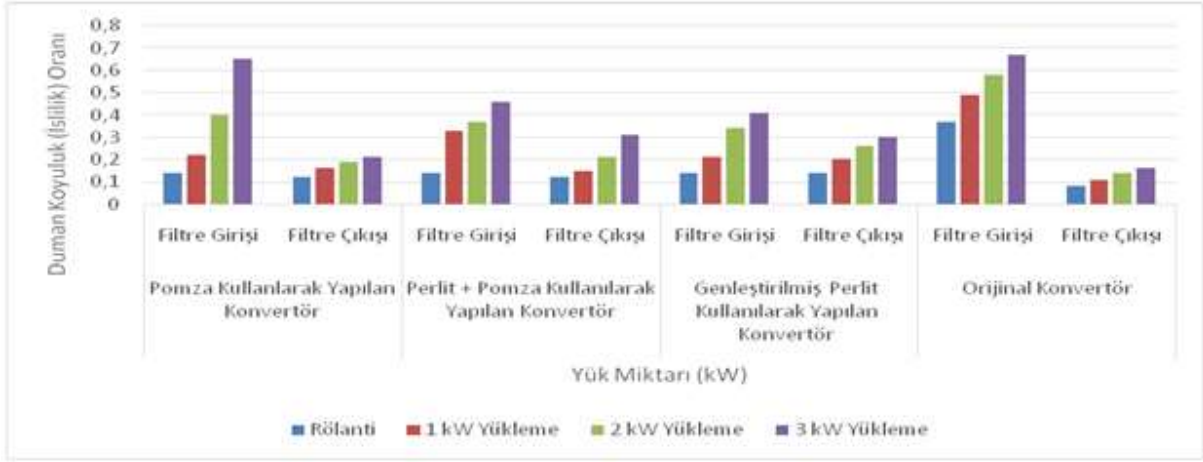


Şekil 16. Konvertöre ait DPF giriş ve çıkışlarında ölçülen duman koyuluğu (islilik) oranı

Şekil 16’da verilen grafikte sabit devir ve farklı yük miktarlarında ölçülen duman koyuluğu (islilik) oranları görülmektedir. Genleştirilmiş perlit ile yapılan konvertörde motorun rölanti durumunda duman koyuluk (islilik) oranının partikül filtresi girişinde ve çıkışında aynı olduğu, motor yük miktarı arttıkça genleştirilmiş perlit kullanılarak oluşturulan konvertörde duman koyuluk (islilik) oranında azalma olduğu tespit edilmiştir. Motorun 3 kW’lık yük altında oluşturduğu egzoz gazının islilik oranının %50 oranında düştüğü tespit edilmiştir. Genleştirilmiş perlit kullanılarak oluşturulan 3 nolu konvertörün motor yük oranı arttıkça duman koyuluk (islilik) oranının azaldığı yapılan araştırma sonucunda tespit edildiği söylenebilir. Motor yük miktarı arttıkça duman koyuluk (islilik) oranının azalmasının sebebi egzoz sıcaklığının artması olduğu söylenebilir. 2005 yılı üretimi Ford model araç orijinal konvertörünün 3kW’lık yük altında oluşturduğu egzoz gazının islilik oranının yaklaşık %77 oranında düşüş olduğu ve bu değer genleştirilmiş perlit ile yapılan filtreye göre daha yüksek bir değer olduğu araştırma sonucunda tespit edilmiştir.

3.2.4. Dizel Partikül Filtrelerinin Duman Koyuluk (İslilik) Oranları Üzerindeki Etkileri

Şekil 17’de verilen grafikte dizel partikül filtrelerinde kullanılan malzemeler için sabit devir ve farklı yükler kullanılarak duman koyuluk (islilik) oranları değerleri gösterilmektedir.



Şekil 17. Filtre malzemelerinin yüklerle göre duman koyuluk (isilik) oranlarına etkisi

Şekil 17’de de görüldüğü üzere motor rölantide çalışırken pomza taşı kullanılan pomza kullanılarak yapılan konvertör ile genleştirilmiş perlit-pomza taşı karışımı kullanılarak yapılan konvertörde duman koyuluk (isilik) oranının arttığı görülürken, genleştirilmiş perlit kullanılan 3 nolu konvertörde oranın değişmediği görülmektedir. 2005 yılı üretimi Ford model araç orijinal konvertöründe ise duman koyuluk (isilik) oranının yaklaşık %78’lik bir oranda azaldığı görülmektedir.

1 kW’lık yük değerinde duman koyuluk (isilik) oranında pomza taşı kullanılarak yapılan konvertörde yaklaşık %5’lik bir azalma gözlenirken genleştirilmiş perlit-pomza taşı kullanılarak yapılan konvertörde %24’lük bir azalma tespit edilmiştir. Genleştirilmiş perlit kullanılarak yapılan konvertörde 1 kW’lık yük değerinde duman koyuluk (isilik) oranında yaklaşık %27’lik bir azalma meydana geldiği görülmektedir. APD-12EM Jeneratör motorunun teknik özelliklerine göre orijinal konvertöründe ise duman koyuluk (isilik) oranında %77,5’lik bir azalma gerçekleştiği tespit edilmiştir.

2 kW’lık yük değerinde duman koyuluk (isilik) oranında en fazla azalma orijinal konvertörde görülürken en az oran genleştirilmiş perlit kullanılan 3 nolu konvertörde gerçekleştiği tespit edilmiştir. 3 kW’lık yük değerinde duman koyuluk (isilik) oranında en fazla azalma orijinal konvertörde görülürken en az oran genleştirilmiş perlit-pomza taşı kullanılarak yapılan konvertörde gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Duman koyuluk (isilik) oranının düşmesinde en önemli faktörlerden biri egzoz sıcaklık değeridir. DPF girişlerinde ölçülen duman koyuluk (isilik) oranlarının motor yük miktarıyla doğru orantılı olarak arttığı araştırma sonucunda tespit edilmiştir. Dizel partikül filtrelerinde duman koyuluk (isilik) oranındaki en fazla azalmanın yüksek yük değerlerinde olduğu görülmektedir. Bu durumun nedeninin motor yükü miktarının, egzoz sıcaklık değerleri üzerindeki artırıcı etkisinden dolayı olduğu söylenebilir.

Bu araştırmada pomza taşı, genleştirilmiş perlit-pomza taşı ve genleştirilmiş perlit kullanılarak oluşturulan dizel partikül filtresi hazırlanarak dizel motorunda kullanılmış ve farklı yük değerlerinde duman koyuluğu (isilik) değerleri üzerine olan etkileri incelenmiştir.

4. Sonuç ve Öneriler

Araştırmada yük miktarı ile duman koyuluk (isilik) oranının ters orantılı olduğu yapılan deneyler sonucunda tespit edilmiştir. Bu durumun sebebinin yük miktarının artmasının egzoz sıcaklığını artırması olduğu söylenebilir. Egzoz sıcaklık düzeyinin artması yakıtın yanma verimini artırarak duman koyuluk (isilik) oranını azaltmaktadır. Motor rölantide çalışırken pomza taşı kullanılarak oluşturulan 1 nolu konvertör ile genleştirilmiş perlit-pomza taşı kullanılarak oluşturulan 2 nolu konvertörde duman koyuluk (isilik) oranı azalırken, genleştirilmiş perlit kullanılan 3 nolu konvertörde duman koyuluk (isilik) oranının değişmediği ve orijinal konvertörde de duman koyuluk (isilik) oranının azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum genleştirilmiş perlitin düşük egzoz sıcaklıklarında daha iyi filtreleme özelliğine sahip olduğunu göstermektedir.

Dizel partikül filtrelerinde genleştirilmiş perlite oranla, pomza taşı kullanımının duman koyuluk (isilik) oranını daha fazla azalttığı ve sıcaklık değerleriyle doğru orantılı olarak filtreleme özelliğinin

arttığı söylenebilir. Ancak geliştirilen konvertörlerde elde edilen duman koyuluk (islilik) oranındaki azalma, orijinal konvertöre oranla daha düşük seviyede olduğu tespit edilmiştir. Bu durum daha farklı partikül emici maddeler kullanılarak farklı konvertörlerin üretilmesi ve bu çalışmaların daha da geliştirilmesi sonucunu ortaya koymaktadır.

Kaynaklar

- [1] Ayhan V. 2009. Bir Dizel Motoruna Buhar Enjeksiyonunun NOx ve İS Emisyonlarına Etkisinin Araştırılması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Sakarya.
- [2] Soruşbay C. 2015. Egzoz Gazları Emisyonu Ders Notları. İstanbul Teknik Üniversitesi, Makina Fakültesi, Makine Mühendisliği, İstanbul.
- [3] Keskin A., Sağıroğlu S. 2010. Dizel Motorlarından Kaynaklanan Egzoz Emisyonları ve Kontrol Yöntemleri. Mühendis ve Makina, 51: 606.
- [4] Keskin A., Sağıroğlu S. 2009. Dizel Motorlarından Partikül Madde Emisyon Kontrolü ve Gelişmeler. Erzurum, s: 1-12.
- [5] Çevikbaş A, İlgün F, 1997. Türkiye Pomza Yataklarının Jeolojisi ve Ekonomisi. I. Isparta Pomza Sempozyumu, 26 – 28 Haziran 1997, Isparta, s: 13-18.
- [6] Yanık S. 2007. Bazik Pomzaların Beton Agregası Olarak Kullanılabilirliği. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- [7] İlhan S, Nurbaş M, Ekmekçi S, Özdağ H. 1997. Pomzanın Biyoteknolojide Adsorbant Olarak Kullanımı, I. Isparta Pomza Sempozyumu, 26-28 Haziran 1997, s: 39-46.
- [8] Kelen F. 2014. Motorlu Taşıt Emisyonlarının İnsan Sağlığı ve Çevre Üzerine Etkileri. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, s:8 1-86.

Araştırma Makalesi / Research Article

Elazığ Keban Baraj Gölü Pertek Bölgesi Su Kalitesinin Bazı Parametrelerle Belirlenmesi

Murat TOPAL*

*Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Tunceli
(ORCID: 0000-0003-0222-5409)*

Öz

Bu çalışmada, Keban Baraj Gölü Pertek Bölgesinden yerüstü su numuneleri 2018 yılı yaz mevsimi boyunca alındı ve Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği'nde (YSKY) verilen su kalite parametreleriyle karşılaştırıldı. Elde edilen verilere göre pH 8,7-8,84 arasında, sıcaklık 20,1-27,5°C arasında, elektriksel iletkenlik (Eİ) 264-398 µS/cm arasında, nitrat (NO₃⁻-N) konsantrasyonları 1,1-1,34 mg/L arasında, Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ₅) konsantrasyonları 2,3-3,6 mg/L arasında ve Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) konsantrasyonları 25,2-33 mg/L arasında değerler aldığı belirlendi. Sonuç olarak, Keban Baraj Gölü Pertek Bölgesinden alınan yerüstü sularının pH, sıcaklık, Eİ, NO₃⁻-N, BOİ₅ konsantrasyonları açısından Sınıf-1 kalitesinde su olduğu, KOİ açısından ise Sınıf-2 kalitesinden su olduğu tespit edildi.

Anahtar kelimeler: Su kalitesi, Göl, Yerüstü suları, Pertek, Elazığ.

Determination of the Water Quality with some Parameters in Elazig Keban Dam Lake Pertek Region

Abstract

In this study, surface water samples from Keban Dam Lake Pertek Region were taken during the summer of 2018 and compared with the water quality parameters given in the Surface Water Quality Regulation (SWQR). According to the obtained data, pH 8.7-8.84, temperature between 20.1-27.5 °C, electrical conductivity (EC) 264-398 µS/cm, nitrate (NO₃⁻-N) concentrations between 1.1-1.34 mg/L, Biochemical Oxygen Demand (BOD₅) concentrations 2.3-3.6 mg/L and Chemical Oxygen Demand (COD) concentrations were determined to be between 25.2-33 mg/L. As a result, the surface waters taken from the Pertek Region of Keban Dam Lake were found to be water in Class-1 quality in terms of pH, temperature, EC, NO₃⁻-N, BOD₅ concentrations, and water from Class-2 quality in terms of COD.

Keywords: Water quality, Lake, Surface water, Pertek, Elazig.

1. Giriş

2050 yılında 9 milyara ulaşması beklenen global popülasyonun hızla artışına yetecek tarımsal üretimi (gıda ve iplik gibi) sağlamak için ekin alanları hızla artmaktadır [1,2,3]. Bununla beraber, iklim değişikliği etkileri kadar kentleşme ve kirlenmeye bağlı olarak temiz su kaynaklarının eksikliği de temel bir darboğazdır [3,4]. Ayrıca, suyun düşük değerli olan sulamada kullanımındansa yüksek değerli olan endüstriyel, evsel ve hidroelektrik kullanımları tercih edilmektedir. Bu da tarımın performansı üzerine ilave baskılara yol açmaktadır [3,5,6].

Su kaynakları gerekli sulama ihtiyacını karşılamak için uygun olmadığında gıda güvenliği asla garanti edilemez. Bu problem, popülasyonun hızlı artışı ve tarıma yüksek bağımlılık ile çoğu ülkede giderek daha ciddi hale gelmektedir [7]. Sulama suyu kıtlığı problemini çözmek için, yüzey suyu ve yeraltı suyu sulama için kullanılmaktadır. Bununla beraber yoğun tarım aktiviteleri, yüzey suyu kıtlığına

*Sorumlu yazar: murattopal@munzur.edu.tr

Geliş Tarihi: 26.10.2018, Kabul Tarihi: 12.03.2019

bağlı olarak yeraltı suyuna olan ihtiyacı arttırmaktadır. Bu durum da yeraltı suyu tablasının azalması ve tuzlulaşma gibi birçok çevre problemine yol açmaktadır [3,8].

Dünyada en büyük su kullanıcısının tarım sektörü olduğu [9] göz önüne alınarak, bu sektörde suyun kullanımının ve yönetiminin yeniden düşünülmesi zorunludur [10]. Su yönetiminin değerlendirilmesi, su kaynaklarının uygunluğunun tespiti için gittikçe daha önemli olmaktadır. Bu durum, özellikle bu kaynaklar için rekabetin en yüksek olduğu ve 21.yy. boyunca da artmasının beklendiği kurak çevrelerde önemli hale gelmektedir [10]. Bugüne kadar yapılan iklim çalışmaları, Akdeniz çevresinde su kaynaklarının uygunluğunun azalacağını öngörmektedir. Yağışlardaki azalma ve sıcaklıklardaki artış [11,12] bölgesel su dengesi üzerinde belirgin sonuçlara yol açacaktır [10]. Avrupanın kıyısında yer alan Akdeniz’ de su kaynakları yönetimi, değişken yağmur durumlarına ve yüksek sulama ihtiyacına bağlı olarak çeşitli mücadelelerle karşılaşmaktadır [13,14,15]. Bu bölgede uygun su kaynaklarını azaltan daha sıcak ve kurak şartlar nedeniyle iklimin gelecekte değişeceği düşünülmektedir [15,16-18]. Bu nedenlerle, tarımsal amaçla kullanılacak olan suların su kalitelerinin sürekli olarak izlenmesi gerekmektedir.

Ülkemizde su kaynaklarının iyi yönetilmesi gerekmektedir. Bu çerçevede, su kaynaklarının yönetiminde en önemli yapılar barajlar ve göletlerdir. Barajlar sayesinde hem içme hem de sulama amaçlı su ihtiyacı karşılanabilmektedir. Ancak, söz konusu suların içme veya sulama suyu olarak kullanılabilmesi için su kalitesinin belirlenmesi, yönetmeliklerimizde verilen değerlere uyması ve sürekli izlenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, önemli baraj göllerimizden olan Keban Baraj Gölü Pertek Bölgesinde su kalitesinin mevcut durumu ve su kalite sınıfı bazı parametrelerle ortaya konulmuştur.

2. Materyal ve Metot

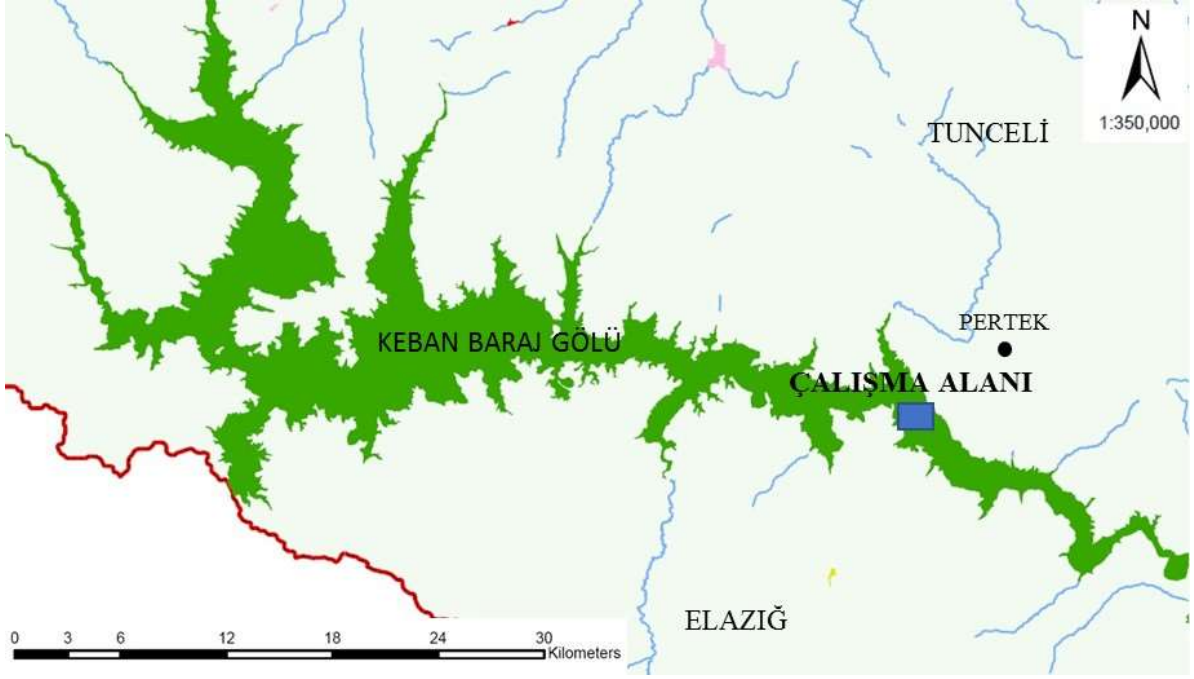
2.1. Materyal

Bu çalışmada, yerüstü su numuneleri Elazığ ili, Keban Baraj Gölü, Pertek Feribot İskelesi mevkiinden alındı ve bu bölge çalışma alanı olarak seçildi (Şekil 1). Pertek feribot İskelesi mevkiinin seçilme nedeni göl üzerinde alabalık tesislerinin, yerleşim yerlerinin bulunması ve feribot işletmesi olması nedeniyle bu bölgenin antropojenik etkilere maruz kalmasıdır. Ayrıca, bu bölgeden sulama suyu amacıyla su çekilmekte ve sulama amaçlıda kullanılmaktadır. Bu amaçla, Keban Baraj Gölü Pertek bölgesinden yerüstü su numuneleri 2018 yılı Haziran, Temmuz ve Ağustos aylarında 10 günde bir kompozit numune olacak şekilde 3 farklı örnekleme noktasından alındı. Numune alma noktalarına ait ED50 3 derecelik koordinatlar Tablo 1’de verilmiştir. Alınan yerüstü su numuneleri numune kaplarına aktarıldı. Numunelerde pH, sıcaklık, elektriksel iletkenlik (Eİ), Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), nitrat (NO_3^- -N), Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ₅) parametreleri analiz edildi. Bu çalışmada, yaz mevsiminin (Haziran, Temmuz ve Ağustos aylarında) seçilme nedeni tarımsal faaliyetlerin yoğun olması nedeniyle Keban Baraj Gölü’nden su çekilerek sulama suyu ve kullanma suyu olarak değerlendirilmesidir.

Tablo 1. Numune alma noktalarına ait koordinatlar

Noktalar	Koordinatlar*	
	X	Y
N-1	523664	4298019
N-2	524554	4298627
N-3	525415	4299252

*Koordinatlar Magellan eXplorist 510 (Santa Clara, USA) cihazı kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 1. Çalışma alanı

2.2. Metot

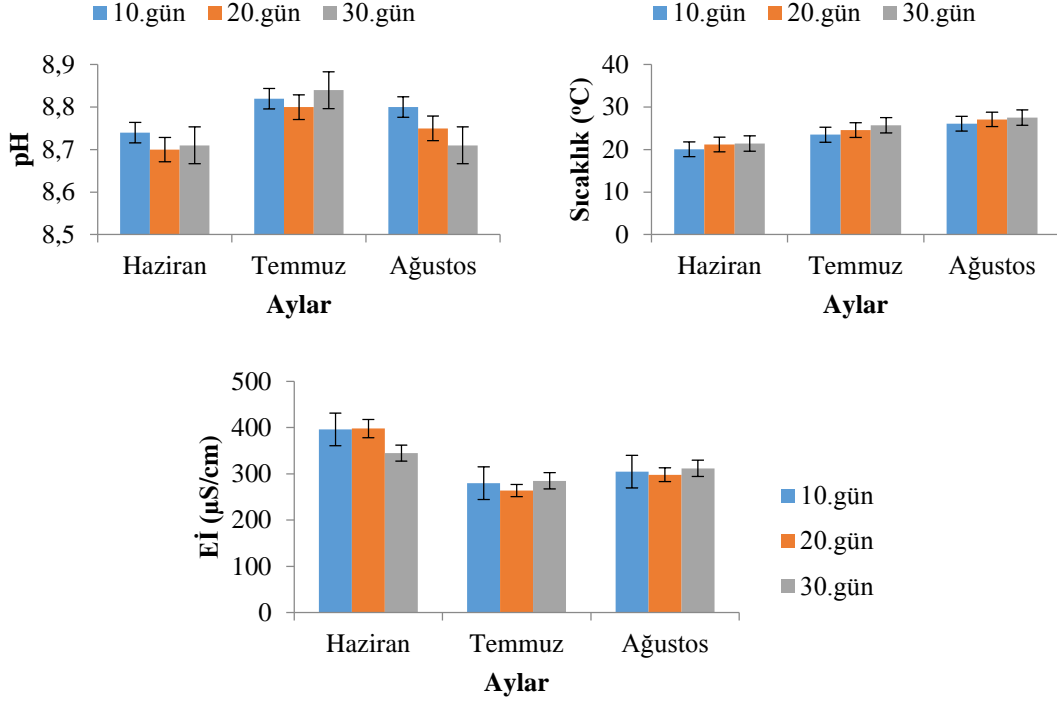
Çalışmada, pH, sıcaklık ve Eİ değerleri ile KOİ, BOİ₅, NO₃⁻-N parametreleri analizlendi. Yerüstü su numunelerinin pH, sıcaklık ve Eİ değerleri Hach Lange 30d pH, elektriksel iletkenlik ve çözülmüş oksijen ölçer cihazı kullanılarak, BOİ₅ (LCK554, Hach Lange) ve KOİ (Hazır Kit: LCI500, Hach Lange) konsantrasyonları Hach Lange DR3800 model spektrofotometre ile spektrofotometrik yöntem kullanılarak tespit edildi. NO₃⁻-N (Hazır Kit: Nova60-14987, Merck) konsantrasyonları ise Nova60 model spektrofotometre ile spektrofotometrik yöntem kullanılarak tespit edildi.

2.3. İstatistiksel analizler

Çalışmamızda her bir numune için analizler 3 paralel olacak şekilde gerçekleştirildi ve elde edilen verilerin ortalaması alınarak standart hata değerleri grafiklerde gösterildi.

3. Bulgular ve Tartışma

Keban Baraj Gölü Pertek Bölgesinden alınan yerüstü sularının kalitesinin belirlenmesi amacıyla bazı fizikokimyasal parametrelerden pH, sıcaklık ve Eİ değerleri ile NO₃⁻-N, BOİ₅ ve KOİ konsantrasyonları tespit edildi. Elde edilen veriler 30.11.2012 tarih ve 28483 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanarak yürürlüğe giren Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği’nde (YSKY) belirlenen değerlerle karşılaştırıldı ve tartışıldı. YSKY, yerüstü sular ile kıyı ve geçiş sularının biyolojik, kimyasal, fiziko-kimyasal ve hidromorfolojik kalitelerinin belirlenmesi, sınıflandırılması, su kalitesinin ve miktarının izlenmesi, bu suların kullanım maksatlarının sürdürülebilir kalkınma hedefleriyle uyumlu bir şekilde koruma kullanma dengesi de gözetilerek ortaya konulması, korunması ve iyi su durumuna ulaşılması için alınacak tedbirlere yönelik usul ve esasların belirlenmesi amacıyla çıkartılmıştır [19]. Bu çerçevede, Keban Baraj Gölü Pertek Bölgesinden yaz mevsiminde alınan su örneklerine ait pH, sıcaklık ve Eİ değerleri Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Keban Baraj Gölü Pertek Bölgesi su örneklerinin pH, sıcaklık ve Eİ değerleri

Şekil 2'ye göre pH değerleri incelendiğinde pH değerlerinin 8,7-8,84 arasında değerler aldığı belirlendi. Haziran ayında en yüksek pH değeri 8,74 (10. gün), en düşük pH değeri 8,7 (20. gün) olarak belirlenirken, Haziran ayında ortalama pH değeri 8,72 olarak tespit edildi. Temmuz ayı incelendiğinde en yüksek pH değeri 30. gün 8,84 olarak, en düşük pH değeri 20. gün 8,8 olarak gerçekleşti. Temmuz ayı ortalama pH değeri 8,82 olarak hesaplandı. Ağustos ayında en yüksek pH değeri 10. gün 8,8 olarak, en düşük pH değeri 30. gün 8,71 olarak tespit edildi. Temmuz ayı ortalama pH değeri 8,75 olarak hesaplandı. Tunç Dede ve Sezer [20], Aksu Çayında yapmış oldukları çalışmada pH değerlerinin 7,9-8,1 arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Bu değerler çalışmamızda tespit edilen değerlerden daha düşüktür. Tepe vd. [21] Hatay Hasan Çayında yaptıkları su kalitesi çalışmasında pH değerinin yaz ve güz ayı ortalamasını 8,6 olarak belirlemişlerdir. Taş [22] Ordu Gaga Gölü'nde yaptığı çalışmada yaz mevsiminde pH değerini 7,75 olarak tespit etmiştir.

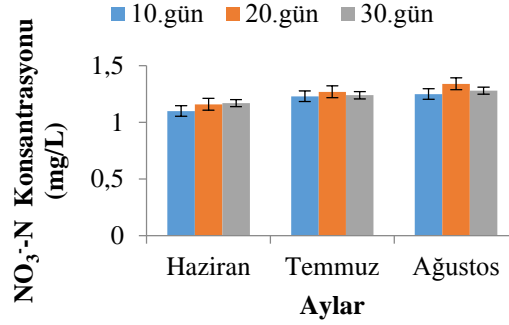
YSKY Ek-5 Tablo 2'de yerüstü su kütlelerinde bazı parametreler için çevresel kalite standartları ve kullanım maksatları başlığı altında kıta içi yerüstü su kaynaklarının genel kimyası ve fizikokimyasal parametreler açısından sınıflarına göre bir değerlendirme yapılmıştır. Su kalite sınıfları 4 sınıftan meydana gelmiş ve her bir su kalitesi sınıfında parametrelerin hangi aralıklarda olması gerektiği belirlenmiştir. Bu çerçevede, Sınıf-1, Sınıf-2, Sınıf-3 ve Sınıf-4 sular için pH değerlerinin 6-9 arasında olması gerektiği yönetmelikte verilmiştir. Çalışmamızda da pH değerleri 8,7-8,84 arasında değiştiğinden pH açısından su kalite sınıfı Sınıf-1 olarak belirlenmiştir.

Sıcaklık parametresi incelendiğinde Haziran ayında en yüksek sıcaklık değerinin 30. günde 21,4 °C olarak, en düşük sıcaklık değerinin ise 10. gün 20,1 °C olduğu belirlendi. Haziran ayında ortalama sıcaklık değeri 20,9 °C olarak hesaplandı. Temmuz ayında en yüksek sıcaklık değeri 30. gün 25,7 °C olarak, en düşük sıcaklık değeri 10. gün 23,5 °C olarak belirlendi. Temmuz ayı ortalama sıcaklık değeri 24,6 °C olarak hesaplandı. Ağustos ayında ise en yüksek sıcaklık değeri 30. gün 27,5 °C olarak en düşük sıcaklık değeri 10. gün 26,1 °C olarak tespit edildi. Ağustos ayı ortalama sıcaklık değeri 26,9 °C olarak hesaplandı. Keban Baraj Gölü Pertek Bölgesi yerüstü sularının yaz mevsimi boyunca sıcaklık değerleri Haziran ayından Ağustos ayına kadar sürekli bir artış gösterdi. Bunun ana nedeni mevsimsel şartlardan dolayı hava sıcaklığının artmasıyla birlikte su sıcaklığında meydana gelen artıştır. Tepe vd [21] Hatay Hasan Çayında yaptıkları su kalitesi çalışmasında sıcaklık değerinin yaz ve güz 16,6 °C olarak belirlemişlerdir. Taş [22] Ordu Gaga Gölü'nde yaptığı çalışmada yaz mevsiminde sıcaklık değerini 22,1 °C olarak tespit etmiştir.

Şekil 2’de Eİ değerleri incelendiğinde Haziran ayında en yüksek Eİ değeri 20. gün 398 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak, en düşük Eİ değeri 30. gün 345 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak belirlendi. Haziran ayı ortalama Eİ değeri 380 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak hesaplandı. Temmuz ayında en yüksek Eİ değeri 30. gün 285 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak tespit edilirken, en düşük Eİ değeri 20. gün 264 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak belirlendi. Temmuz ayı ortalama Eİ değeri 276 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak hesaplandı. Ağustos ayında en yüksek Eİ değeri 30. gün 312 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak, en düşük Eİ değeri 20. gün 298 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak belirlendi. Ağustos ayı ortalama Eİ değeri 305 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak hesaplandı. Tunç Dede ve Sezer [20] Aksu Çayında yaptıkları çalışmada Eİ değerlerini 155-431 $\mu\text{S}/\text{cm}$ arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Bu değerler çalışmamızda tespit edilen değerlerle benzer değerler göstermiştir. Çalışmamızdaki pH ve Eİ değerlerinin literatürdeki diğer değerlerden farklı olma sebebi çalışma alanlarının farklı olması, çalışma yapılan bölgelerdeki antropojenik faaliyetlerden ve/veya atık/atıksu gibi deşarjların olması vb. gibi etkenlerden kaynaklanmaktadır.

YSKY Tablo 2’de her bir su kalite sınıfı için Eİ değerleri belirlenmiştir. Buna göre; Sınıf-1 kalitesindeki sular $<400 \mu\text{S}/\text{cm}$, Sınıf-2 kalitesindeki sular $400-1000 \mu\text{S}/\text{cm}$, Sınıf-3 kalitesindeki sular $1000-3000 \mu\text{S}/\text{cm}$, Sınıf-4 kalitesindeki sular $>3000 \mu\text{S}/\text{cm}$ olarak sınıflandırılır. Çalışmamızda da yaz mevsimi boyunca Eİ değerleri $264-398 \mu\text{S}/\text{cm}$ arasında değerler aldığından su kalite sınıfı Sınıf-1 olarak belirlendi.

Keban Baraj Gölü Pertek Bölgesi yaz mevsiminde alınan su örneklerinde tespit edilen NO_3^- -N konsantrasyonları Şekil 3’te verilmiştir.

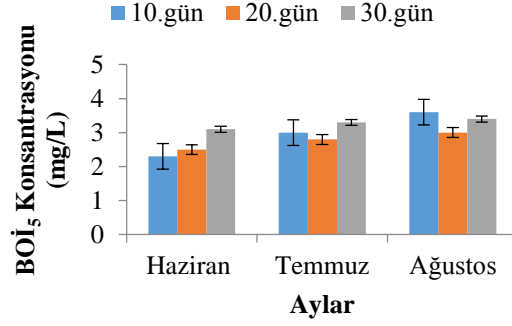


Şekil 3. Keban Baraj Gölü Pertek Bölgesi su örneklerine ait NO_3^- -N konsantrasyonları

Şekil 3’e göre Haziran ayında en yüksek NO_3^- -N konsantrasyonu 30.gün 1,17 mg/L olarak, en düşük NO_3^- -N konsantrasyonu 10. gün 1,1 mg/L olarak belirlendi. Haziran ayı ortalama NO_3^- -N konsantrasyonu 1,14 mg/L olarak hesaplandı. Temmuz ayında en yüksek NO_3^- -N konsantrasyonları 20. gün 1,27 mg/L olarak en düşük NO_3^- -N konsantrasyonu 10. gün 1,23 mg/L olarak tespit edildi. Temmuz ayı ortalama NO_3^- -N konsantrasyonu 1,25 mg/L olarak hesaplandı. Ağustos ayında en yüksek NO_3^- -N konsantrasyonları 20. gün 1,34 mg/L olarak en düşük NO_3^- -N konsantrasyonu 10. gün 1,25 mg/L olarak tespit edildi. Ağustos ayı ortalama NO_3^- -N konsantrasyonu 1,29 mg/L olarak hesaplandı. Yaz mevsiminde NO_3^- -N konsantrasyonları Haziran ayından Ağustos ayına kadar geçen sürede artmıştır. Bunun asıl nedeni antropojenik etkiler (tarımsal faaliyetler vb. gibi) olabileceği düşünülmektedir. Tunç Dede ve Sezer [20], Aksu Çayında yapmış oldukları çalışmada NO_3^- -N konsantrasyonlarının $0,4-1,2 \text{ mg}/\text{L}$ arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Bu değerler çalışmamızda tespit edilen değerlerle benzer sonuçlar göstermiştir. Tepe vd. [21] Hatay Hasan Çayında yaptıkları su kalitesi çalışmasında NO_3^- -N konsantrasyonunun ortalamasını $2,3 \text{ mg}/\text{L}$ olarak belirlemişlerdir. Bu değerler çalışmamızda tespit edilen değerlerden daha yüksektir. Taş [22] Ordu Gaga Gölü’nde yaptığı çalışmada yaz mevsiminde NO_3^- -N değerini $1,06 \text{ mg}/\text{L}$ olarak tespit etmiştir. Bu değer çalışmamızda tespit edilen değerlerle benzer sonuçlar göstermiştir.

YSKY Tablo 2’de her bir su kalite sınıfı için NO_3^- -N konsantrasyonları belirlenmiştir. Buna göre; NO_3^- -N konsantrasyonu $<3 \text{ mg}/\text{L}$ olan sular Sınıf-1; $3-10 \text{ mg}/\text{L}$ arasında olan sular Sınıf-2; $10-20 \text{ mg}/\text{L}$ arasında olan sular Sınıf-3 ve $>20 \text{ mg}/\text{L}$ olan sular Sınıf-4 olarak belirlenmiştir. Çalışmamızda da yaz mevsimi boyunca NO_3^- -N konsantrasyonları $3 \text{ mg}/\text{L}$ ’den düşük değerler aldığından su kalite sınıfı Sınıf-1 olarak belirlendi.

Keban Baraj Gölü Pertek Bölgesi yaz mevsiminde alınan su örneklerinde tespit edilen BOI_5 konsantrasyonları Şekil 4’te verilmiştir.

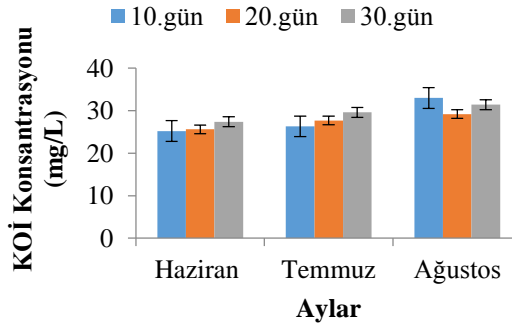


Şekil 4. Keban Baraj Gölü Pertek Bölgesi su örneklerine ait BOI₅ konsantrasyonları

Şekil 4'e göre Haziran ayında en yüksek BOI₅ konsantrasyonu 30. gün 3,1 mg/L olarak, en düşük BOI₅ konsantrasyonu 10. gün 2,3 mg/L olarak belirlendi. Haziran ayı ortalama BOI₅ konsantrasyonu 2,6 mg/L olarak hesaplandı. Temmuz ayında en yüksek BOI₅ konsantrasyonu 30. gün 3,3 mg/L olarak en düşük BOI₅ konsantrasyonu 20. gün 2,8 mg/L olarak tespit edildi. Temmuz ayı ortalama BOI₅ konsantrasyonu 3,03 mg/L olarak hesaplandı. Ağustos ayında en yüksek BOI₅ konsantrasyonu 10. gün 3,6 mg/L olarak en düşük BOI₅ konsantrasyonu 20. gün 3 mg/L olarak tespit edildi. Ağustos ayı ortalama BOI₅ konsantrasyonu 3,33 mg/L olarak hesaplandı. Yaz mevsiminde BOI₅ konsantrasyonları Haziran ayından Ağustos ayına kadar geçen sürede artmıştır. Bunun nedeni insan faaliyetleri sonucu göle giren kirleticilerin zamanla artmasından dolayıdır. Tunç Dede ve Sezer [20] Aksu Çayında yapmış oldukları çalışmada BOI₅ konsantrasyonlarının 0,8-1,0 mg/L arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Bu değerler çalışmamızda tespit edilen değerlerden daha düşüktür.

YSKY Tablo 2'de her bir su kalite sınıfı için BOI₅ konsantrasyonları belirlenmiştir. Buna göre; BOI₅ konsantrasyonu <4 mg/L olan sular Sınıf-1; 4-8 mg/L arasında olan sular Sınıf-2; 8-20 mg/L arasında olan sular Sınıf-3 ve >20 mg/L olan sular Sınıf-4 olarak belirlenmiştir. Çalışmamızda da yaz mevsimi boyunca BOI₅ konsantrasyonları 4 mg/L'den düşük değerler aldığından su kalite sınıfı Sınıf-1 olarak belirlendi.

Keban Baraj Gölü Pertek Bölgesi yaz mevsiminde alınan su örneklerinde tespit edilen KOİ konsantrasyonları Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Keban Baraj Gölü Pertek Bölgesi su örneklerine ait KOİ konsantrasyonları

Şekil 5'e göre Haziran ayında en yüksek KOİ konsantrasyonu 27,4 mg/L (30. gün) olarak, en düşük KOİ konsantrasyonu 25,2 mg/L (10. gün) olarak belirlendi. Haziran ayı ortalama KOİ konsantrasyonu 26 mg/L olarak hesaplandı. Temmuz ayında en yüksek KOİ konsantrasyonu 29,6 mg/L (30. gün) olarak en düşük KOİ konsantrasyonu 26,3 mg/L (10. gün) olarak tespit edildi. Temmuz ayı ortalama KOİ konsantrasyonu 27,9 mg/L olarak hesaplandı. Ağustos ayında en yüksek KOİ konsantrasyonu 33 mg/L (10. gün) olarak en düşük KOİ konsantrasyonu 29,2 mg/L (20. gün) olarak tespit edildi. Ağustos ayı ortalama KOİ konsantrasyonu 31,2 mg/L olarak hesaplandı. Yaz mevsiminde KOİ konsantrasyonları BOI₅ konsantrasyonlarında olduğu gibi Haziran ayından Ağustos ayına kadar geçen sürede artmıştır. Bunun nedeni BOI₅ parametresinde olduğu gibi insan faaliyetleri sonucu göle giren kirleticilerin zamanla artmasından dolayıdır. Tunç Dede ve Sezer [20], Aksu Çayında yapmış

oldukları çalışmada KOİ konsantrasyonlarının 6,0-6,5 mg/L arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Tepe vd. [21] Hatay Hasan Çayında yaptıkları su kalitesi çalışmasında KOİ değerinin yıllık ortalamasını 10,42 mg/L olarak belirlemişlerdir. Bu değerler çalışmamızda tespit edilen değerlerden daha düşüktür.

YSKY Tablo 2’de her bir su kalite sınıfı için KOİ konsantrasyonları belirlenmiştir. Buna göre; KOİ konsantrasyonu <25 mg/L olan sular Sınıf-1; 25-50 mg/L arasında olan sular Sınıf-2; 50-70 mg/L arasında olan sular Sınıf-3 ve >70 mg/L olan sular Sınıf-4 olarak belirlenmiştir. Çalışmamızda da Yaz mevsimi boyunca KOİ konsantrasyonları 25-50 mg/L arasında değerler aldığından su kalite sınıfı Sınıf-2 olarak belirlendi.

4. Sonuç ve Öneriler

Ülkemizde her bir su kütlesi için su kalitesinin belirlenmesi ve izlenmesi, o su kütlesinin hangi amaçla kullanılıp kullanılmayacağı hakkında bilgi verir. Bu çalışma kapsamında da önemli su kaynaklarımızdan olan Keban Baraj Gölü’nün Pertek Bölgesinin su kalitesi bazı parametreler açısından belirlenmiş ve YSKY belirlenen değerlerle mukayese edilmiştir. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde Keban Baraj Gölü Pertek Bölgesinden alınan yerüstü sularının pH, sıcaklık, EI, NO₃-N, BOİ₅ konsantrasyonları açısından Sınıf-1 kalitesinde su olduğu, KOİ açısından ise Sınıf-2 kalitesinde su olduğu tespit edildi. Sonuç olarak Sınıf-1 kalitesindeki sular yüksek kaliteli sular olarak da ifade edilen “çok iyi” su durumunu göstermektedir. Sınıf-1 kalitesindeki sular içme suyu olma potansiyeli yüksek olan yerüstü suları, yüzme gibi vücut teması gerektirenler dahil rekreasyonel maksatlar için kullanılabilir suları, alabalık üretimi için kullanılabilir nitelikte suları ve hayvan üretimi ve çiftlik ihtiyacı için kullanılabilir nitelikteki suları içermektedir. Sınıf-2 kalitesindeki sular ise az kirlenmiş su olarak da ifade edilen “iyi su” durumunu göstermektedir. Sınıf-2 kalitesindeki sular içme suyu olma potansiyeli olan yerüstü sularını, rekreasyonel maksatlar için kullanılabilir nitelikteki suları, alabalık dışında balık üretimi için kullanılabilir nitelikteki suları ve Mer-i mevzuat ile tespit edilmiş olan sulama suyu kalite kriterlerini sağlamak şartıyla sulama suyu olarak kullanılabilir suları kapsamaktadır. Bu çerçevede, Keban Baraj Gölü Pertek Bölgesinden çekilen suların sulama suyu ve kullanma suyu olarak kullanılması, aynı bölgede alabalık yetiştiriciliği yapılması gibi nedenlerden dolayı su kalitesinde meydana gelebilecek değişimlerin sürekli izlenmesi gerekmektedir. Su kalitesindeki değişimlerin belirlenmesi sadece yaz mevsiminde değil aylık olarak izlenmesi ve mevsimsel değişimlerin su kalitesinde meydana getireceği etkilerinde belirlenmesi gerekmektedir. Özellikle yerüstü sularının kullanıldığı bölgelerde su kaynaklarını kirlenme potansiyeli olan kirlenici kaynaklarının belirlenmesi de su kalitesi açısından oldukça önemlidir. Bu açıdan incelendiğinde, Keban Baraj Gölü Pertek Bölgesinden hem noktasal hem de yayılı kirlenici kaynaklarının belirlenmesi o bölgedeki su kalitesindeki değişimlerinin kirlenici açısından hangi derecede etkilendiğini gösterebilir. Ancak, Keban Baraj Gölü Pertek Bölgesinde havzanın geniş olması nedeniyle söz konusu yayılı kirlenici kaynaklarının belirlenmesi oldukça zor, noktasal kirlenici kaynaklarının belirlenmesi daha kolaydır. Bu bölgedeki noktasal kirlenici kaynaklar incelendiğinde yerleşim yerlerinin bulunması ve feribot işletmeciliği yapılması nedeniyle insanlar tarafından farklı şekillerde kirlenici sulara bırakılması bu bölgedeki su kalitesinde değişimlere neden olabilmektedir. Bu nedenlerle hem noktasal hem de yayılı kirlenici belirlendikten sonra gerekli önlemler alınarak Sınıf-2 kalitesinde olan suyun Sınıf-3 ve Sınıf-4 kalitesinde bir su olma potansiyelinin ortadan kaldırılması gerekmektedir.

Kaynaklar

- [1] Singh A. 2012. Optimal Allocation of Resources for the Maximization of Net Agricultural Return, *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, 138 (9): 830-836.
- [2] Ali S.A., Tedone L., Mastro G.D. 2015. Optimization of the Environmental Performance of Rainfed Durum Wheat by Adjusting the Management Practices, *Journal of Cleaner Production*, 87: 105-118.
- [3] Liu J., Li Y.P., Huang G.H., Zhuang X.W., Fu H.Y. 2017. Assessment of Uncertainty Effects on Crop Planning and Irrigation Water Supply Using a Monte Carlo Simulation Based Dual-Interval Stochastic Programming Method, *Journal of Cleaner Production*, 149: 945-967.
- [4] Pfister S., Bayer, P. 2015. Monthly Water Stress: Spatially and Temporally Explicit Consumptive Water Footprint of Global Crop Production, *Journal of Cleaner Production*, 73: 52-62.

- [5] Das B., Singh A., Panda S.N., Yasuda H. 2015. Optimal Land and Water Resources Allocation Policies for Sustainable Irrigated Agriculture. *Land Policy*, 42: 527-537.
- [6] Morillo J.G., Díaz J.A.R., Camacho E., Montesinos P. 2015. Linking Water Footprint Accounting with Irrigation Management in High Value Crops, *Journal of Cleaner Production*, 87: 594-602.
- [7] FAO, 2015. Food and Agriculture Organization of the United Nations. <http://www.fao.org/about/what-we-do/so1/en/>. (Erişim tarihi: 1 Mayıs 2016).
- [8] Mishra A.K., Kumar B., Dutta J. 2016. Prediction of Hydraulic Conductivity of Soil Bentonite Mixture Using Hybrid-ANN Approach, *Journal of Environmental Informatics*, 27: 98-105.
- [9] FAO, 2006. Agricultural Outlook 2006–2015. Food and Agriculture Organization of the United Nations <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/009/a0621e/a0621e00.pdf>. (Erişim tarihi: 1 Mayıs 2016).
- [10] García-Garizábal I., Causapé J., Merchán D. 2017. Evaluation of Alternatives for Flood Irrigation and Water Usage in Spain Under Mediterranean Climate, *CATENA*, 55: 127-134.
- [11] IPCC. 2007. In: Core Writing Team, Pachauri, R.K., Reisinger, A. (Eds.), *Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. IPCC, Geneva. 220 p.
- [12] IPCC. 2008. *Climate Change and Water*. Cambridge University Press, Cambridge. 120 p.
- [13] EEA. 2012. *Water resources in Europe in the context of vulnerability. State of Water Assessment*. EEA Report no. 11/2012. European Environmental Agency (EEA), Copenhagen. 100 p.
- [14] Iglesias A., Garrote L., Diz A., Schlickenrieder J., Martin-Carrasco F. 2011. Re-Thinking Water Policy Priorities in the Mediterranean Region in View of Climate Change, *Environmental Science and Policy*, 14: 744-757.
- [15] Nunes J.P., Jacinto R., Keizer J.J. 2017. Combined Impacts of Climate and Socio-Economic Scenarios on Irrigation Water Availability for A Dry Mediterranean Reservoir, *Science of The Total Environment*, 584-585: 219-233.
- [16] Collins M., Knutti R., Arblaster J., Dufresne J.L., Fichet T., Friedlingstein P., Gao X., Gutowski W.J., Johns T., Krinner G., Shongwe M., Tebaldi C., Weaver A.J., Wehner M. 2013. Long-term climate change: projections, commitments and irreversibility. In: Stocker, T.F., Qin, D Plattner, G-K, Tignor M., Allen S.K., Boschung J., Nauels A., Xia Y., Bex, V., Midgley P.M. (Eds.), *Climate Change. 2013. The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge and New York, 1136 p.
- [17] García-Ruiz J.M., López-Moreno II., Vicente-Serrano S.M., Lasanta-Martínez T., Beguería S. 2011. Mediterranean Water Resources in A Global Change Scenario, *Earth Science Reviews*, 105: 121–139.
- [18] Kovats R.S.S., Valentini R., Bouwer L.M.L.M., Georgopoulou E., Jacob D., Martin E., Rounsevell M., Soussana J-F.J-F. 2014. Europe. In: Barros V.R., Field C.B., Dokken D.J., Mastrandrea M.D., Mach K.J., Bilir T.E., Chatterjee M., Ebi K.L., Estrada Y.O., Genova R.C., Girma B., Kissel E.S., Levy A.N., MacCracken S., Mastrandrea P.R., White L.L. (Eds.), *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part B: Regional Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge and New York, 1326 p.
- [19] YSKY. 2010. Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği, 30.11.2012 Tarih ve 28483 sayılı Resmi Gazete.
- [20] Tunç Dede Ö., Sezer M. 2017. Aksu Çayı Su Kalitesinin Belirlenmesinde Kanada Su Kalitesi İndeks (CWQI) Modelinin Uygulanması, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (3): 909-917.
- [21] Tepe Y., Ateş A., Mutlu E., Töre Y. 2006. Hasan Çayı (Erzin-Hatay) Su Kalitesi Özellikleri ve Aylık Değişimleri, *E.Ü. Su Ürünleri Dergisi*, 23: 149-154.
- [22] Taş B. 2011. Gaga Gölü (Ordu, Türkiye) Su Kalitesinin İncelenmesi, *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 1(3): 43-61.

Araştırma Makalesi / Research Article

Çerçeve Türü Betonarme Binaların Periyod Hesaplarının Farklı Ampirik Bağıntılara Göre İrdelenmesi

Ceyhun AKSOYLU, Musa Hakan ARSLAN*

*Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Konya
(ORCID: 0000-0002-1574-4251) (ORCID: 0000-0002-5410-9218)*

Öz

Deprem etkisi altında bir yapının göstereceği davranış genel olarak yapının kütlesi ve yatay rijitliğine bağlıdır. Yapının dinamik karakterinin elbette sadece iki parametreye bağlı olmayacağı açıktır. Fakat diğer etmenlerle beraber periyod hesabın zorlaşması nedeniyle literatürde yaklaşık yöntemler verilmiştir. Bunlardan en çok kabul göreni ise Rayleigh'in önermiş olduğu birinci doğal titreşim periyodu denklemdir. Bu çalışmada 1998, 2007 ve 2018 Türk Deprem Yönetmelikleri başta olmak üzere 9 farklı ülkenin 16 farklı periyod formülleri kullanılarak analitik bir çalışma ile periyod karşılaştırması yapılmıştır. Karşılaştırmanın yorumlanabilir sonuçlar vermesi için bünyesinde herhangi bir düzensizlik bulunmayan çerçeve türü bir model bina seçilmiştir. Seçilen model için kat sayısı 2-3-5-7-9-11 olarak değiştirilmiştir. Çerçeveler ETABS programında modellenmiş ve programdan elde edilen sonuçlara göre periyod hesapları yapılmıştır. Karşılaştırmalarda deprem yönetmeliklerinde verilen periyod bağıntuları ve Rayleigh yöntemi kullanılmıştır. Yapılan karşılaştırmaya göre çatlama kesit kabulü ile 5 kata kadar Rayleigh formülüne göre elde edilen sonuçların 2018 yönetmeliğinde verilen yaklaşık periyod formülüne 0.82-1.09 oranlarında yaklaştığı fakat yaklaşık formülün daha yüksek sonuçlar verdiği görülmüştür. Bununla beraber kesitlerin çatlama olduğu düşünülecek olursa Rayleigh formülüne göre elde edilen sonuçların yaklaşık yöntemle göre 1.16-1.62 kat daha fazla sonuç verdiği görülmektedir. 5 kattan sonra ise söz konusu oranların sırasıyla 1.21-1.39 ve 1.82-2.10 oranlarında değiştiği gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Betonarme Bina, Periyod, Dünya Yönetmelikleri, 2018 Türk Deprem Yönetmeliği, Çatlama Kesit

Investigation of Periods of Frame Type Reinforced Concrete Buildings According to Different Empirical Approach

Abstract

The behavior of a structure under the effect of an earthquake is generally dependent on the mass and lateral stiffness of the structure. Apparently, the dynamic character of the structure will obviously not depend on just two parameters. However, due to the difficulty of calculating the period together with other factors, approximate methods have been given in the literature. The most widely accepted method of these is the first natural vibration period equation that is proposed by Rayleigh. In this paper period comparisons were made with 16 different period formulas of 9 different countries such as 1998, 2007 and 2018 Turkish Earthquake Code with an analytical study. In order to give explainable results of the comparison, a model frame type building without any irregularity was chosen. The story number for the selected model has been changed as 2-3-5-7-9-11. The frames were modeled in the ETABS program and period calculations were made according to the results that get from the program. In comparison, empirical period formulation in earthquake codes and Rayleigh method were used. According to the comparison made, the results obtained according to the Rayleigh formula up to 5 stories with the cracked section acceptance approach to the approximate period formula given in the regulation of 2018 at the ratio of 0.82-1.09, but the approximate formula gives higher results. However, if the cross-sections are thought to be cracked, the results obtained according to the Rayleigh formula show 1.16-1.62 times more results than the approximate method. After the 5 stories, the proportions changed into the ratios of 1.21-1.39 and 1.82-2.10 respectively.

Keywords: Reinforced concrete building, Period, World Earthquake Codes, 2018 Turkish Earthquake Regulations, Cracked Section

*Sorumlu yazar: mharslan@selcuk.edu.tr
Geliş Tarihi: 30.10.2018, Kabul Tarihi: 13.03.2019

1. Giriş

Bir binanın deprem etkisi altında analizi için yapının doğal titreşim periyodunun bilinmesi gerekmektedir. Çok karmaşık olmayan yapıların deprem hesabında kullanılan eşdeğer deprem yükü yöntemine göre yapıya gelecek olan deprem yükü yapının doğal titreşim periyodu (ya da birinci mod periyodu) ile direkt ilgilidir. Tüm yapı ve deprem yönetmeliklerinde periyod değerinin hesaplanması için yaklaşık formüller verilmiştir. Bununla beraber yönetmeliklerde ayrıca yaklaşık formüller yerine, temelde yapının hareketi sırasında potansiyel enerjinin kinetik enerjiye olan eşitliği prensibinden ortaya çıkan Rayleigh oranı gibi, kesin değere oldukça yakın değerler veren formüller kullanılmaya da başlanmıştır. Yapılar üzerinde yapılan yapı sağlığı izleme çalışmaları gerçek yapılarda deneysel olarak hesaplanan periyod değeri ile analitik olarak hesaplanan ve “kesin” olarak nitelendirilen periyod değerleri arasında çok önemli farklılıklar bulunduğunu ortaya çıkarmıştır. Bunun en önemli nedeni ise hesaplarda kabul edilen kütle ve rijitlik değerleri ile bu değerlerin yapı içinde dağılımının kabul edilenden oldukça farklı olmasıdır. Ayrıca yapıda bulunan bölme duvar gibi rijitliği artıran elemanlarda çoğu zaman analitik hesaplamalarda ihmal edilmektedir. Örneğin literatürde doğal titreşim periyodunun hesabı için yapılan çalışmalardan [1-4] yapı doğal titreşim periyodunun dolgu duvarların varlığı ile önemli olarak azaldığı görülmüştür. Yapının sönüm oranı, yapının türü, rijitliğin yapı içinde dağılımı da yine yapının periyodunu değiştiren diğer parametrelerdir.

Yapıların deprem analizi için izlenen prosedür deprem yönetmeliklerinde tarif edilmiştir. Deprem yönetmeliklerinde tanımlanan prosedüre göre çok yüksek olmayan ve düzenli yapıların deprem hesabında öncelikle yapının doğal titreşim periyodu bulunur. Ardından depreme verdiği bir cevap olan periyoda bağlı olarak yapıya gelecek olan tasarım ivme değeri ile yapının kütlelerinin çarpılmasıyla yapıya etkiyecek elastik deprem kuvveti hesaplanmış olur. Görüldüğü gibi yapıya gelecek olan deprem kuvveti periyodun bir fonksiyonudur. Bu nedenle deprem kuvvetinin belirli bir doğrulukta hesaplanabilmesi ancak periyodun belirli bir doğrulukta tahmin edilebilmesine bağlıdır.

Periyod hesabında temel ve etkili iki parametrenin doğru tespit edilmesi çok önemlidir. Bunlardan birisi salınım sırasında yapının etkin külesidir. Yönetmeliklerde deprem sırasında baz alınacak olan kütle ile ilgili çeşitli yaklaşımlar vardır. Bir diğer parametre olan yapının yatay rijitliği ise kütleyle göre daha karmaşık bir yapıdadır. Yapıda artan deformasyonlarla beraber yapı elemanlarında meydana gelen çatlama ve elemanların rijitlik tanımlamalarındaki zorluklar bu parametrenin hesabını zorlaştırmaktadır. Örneğin Türk deprem yönetmeliğinde 1998 ve 2007 versiyonlarında [5, 6] tasarım için periyod hesabında elemanların rijitlik hesaplarında kesitlerde meydana gelen çatlama düşünülmez iken 2018 deprem yönetmeliğinde [7] elemanların türüne göre değişik oranlarda çatlama ve rijitlik kayıpları önerilmektedir. Bu durum yapının hesaplanan periyodunda değişikliğe ve dolayısıyla tasarım kuvvetlerinin ve deplasman değerlerinin değişmesine neden olmaktadır. Bununla beraber yönetmeliklerde periyod hesabı için farklı bağıntıların da verilmiş olması yine yapının periyod hesabında önemli farklılıklara neden olmaktadır.

Deprem yönetmeliklerinde verilen yaklaşık bağıntılar birbirinden farklı sonuçlar verebilmektedir. Çoğu zaman aynı ülkede kullanılan yönetmeliklerde bile periyod hesapları birbirinden farklı olabilmektedir. Örneğin ABD’de ASCE 7-16 [8] ve UBC-1997 [9] standartlarındaki periyod hesaplarında farklı denklemler önerilmiştir. Benzer durum Türkiye’de 1998, 2007 ve 2018 deprem yönetmeliklerinde de vardır.

Deprem yönetmeliklerinde kullanılan yaklaşımlar aynı teorik altyapıya bağlı olarak çıkarılmış olduğu için periyod hesabında kalıp ampirik yaklaşım aynıdır. Örneğin tüm yönetmeliklerde [9-12] yapı doğal titreşim periyodu Eşitlik 1’deki gibi ifade edilmektedir. Burada, yapı türüne bağlı olarak kullanılan katsayı (α), bina yüksekliğini ifade eden katsayı (H) ve tüm yönetmeliklerde değeri $\frac{3}{4}$ olan sabit bir kat sayı (β) kullanılmaktadır.

$$T = \alpha \cdot H^\beta \quad (1)$$

Yönetmeliklerde verilen bu bağıntılardan bulunan periyod değerleri yukarıda açıklanan sebeplerden dolayı gerçekte hesaplanandan daha büyüktür. Örneğin Hong ve Hwang[13] ile Goel ve Chopra [14] yapmış oldukları çalışmada bunu ortaya koymuşlardır.

Bu çalışmada ise betonarme çerçeve türü yapıların periyodlarının hesabında kullanılan periyod hesaplarının örnek olarak seçilen bir plan türü üzerinden irdelemesi yapılmıştır. Çalışmanın temel

motivasyonunu 2007 ve 2018 Türk Deprem Yönetmeliklerinde verilen periyod formüllerinin karşılaştırması oluştursa da çalışmada ASCE ve EC8 [15] gibi yönetmelikler ile Rayleigh yöntemi ile bulunan sonuçlar da karşılaştırılmıştır. Bu bağlamda karşılaştırmanın daha kolay yorumlanabilir sonuçlar vermesi için bünyesinde herhangi bir düzensizlik bulunmayan çerçeve türü bir model bina seçilmiştir. Seçilen model için kat sayısı 2-3-5-7-9-11 olarak değiştirilmiştir. Çerçeveler ETABS programında modellenmiş ve programdan elde edilen sonuçlara göre periyod hesapları yapılmıştır.

2. Yönetmeliklerde Yer Alan Periyod Denklemleri

Yapıların eşdeğer deprem yükü yöntemine göre tasarımında 1.mod hâkim periyod olarak dikkate alınmaktadır. Bu periyodun hesabında farklı yönetmelikler yaklaşık formüller önermektedir. Literatürde gerçek yapılar üzerinde yapılan dinamik deneylerin yönetmeliklerde verilen formüllerden oldukça farklı periyod değerleri verdiği bilinmektedir [1, 3]. Periyodun doğru hesaplanmasının eşdeğer deprem yükü yöntemine göre önemi çok büyüktür. Zira yönetmeliklerde deprem sırasında yapıya etki edecek olan elastik ivme değeri yapının periyoduna bağlı olarak bir spektrum grafiği üzerinden hesaplanmaktadır. Bu önemden dolayı yönetmeliklerde yaklaşık formüllerin yanında Rayleigh&Ritz tarafından 1877 ve 1909 yıllarında önerilen [16] literatürde Rayleigh metodu olarak geçen formül kullanılmaktadır. Rayleigh metodu birinci mod titreşimi için oldukça tutucu sonuçlar vermektedir. Yönetmeliklerde yer alan yaklaşık formüller genellikle Rayleigh tarafından önerilen formüllere göre daha küçük sonuçlar vermektedir. Bu farkın en önemli nedeni, analitik hesaplarda göz önüne alınmayan dolgu duvarların rijitliği artırıcı etkisidir. Dolayısıyla binanın gerçek özel periyodu analitik olarak hesaplanan değerden küçüktür; yani, analitik olarak hesaplanan periyod değeri güvensiz yönde kalmaktadır. Bu durum yaklaşık özel periyod formüllerini yeniden gündeme getirmiş ve son yıllarda hazırlanan birçok çağdaş deprem yönetmeliğinde, analitik olarak hesaplanan değere göre oldukça küçük periyod değerleri veren yaklaşık formüller önerilmiştir.

Bu çalışmada, sırasıyla aşağıdaki yönetmeliklerde yer alan yaklaşık özel periyod formülleri, farklı kat sayısına sahip örnek yapıya uygulanarak irdelenmekte ve uygulamada karşılaşılabilecek olumsuzluklar üzerinde durularak bazı tavsiyelerde bulunmaktadır. Aşağıda detayları açıklanan yönetmelik formüllerinden ilk üçü Türkiye’de son yirmi yıldır yürürlükte kalmış ve 2018 yılında yayımlanmış deprem yönetmelikleridir. Diğer formüller ise Amerika, Avrupa, İran, İsrail, Yunanistan ve Hindistan yönetmeliklerinden alınarak irdeleme yapılmıştır.

Türkiye’de 1998 yılında Afet Bölgelerinde Yapılacak Yapılar Hakkında Yönetmelik (ABYYHY 1998) adıyla yürürlüğe giren bu yönetmelikte Eşdeğer Deprem Yükü yönteminin (EDYY) uygulandığı tüm binaların 1.mod titreşim periyodu Eş.2’de verilen Rayleigh formülüne göre hesaplanmaktadır. Ancak, birinci ve ikinci derece deprem bölgelerinde $H_N \leq 25m$ koşulunu sağlayan binaların, üçüncü ve dördüncü derece deprem bölgelerinde ise EDYY’nin uygulandığı tüm binaların birinci doğal titreşim periyodunun Eş.3’de verilen yaklaşık yöntemle hesaplanmasına izin verilmiştir. Ancak birinci ve ikinci derece deprem bölgelerinde bulunan yapıların yüksekliklerinin 25m’den büyük olması durumunda ise Rayleigh formülünün kullanılması zorunluluğu bildirilmiştir. Burada, her bir katın kütlesi (m_i), ilgili katın deplasmanı (d_{fi}) ve ilgili kata gelen fiktif yük (F_{fi}) kullanılarak periyot hesabı yapılmaktadır.

$$T_1 = 2\pi * \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{m_i * d_{fi}^2}{F_{fi} * d_{fi}}} \quad (2)$$

$$T_1 \approx T_{1A} = C_t * H_N^{3/4} \quad (3)$$

Burada H_N değeri tabii zemin üzerinden olan toplam bina yüksekliğini temsil ederken, C_t değeri binanın taşıyıcı sistemine bağlı olarak tanımlanan bir katsayıdır. Taşıyıcı sistemi sadece betonarme çerçevelerden veya dış merkez çaprazlı çelik perdelerden oluşan binalarda $C_t=0.07$, taşıyıcı sistemi sadece çelik çerçevelerden oluşan binalarda $C_t=0.08$, diğer tüm binalarda ise $C_t=0.05$ alınacağı belirtilmiştir. Bu çalışmada betonarme çerçeveli yapılar incelendiğinden $C_t=0.07$ olarak dikkate alınmıştır.

- a. Türkiye’de 2007 yılında kapsamlı bir değişiklikle yürürlüğe giren Deprem Bölgelerinde Yapılacak Binalar Hakkında Yönetmelik’de kullanılan hesap ve tasarım kurallarının birçoğu ABYYHY-1998 esas alınarak oluşturulmuştur. Bu iki yönetmelik incelendiğinde, aralarında bazı farkların olduğu bilinse de TDY-2007 yönetmeliğinin temelini ABYYHY-1998 yönetmeliği oluşturmaktadır. 2007 yönetmeliğinde periyod hesabında 1998 yönetmeliğinde var olan Rayleigh formülü olduğu gibi kullanılmaktadır. Ancak 2007 yönetmeliğindeki değişimlerden biri de amprik olarak hesap edilen periyod formülündeki değişimdir. 2007 yönetmeliği ile bodrum katlar hariç kat sayısı $N > 13$ olan binalarda doğal periyod, $0.1N$ ’den daha büyük alınmayacağı belirtilmiştir. Bununla beraber bu yönetmeliğin mevcut yapıların performansının belirlenmesi kısmında kolon, kiriş ve perdelerin rijitliklerinin çatlamış kesit kabulü ile düşürülmesi gerektiğinden bahsedilmektedir.
- b. TDY-2007 yönetmeliği yayımlandıktan 11 yıl sonra 2019 yılı Ocak ayında TBDY yönetmeliği köklü değişiklikler ile yürürlüğe girmiştir. Bu yönetmelik ile ABYYHY-1998 ve TDY-2007’de var olan Rayleigh formülü, yapıların doğal titreşim periyodunun hesabında kullanılmaya devam edilecektir. Ancak TDY-1998’de var olan amprik formül katsayısı değiştirilerek bu yönetmeliğe dönüş yapılmıştır. Burada amprik formülün kullanılabilmesi için ayrıca şartlar da getirilmiştir. Deprem tasarım sınıfı ($DTS=1, 1a, 2, 2a$) ve bina yükseklik sınıfı ($BYS \geq 6$) olan binalarda ve $DTS=3, 3a, 4, 4a$ olan tüm binalarda hâkim doğal titreşim periyodu Rayleigh formülünden hesaplanmaksızın, doğrudan Eş.4’de verilen amprik T_{PA} olarak alınabileceği belirtilmiştir.

$$T_{PA} = C_t * H_N^{3/4} \quad (4)$$

Burada taşıyıcı sistemi sadece betonarme çerçevelerden oluşan binalarda $C_t=0.1$, çelik çerçevelerden veya çaprazlı çelik çerçevelerden oluşan binalarda $C_t=0.08$, diğer tüm binalarda ise $C_t=0.07$ alınacağı belirtilmiştir. Bu çalışmada betonarme çerçeve yapılar incelendiğinden $C_t=0.1$ olarak alınmıştır. Bununla beraber TBDY-2018’de en radikal farklılığın yeni yapılacak ve mevcut yapıların periyod hesabında kolon, kiriş ve perdelerin rijitliklerinin çatlamış kesit kabulüne göre yapılmasının olduğu görülmektedir.

- c) Mevcut Amerikan yönetmeliği olan ASCE 7-16, daha önceki versiyonları olan ASCE 7-02, 7-05, 7-10 yönetmeliklerinde olduğu gibi Rayleigh periyodunu kullanmamaktadır. Yaklaşık periyod hesabı 2 farklı amprik formül ile gerçekleştirilmektedir. Birincisi Eş.5’de verilen ve aynı zamanda TDY-2007’de kullanılan formülün aynısıdır. Ancak burada kat sayısının $N < 12$ olması şartı getirilmiştir. İkincisi ise Eş.6’da ifade edilen ve diğer yönetmeliklerde de olan amprik formülün benzeridir.

$$T = 0.1N \quad (5)$$

$$T_a = C_t * H_N^x \quad (6)$$

Burada yapının türüne bağlı olarak ASCE 7-16 yönetmeliğinde toplam beş adet C_t ve x değerleri tablo halinde verilmektedir. Bunlardan bazıları, moment aktaran çelik çerçeve sistemler için $C_t=0.0724$ $x=0.8$ verilmişken, betonarme çerçeve sistemlerde $C_t=0.0466$ $x=0.9$ olarak dikkate alınması gerektiği belirtilmiştir. İlgili tablodaki sınıfa girmeyen diğer tüm yapılar için ise $C_t=0.0488$ $x=0.75$ alınması gerektiği ifade edilmiştir. Bu çalışmada betonarme çerçeve yapılar incelendiğinden $C_t=0.0466$, x ise 0.9 olarak alınmıştır.

- d) Bir diğer Amerikan bina yönetmeliği olan ve 1997 versiyonundan sonra yürürlükten kalkan Uniform Building Code [9]’de de Rayleigh formülüne benzer doğal titreşim periyodunu hesaplama metodu kullanılmaktadır. Eş.7’de kullanılan periyod formülü verilmiştir.

$$T_1 = 2\pi * \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{w_i * \delta_i^2}{F_i * \delta_i * g}} \quad (7)$$

Burada her kata uygulanan yatay kuvvet (F_i), uygulanan yatay kuvvete bağılı oluşan deplasman (δ_i), yapının depreme esas ağırlığı (w_i), yer çekimi ivmesi (g) olarak ifade edilmektedir. Bunun yanında tüm binalarda uygulanabilecek yaklaşık periyod hesabında kullanılacak ampirik formül verilmektedir. Eş.8 diğer yönetmeliklerdeki ampirik formüllere bezerdir.

$$T = C_t * H_N^{3/4} \quad (8)$$

Burada çelik çerçevesel yapılar için $C_t=0.0853$, betonarme çerçevelerden oluşan binalarda ve eksantrik takviyeli çerçevelerde $C_t=0.0731$, diğer tüm binalar için ise C_t 'nin 0.0488 alınabileceği ifade edilmiştir. Bu çalışmada betonarme çerçevesel yapılar incelendiğinden C_t değeri 0.0731 olarak alınmıştır.

e) Avrupa yönetmeliği olan Eurocode 8 [15]'in güncel hali olan 2004 versiyonunda da doğal titreşim periyodu tayininde Rayleigh formülü kullanılmaktadır. Yaklaşık ampirik formül için ise bina yüksekliğinin 40 m'ye kadar olan kısmı için Eş.9'da verilen formülün kullanılacağı ifade edilmiştir. Formüldeki H değeri, temelden ya da rijit bodrum seviyesi üzerinden hesaplanan toplam yüksekliği belirtmektedir. C_t değeri moment aktaran çelik çerçevesel sistemlerde 0.085, betonarme çerçevelerde ve eksantrik takviyeli çerçevelerde 0.075, diğer tüm yapılarda ise 0.050 alınabileceği belirtilmiştir.

$$T = C_t * H^{3/4} \quad (9)$$

f) İran yönetmeliğinde [17]'de UBC-1997'deki Rayleigh formülü doğal titreşim periyodunu hesaplamada kullanılmaktadır. Eş.10 ve Eş.11'de dolgu duvarın çerçeve sisteme bitişik ve ayrı olması durumu için iki farklı ampirik formül verilmiştir. Eğer moment aktaran çerçeve sistemlerde dolgu duvarlar çerçeveye bitişikse, aşağıdaki formülden elde edilen periyod değerinin %80'inin alınacağı belirtilmektedir.

$$T = 0.07 * H^{3/4} \quad (10)$$

Eğer moment aktaran çerçeve sistemlerde dolgu duvarlar çerçeveye bitişik değilse

$$T = 0.07 * H^{3/4} \quad (11)$$

Geriye kalan diğer tüm binalarda ise kullanılacak periyod formülü Eş.12'deki gibi verilmiştir.

$$T = 0.05 * H^{3/4} \quad (12)$$

Burada H metre cinsinden temel seviyesinden itibaren toplam bina yüksekliği olarak ifade edilmektedir. Ayrıca eğer çatı katının ağırlığı kat ağırlığının %25'inden fazlaysa çatı katı yüksekliği de toplam yüksekliğe dâhil edilmesi gerektiği belirtilmiştir. Bu çalışmada betonarme çerçevesel yapılar incelendiğinden $C_t=0.07$ olarak alınmıştır.

g) Yunanistan yönetmeliğinde [18]'de doğal titreşim periyodu hesabında Rayleigh formülü kullanılmaktadır. Dikdörtgen plan görüntüsüne sahip binalar için aşağıdaki Eş.13 kullanılarak temel periyodun bulunabileceği belirtilmektedir.

$$T = 0.09 * \frac{H}{\sqrt{L}} * \sqrt{\frac{H}{H + \rho * L}} \quad (13)$$

Burada, H: Toplam bina yüksekliğini, L: Deprem analizi yapılan doğrultudaki bina uzunluğunu ve ρ : Deprem hesabı yapılan doğrultudaki toplam duvar en kesit alanının, toplam kolon ve duvar en

kesit alanları toplamına oranıdır. Bu çalışmada binada dolgu duvarların olması durumu ve ihmal edilmesi durumuna göre iki farklı analiz yapılmıştır. Dolgu duvarın olması durumunda $\rho=0.4$ olarak alınmıştır.

h) İsrail Yönetmeliğinde [19] eşdeğer deprem yükü hesabının uygulanabileceği yapılarda yapının doğal titreşim periyodu için aşağıdaki eşitlikler kullanılabilir. Eğer yapı, betonarme veya eksantrik sertleştirilmiş çelik çerçevelerden oluşuyorsa Eş.14, yalnızca çelik çerçeveli bir sistem ise Eş.15, bunların dışındaki yapılar için ise Eş.16'nın kullanılabilceği belirtilmektedir. H, metre cinsinden ifade edilmektedir. Bu çalışmada betonarme çerçeveli yapılar incelendiğinden periyod hesabındaki ilgili çarpan 0.075 olarak alınmıştır.

$$T = 0.075 * H^{3/4} \quad (14)$$

$$T = 0.085 * H^{3/4} \quad (15)$$

$$T = 0.050 * H^{3/4} \quad (16)$$

ı) Hindistan yönetmeliği [20]' de İsrail ve Eurocode 8 yönetmeliklerinde olduğu gibi yapıların yaklaşık doğal titreşim periyodlarının hesabında aynı formülleri kullanılmaktadır. Ancak Hindistan yönetmeliğinde yaklaşık periyod hesabında moment aktaran çerçeve binalarda dolgu duvarın olmaması durumu düşünülerek aşağıdaki iki ampirik formül önerilmiştir. Eş.17 betonarme binalar için, Eş.18 ise çelik çerçeveli binalar için önerilmektedir. Burada moment aktaran tuğla dolgulu tüm binalar için diğer yönetmeliklerden farklı bir formül Eş.19 ile önerilmektedir. Burada h, binanın metre cinsinden yüksekliğini, d ise binanın deprem yönüne bağlı olarak dikkate alınan plan düzlemindeki metre cinsinden uzunluğunu temsil etmektedir. Hesaplamalarda 0.075 katsayısı kullanılmıştır. Deprem doğrultusundaki uzunluk(d) olarak ise 15m alınmıştır.

$$T_a = 0.075 * h^{3/4} \quad (17)$$

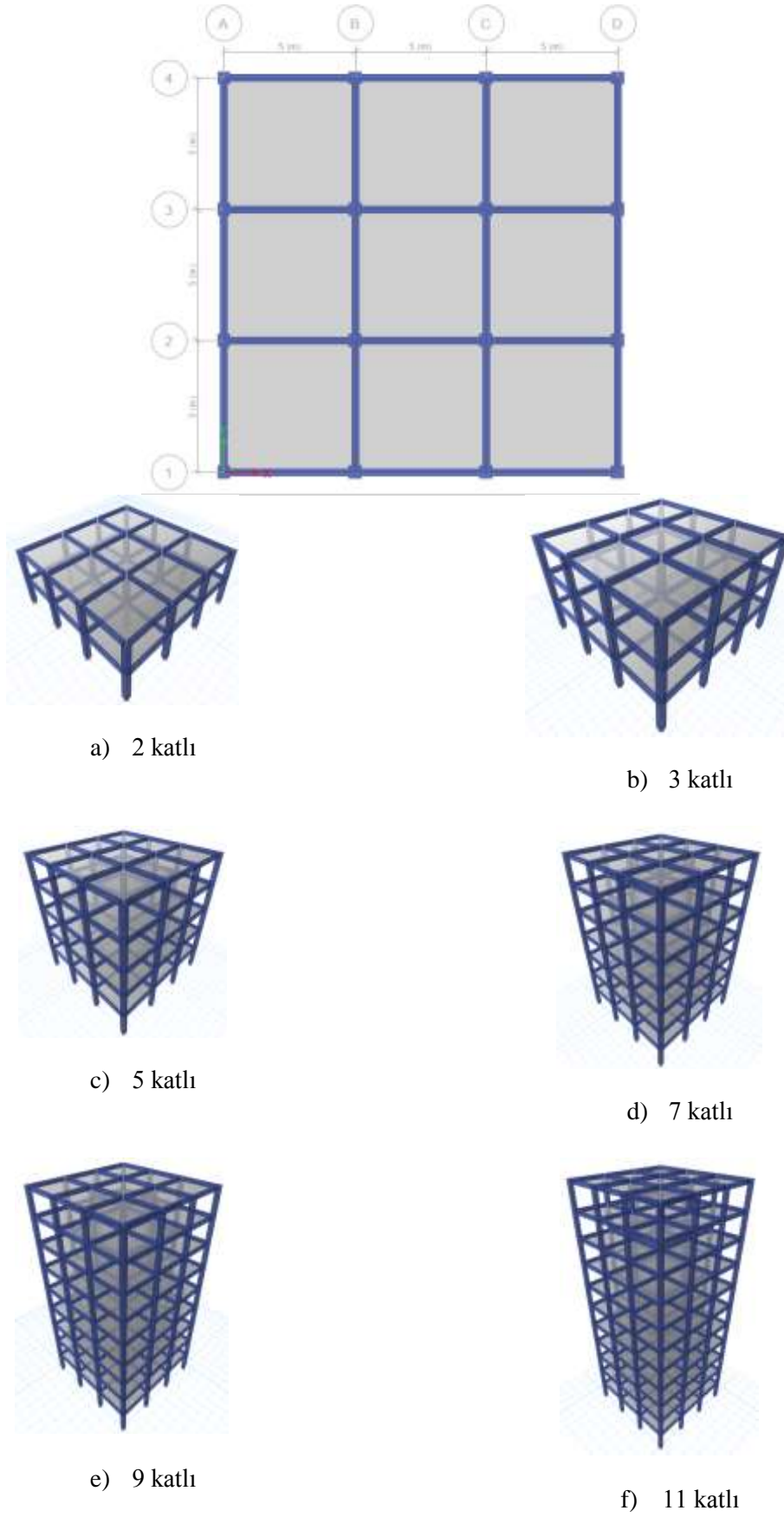
$$T_a = 0.085 * h^{3/4} \quad (18)$$

$$T_a = \frac{0.09}{\sqrt{d}} * h \quad (19)$$

Yukarıda belirtilen tüm yönetmeliklerde yapının doğal titreşim periyodu yapı yüksekliğinin bir fonksiyonudur. Bununla beraber yapının taşıyıcı sistem türüne göre formüllerdeki katsayılar değişmektedir. Hindistan ve Yunanistan yönetmeliklerinde yapıda bulunan dolgu duvara göre formül değişmektedir.

3. Analitik Çalışma

Bu çalışmada Deprem Yönetmeliklerinde verilen ve yukarıda özetlenen periyod formülleri ve periyod hesabına etkin parametreler analitik bir çalışma yapılarak karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmanın daha rahat yorumlanabilir sonuçlar vermesi için bünyesinde herhangi bir düzensizlik bulunmayan çerçeve türü bir model bina seçilmiştir. Seçilen model için kat sayısı 2-3-5-7-9-11 olarak değiştirilmiştir. Çerçeveler ETABS programında modellenmiş ve programdan elde edilen sonuçlara göre periyod hesapları yapılmıştır. Tasarlanan modelde kat yüksekliği 3.5 metre seçilmiştir. Planda her iki yönde toplam uzunluğu 15'er metre olan binanın aks aralıkları 5 metre olarak belirlenmiştir. Şekil 1'de modellenen binaların kat planı ve 3D modelleri verilmiştir.



Şekil 1. Modellenen binanın plan ve 3D görünümü

Taşıyıcı sistemde kesitler kolonlar için 50/50 cm ve kirişler için 25/50 cm olarak belirlenmiştir. Kolon ve kiriş kesitleri her katta sabit aynı seçilmiştir. Temel ankastre olarak modellenmiş ve döşeme kalınlığı ise 15 cm alınmıştır. Yapı geometrisi belirlenmiş olan sistemde C30 sınıfı beton ve S420 sınıfı donatı kullanılmıştır. Binanın taşıyıcı sistemi, deprem yüklerinin süneklik düzeyi yüksek betonarme çerçevelerle birlikte taşındığı sistem olarak dikkate alınmıştır. Kat planında düzenli bir taşıyıcı eleman yerleşimi yapılarak düzensizliklerin etkisi göz önünde bulundurulmamıştır.

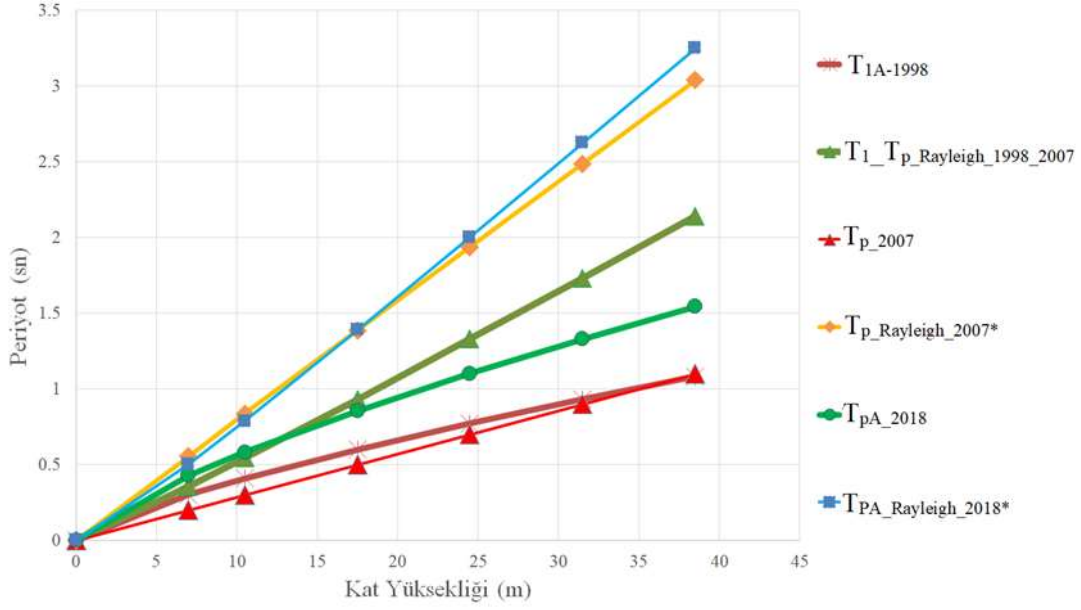
Döşeme üzerindeki ölü ve hareketli yükler sırasıyla $g=2.2\text{kN/m}^2$ ve $q=2.0\text{kN/m}^2$ olarak her katta sabit olacak şekilde alınmıştır. Ayrıca binada 20cm'lik dış duvar yükü ve 10cm'lik iç duvar yükü sırasıyla $g_d=12\text{kN/m}$ ve $g_i=9\text{kN/m}$ olacak şekilde hesaba katılmıştır. Yapılan analizlerde, dolgu duvarların betonarme çerçeve sisteme temas etmediği düşünülmüş olup hesaplamalarda yalnızca ölü yük olarak dikkate alınmıştır.

Modelleme sonucunda elde edilen periyod değerleri Tablo 1-Tablo 3 ve Şekil 2-Şekil 5 olacak şekilde verilmiştir. Tablo 1'de 1998, 2007 ve 2018 Türk Deprem Yönetmeliklerine göre hesaplanmış yapı periyodları yer almaktadır. Tablodan görüleceği gibi Rayleigh yöntemine göre periyod hesabı 2007 ve 2018 deprem yönetmeliklerinde iki farklı şekilde yapılmıştır. * ile işaretlenmiş olan periyod kesitlerde deprem sırasında meydana gelecek olan çatlama göre bulunmuştur. Kesitlerde çatlama ile oluşacak atalet kayıpları TDY-2007 ve TBDY-2018'de verilmiştir. Genel olarak çatlamanın kirişler ataletlerinde daha büyük bir azaltıcı etki yapacağı yönetmeliklerde belirtilmiştir. TDY-2007'de kirişler için kesit atalet kaybının %60 kolon ve perdelerde ise eksenel yüke bağlı olarak %20~%60 aralığında olması gerektiği söylenmektedir. TBDY-2018'de ise kirişlerde kaybın %65 kolonlarda %30 perdelerde ise %50 olması gerektiği söylenmektedir. Özellikle Rayleigh yöntemine göre yapılan çatlama kesit varsayımı ile yapılan hesapların diğer ampirik yöntemlere göre 2.5-3.0 kata yakın daha büyük değer verdiği görülmektedir. Gerçek yapılarda dolgu duvarların varlığı ve bitişik nizam etkisi ile yapının salınım sırasındaki kütesinin hesap edilen teorik kütle göre daha az olma ihtimali gerçekte periyodun daha az olacağı anlamına gelmektedir. Bu durumda yönetmelikte verilen yaklaşık denklemlerin Rayleigh formülüne göre daha tutucu sonuçlar vermesi doğaldır.

Tablo1. Türk Deprem Yönetmeliklerine göre bina birinci mod periyodları

Bina	ABYYHY-1998		TDY-2007			TBDY-2018	
	$T_{1A}=C_t \cdot H_N^{3/4}$	Rayleigh	$T_p=0.1N$	Rayleigh	Rayleigh*	$T_{PA}=C_t \cdot H_N^{3/4}$	Rayleigh*
7	0.301	0.355	0.200	0.355	0.555	0.430	0.501
10.5	0.408	0.544	0.300	0.544	0.838	0.583	0.788
17.5	0.598	0.933	0.500	0.933	1.388	0.855	1.389
24.5	0.770	1.329	0.700	1.329	1.936	1.101	2.003
31.5	0.930	1.731	0.900	1.731	2.486	1.329	2.624
38.5	1.081	2.139	1.100	2.139	3.04	1.545	3.249

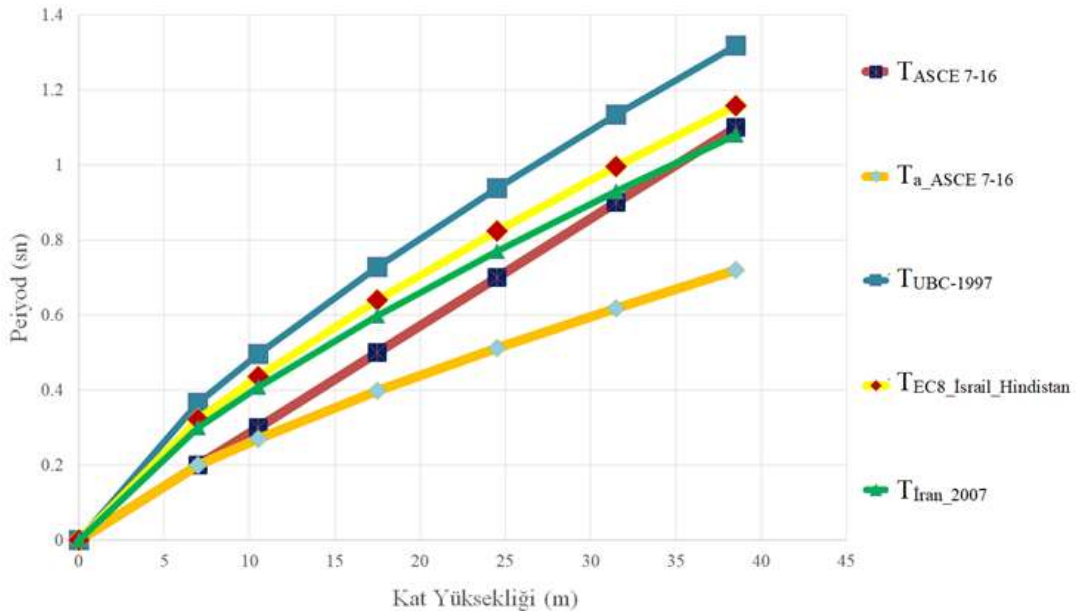
Tablo 2 ve Tablo 3'de diğer yönetmeliklerin yaklaşımları verilmiştir. Tablo 2'de verilen yönetmelik formüllerinde dolgu duvarların varlığı düşünülmektedir. Bu sonuçlara göre en tutucu periyod formülünün ASCE 7-16 tarafından önerildiği görülmektedir.



Şekil 2. Periyodların yapı yüksekliğine göre değişimi

Tablo2. Dolgu duvarın dikkate alınmadığı yönetmeliklere ait periyod hesapları

Bina Yüksekliği (m)	ASCE 7-16		UBC-1997	EC-8/ İsrail ve Hindistan	İRAN-2007
	$T=0.1N$	$T_a = C_t * H_N^x$	$T=C_t * H_N^{3/4}$	$T= C_t * H^{3/4}$	$T= C_t * H^{3/4}$
7	0.200	0.200	0.367	0.322	0.301
10.5	0.300	0.271	0.497	0.437	0.408
17.5	0.500	0.398	0.729	0.641	0.598
24.5	0.700	0.513	0.939	0.825	0.770
31.5	0.900	0.619	1.134	0.997	0.930
38.5	1.100	0.720	1.318	1.159	1.081

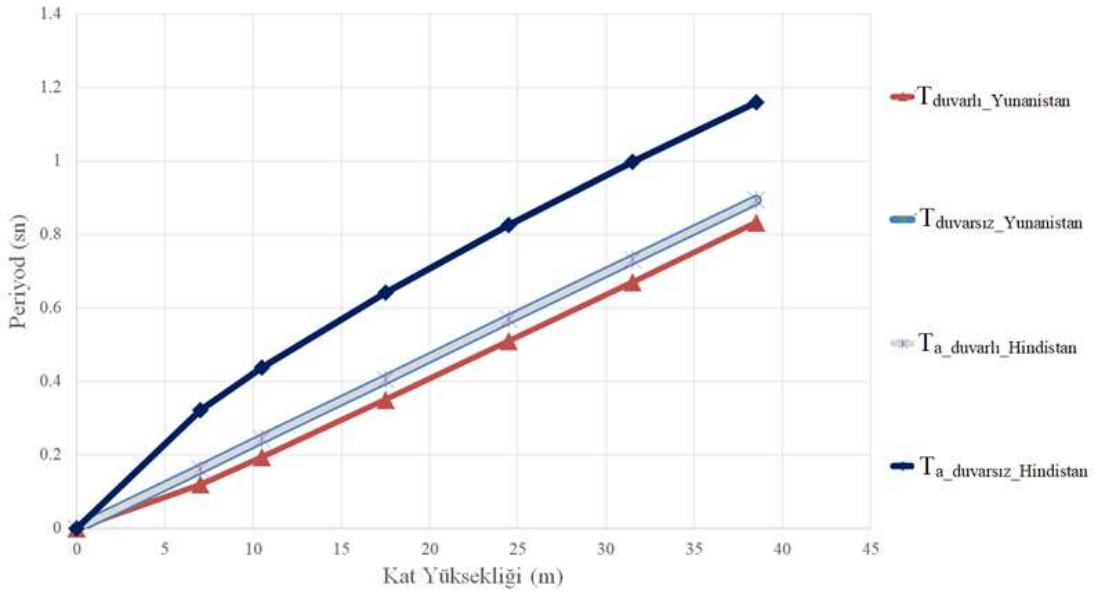


Şekil 3. Periyodların yapı yüksekliğine göre değişimi

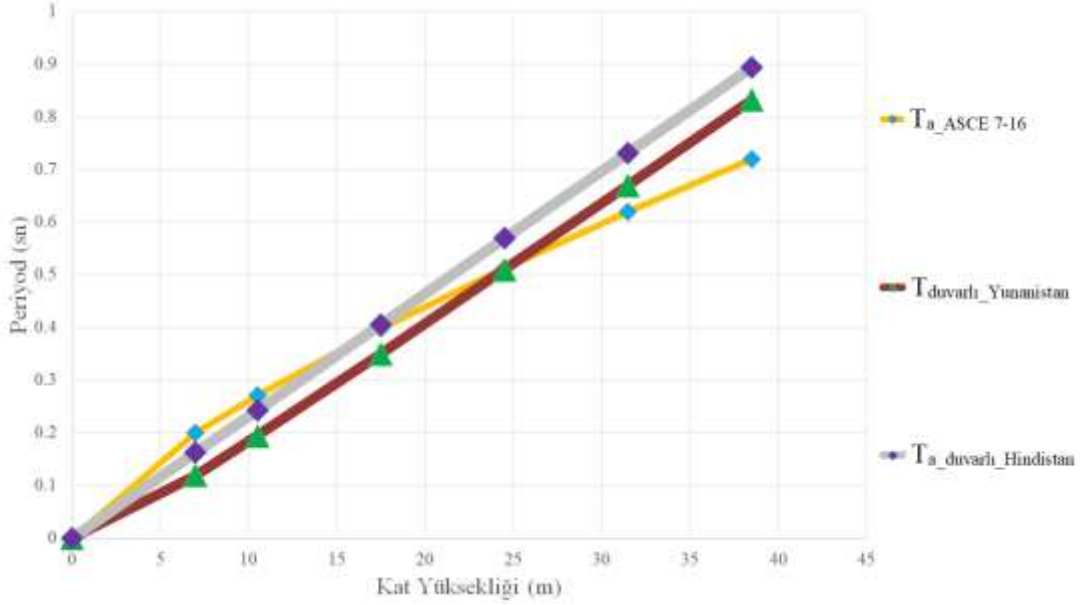
Tablo 3’de ise dolgu duvar varlığını düşünerek hazırlanmış olan Yunanistan ve Hindistan yönetmeliğine göre elde edilen değerler duvarlı ve duvarsız olmak üzere verilmiştir. Yunanistan yönetmeliğinin vermiş olduğu bağıntıya göre yapı yüksekliği arttıkça dolgu duvarın periyoda olan etkisi azalmaktadır. Tabloya göre 38.5 metre yükseklik için fark %7 iken 7 metre yüksekliğe sahip olan binada fark %36’dır. Ama her hâlükârda dolgu duvar periyodu düşürücü etkiye sahiptir. Hindistan yönetmeliğinde de yine dolgu duvar periyodu düşürücü etkiye sahip olduğu görülmektedir fakat oranlar %30~98 arasında değişmektedir. 38.5 metre yükseklik %30 olan fark 7 metre yüksekliğe sahip olan binada %30’a düşmektedir.

Tablo3. Yunanistan ve Hindistan Yönetmeliği

Bina Yüksekliği (m)	Yunanistan Yönetmeliği		Hindistan Yönetmeliği	
	Tuğla Duvarsız $T = 0.09 * \frac{H}{\sqrt{L}}$	Tuğla Duvarlı $T = 0.09 * \frac{H}{\sqrt{L}} * \sqrt{\frac{H}{H + \rho * L}}$	Tuğla Duvarsız $T_a = C_i * h^{3/4}$	Tuğla Duvarlı $T_a = \frac{0.09}{\sqrt{d}} * h$
7	0.162	0.119	0.322	0.162
10.5	0.243	0.194	0.437	0.243
17.5	0.406	0.350	0.641	0.406
24.5	0.569	0.510	0.825	0.569
31.5	0.731	0.670	0.997	0.731
38.5	0.894	0.832	1.159	0.894



Şekil 4. Periyodların yapı yüksekliğine göre değişimi



Şekil 5. ASCE 7-16 ($T_a = C_t \cdot H_N^x$) ile Dolgu duvarlı Yunanistan ve Hindistan Periyodlarının Yapı Yüksekliğine Göre Değişimi

4. Sonuçlar ve Tartışma

Yapılan bu çalışma ile 9 farklı yönetmelikte betonarme yapılar için verilen 16 farklı periyod yaklaşımı kıyaslanmıştır. Yapılan kıyaslamalara göre aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır;

a) 1998, 2007 ve 2018 deprem yönetmeliklerinde ampirik periyod hesapları önemli oranda değişmektedir. Özellikle 2018 yönetmeliğinde bu değişimin etkisi daha fazla görülmektedir. Bunun temel sebebi periyod hesaplamalarında yönetmelikte yer alan çatlama kesit kabulüdür. Örneğin 7 katlı bir betonarme bina için 1998 yönetmeliğine göre 1.081 sn olarak elde edilen periyod değeri, 2018 yönetmeliğinde 1.545 sn olarak bulunmaktadır.

b) 1998, 2007 ve 2018 yönetmeliklerinde verilen ampirik bağıntılar ile Rayleigh yöntemine göre bulunan periyod değerleri arasında çok önemli farklılıklar vardır. Rayleigh yöntemine göre bulunan periyod ile 1998 ve 2018 yönetmeliklerine göre bulunan periyod arasında bina yüksekliği arttıkça artan ve 1.17~1.98 arasında değişen bir oran vardır. Bulunan periyodlar farklı olsa bile 1998 yönetmeliği ile 2018 yönetmeliğine göre hesaplarda bu oran aynı olmaktadır.

c) 2018 yönetmeliğinde bahsedilen Rayleigh yöntemine göre bulunan periyod değeri ampirik $C_t \cdot H_N^x$ formülüne göre bulunan periyod değerinin 1.4 katını aşamaz denilmektedir. Şu durumda 4 ve daha fazla katlı yapılarda (Yüksekliği 14 metreyi geçen) bir yapıda Rayleigh formülü devre dışı kalmaktadır.

d) Rayleigh yöntemine göre bulunan periyod ile 2007 yönetmeliklerine göre bulunan periyod arasında bina yüksekliği arttıkça artan ve 1.78~1.94 arasında değişen bir oran vardır. 2007 yönetmeliğinde verilen çatlama kesit oranlarına göre yapılan modelleme ile elde edilen Rayleigh periyodu ile 0.1N bağıntısından bulunan periyod arasında tüm yükseklikler için 2.78 olarak belirlenen sabit bir oranı bulunmaktadır.

e) ASCE 7-16'de verilen 0.1 N yaklaşımı $C_t \cdot H_N^x$ yaklaşımına göre bina yüksekliği arttıkça daha fazla artan bir seyir göstermektedir.

f) EUROCODE 8-2004, İsrail Yönetmeliği ve Hindistan Yönetmeliğinde verilen bağıntılar aynı olduğu için bulunan sonuçlarda aynıdır.

g) Tüm yönetmelikler içinde en katı değerlerin ASCE 7-16'da verilen $C_t \cdot H_N^x$ yaklaşımı vermektedir. Bu durum özellikle Amerika'da yapılan alan çalışmaları ile elde edilen periyod değerlerine göre yönetmeliğin yapmış olduğu bir kalibrasyon olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca tuğla duvarın varlığı düşünüldüğü zaman ASCE'nin önerdiği denklemin daha gerçekçi olduğu ortaya çıkmaktadır.

h) Yunanistan ve Hindistan yönetmeliklerine tuğla dolgu duvar olması ya da olmaması durumuna göre iki farklı çözüm yapılmıştır. Yönetmeliklere göre özellikle az katlı yapılarda tuğla dolgu duvarın rijitliğe olan etkisi daha fazladır. Tuğla dolgu duvar rijitliği önemli oranda artırmaktadır. Yunanistan

yönetmeliğine göre 38.5 metre yükseklik için fark %7 iken 7 metre yüksekliğe sahip olan binada fark %36'dır. Benzer şekilde Hindistan yönetmeliğinde de oranlar 38.5 metre yükseklik için %30, 7 metre yükseklik içinse %30'a düşmektedir. Bu azalma oranları tartışmaya açıktır. Köse ve Karşlıoğlu [21]'de 26.6 metre ile 42 metre arasında değişen binalarda tuğla duvar varlığı düşünülerek ve düşünülmeden yapılan modellemelere göre dolgu duvarlar %2.86 ila %5.20 arasında değişen azalmalara sebep olmuştur. Yapıların 10-13 katlı olması sebebiyle periyoddaki değişikliğin daha az olması normal karşılanabilir.

Çalışmadan elde edilen bulgular ışığında nihai olarak şu sonuca ulaşılmıştır. Rijitlik ve kütle gibi tahmini kolay olmayan yapısal parametreler kullanılarak yapının doğal titreşim periyodunu gerçek davranışa yakın olarak hesaplamak oldukça iddialı bir yaklaşımdır. Bu nedenle yönetmeliklerin vermiş olduğu periyod hesaplarının mümkün olduğunca basitleştirilmesi karmaşık bir problemin rahat anlaşılması adına normal karşılanmaktadır. Bununla beraber binanın doğal titreşim periyodunun hesabı her ne kadar oldukça basit ampirik yaklaşımlarla ifade edilmiş olsa da elde edilen sonuçların farklılığı deprem hesabında baz alınan tasarım depremlerinin çok farklı seviyede olmasına da neden olmaktadır. Özellikle tuğla duvarların yapı periyoduna önemli etki yaptığı önerilen ampirik yaklaşımlarda da görülmektedir. Bu nedenle ileriki çalışmalarda betonarme yapılarda meydana gelen çatlama etkisi mutlaka düşünülmelidir. Ayrıca dolgu duvar uzunluğun yanında, duvarın rijitlik, düşeyde ve yatayda (planda) kat içinde dizilimi vs. gibi etmenlerin periyod hesabında yerinin olması ve yapıda bulunan perde elemanlarının da bir parametreye bağlı olarak periyod formülünde ifade edilmeleri gerekmektedir.

Kaynaklar

- [1] Crowley H., Pinho R. 2004. Period-Height Relationship for Existing European Reinforced Concrete Buildings. *Journal of Earthquake Engineering*, 8: 93-119.
- [2] Crowley H, Pinho R. 2006. Simplified equations for estimating the period of vibration of existing buildings. *First European conference on earthquake engineering and seismology*.
- [3] Kose M.M. 2009. Parameters affecting the fundamental period of RC buildings with infill walls. *Engineering Structures*, 31 (1): 93-102.
- [4] Masi A., Vona M. 2009. Estimation of the Period of Vibration of Existing RC Building Types Based on Experimental Data and Numerical Results. *Increasing Seismic Safety by Combining Engineering Technologies and Seismological Data*, 207-225.
- [5] ABYYHY. 1998. Afet Bölgelerinde Yapılacak Yapılar Hakkında Yönetmelik, Deprem Afetinden Korunma. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2007/07/20070714-7.htm>. (Erişim Tarihi: 10.09.2018).
- [6] TDY. 2007. Deprem Bölgelerinde Yapılacak Binalar Hakkında Yönetmelik. TC Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Afet İşleri Genel Müdürlüğü, Deprem Araştırma Dairesi (Erişim Tarihi: 10.09.2018).
- [7] TBDY. 2018. Türkiye Bina Deprem Yönetmeliği, Deprem Etkisi Altında Binaların Tasarımı için Esaslar. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2018/03/20180318M1-2-1.pdf>. (Erişim Tarihi: 10.09.2018).
- [8] ASCE7-16. 2017. Minimum Design Loads and Associated Criteria for Buildings and Other Structures in Seismic Design Requirements for Building Structures Structural Engineering Institute. <https://www.asce.org/asce-7/>. p. 89-121 (Erişim Tarihi: 10.09.2018).
- [9] UBC-1997. Structural Design Requirements Earthquake Design. p. 9-22. (Erişim Tarihi: 10.09.2018)
- [10] ATC-3-06. 1982. Tentative Provisions for the Development of Seismic Regulations for Buildings. <https://www.atcouncil.org/pdfs/atc306.pdf>. (Erişim Tarihi: 10.09.2018).
- [11] CEN. 2004. Design of concrete structures, Part 1-1: General rules and rules for buildings. Brussels. <https://www.phd.eng.br/wp-content/uploads/2015/12/en.1992.1.1.2004.pdf>. (Erişim Tarihi: 10.09.2018).
- [12] NBCC. 2005. National Building Code of Canada. https://www.nrc-cnrc.gc.ca/obj/doc/solutions-solutions/advisory-consultatifs/codes_centre_centre_codes/revisions_erratarevisions_errata/HC_ER/1990/NBC1990_1st_revision_errata.pdf. (Erişim Tarihi: 10.09.2018).

- [13] Hong L.L., Hwang W.L. 2000. Empirical formula for fundamental vibration periods of reinforced concrete buildings in Taiwan. *Earthquake Engineering and Structural Dynamics*, 29 (3): 327-337.
- [14] Goel, R.K., Chopra A.K. 1997. Period Formulas for Moment-Resisting Frame Buildings. *Journal of Structural Engineering*, 123 (11): 1454-1461.
- [15] EC8. 2004. Design of structures for earthquake resistance in Part 1: General rules, seismic actions and rules for buildings. https://eurocodes.jrc.ec.europa.eu/doc/WS_335/report/EC8_Seismic_Design_of_Buildings-Worked_examples.pdf. (Erişim Tarihi: 10.09.2018).
- [16] Leissa A.W. 2005. The historical bases of the Rayleigh and Ritz methods. *Journal of Sound and Vibration*, 28 (4): 961-978.
- [17] ICPSRDB. 2007. Iranian Code of Practice for Seismic Resistant Design of Buildings. http://iisee.kenken.go.jp/worldlist/26_Iran/Iran%20National%20Seismic%20Code_2007_3rd%20Version_English.pdf. (Erişim Tarihi: 10.09.2018).
- [18] EAK. 2000. Greek code for Seismic Resistant Structures in Organization for Earthquake Resistant Planning and Protection, Ministry of Environment Planning and Public Works, Greece http://iisee.kenken.go.jp/worldlist/21_Greece/21_Greece_Overall.pdf. (Erişim Tarihi: 10.09.2018).
- [19] SI-413. 2009. Design Provisions for Earthquake Resistance of Structures. <https://www.iec.co.il/Suppliers/101862470/Amendment%20No%20to%20SI%20413.pdf>. (Erişim Tarihi: 10.09.2018).
- [20] Indian-Code. 2002. Criteria for Earthquake Resistant Design of Structures, in Design of Structures. http://iisee.kenken.go.jp/worldlist/24_India/24_India_Code.pdf. (Erişim Tarihi: 10.09.2018).
- [21] Köse M.M, Karşlıoğlu Ö. 2007. Dolgu Duvarların Bina Doğal Modal Periyot ve Mod Şekline Olan Etkileri. Altıncı Ulusal Deprem Mühendisliği Konferansı, pp. 261-270, 16-20 Ekim, İstanbul.

Araştırma Makalesi / Research Article

Adli Bilişim Alanında Ağ Analizi

Nur Sena ATALAY, Şengül DOĞAN, Erhan AKBAL*, Türker TUNCER

Fırat Üniversitesi, Adli Bilişim Mühendisliği, Elazığ
(ORCID: 0000-0003-2053-7393)(ORCID:0000-0001-9677-5684)
(ORCID:0000-0002-5257-7560) (ORCID0000-0002-1425-4664)

Öz

Teknolojinin gelişimine bağlı olarak günümüzde aklımıza gelebilecek her alan internet ve ağ kullanımı ile gerçekleşmektedir. Günlük hayatımızın ayrılmaz bir parçası haline gelen ağ kullanımı, internet alışverişleri, veri aktarımları, iş hayatımız gibi birçok alanda internet üzerinden yapılmaktadır. İşlemlerin tamamı kişisel bilgiler, kredi kartı numaraları vb. kullanılarak kişisel bilgilerin paylaşılması ve güvenliğinin iyi sağlanması gereken olgular ile gerçekleşmektedir. Her geçen gün teknolojinin bir seviye daha ilerlemesi ile internet kullanıcılarının da sayısı artmaktadır. İnternet kullanımı olumlu yönleri olduğu kadar beraberinde bilgi güvenliği ve kişisel hayat ihlali gibi tehlikeleri de beraberinde getirmektedir. Büyüyen teknoloji ile bilgisayar korsanları, teknolojiyi ve onu ele geçirme yollarını her geçen gün biraz daha farklı teknikler ile gerçekleştirmektedir. Adli bilişim alanı, dijital ortamlarca iletilen verilerin, her türlü bilişim nesnesinin, mahkemede sayısal delil niteliği taşıyacak şekilde tanımlanması, saklanması, incelenmesi ve mahkemeye sunulması çalışmalarının bütünüdür. Adli bilişim alanında elde edilen bulgular çeşitli donanım ve yazılımlar ile gerçekleşmektedir fakat yazılım ve donanımlar her zaman yeterli olmamaktadır. Bu sebep ile çeşitli test ve analizlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu analizlerden biri de ağ analizidir. Ağ üzerinde gerçekleşen bir olayın aydınlatılması ve çeşitli delillerin elde edilebilmesi için ağ analizi kullanılmaktadır. Günümüzde ağ analizi yapmak ve ağ trafiği dinlemek için çeşitli programlar kullanılmaktadır. Bu çalışmada, adli bilişim alanında olayların aydınlatılmasında ağ analizinin kullanımı ve öneminden bahsedilmiş, ağ analizin de kullanılan programlardan olan Nmap, Zenmap ve NetworkMiner programları incelenerek çeşitli uygulamalara yer verilmiş ve programlar arası yetenek karşılaştırması yapılarak elde edilen bulgular görselleştirilerek sunulmuştur.

Anahtar kelimeler: Adli Bilişim, Ağ analizi, Ağ güvenliği, Nmap, NetworkMiner, Zenmap.

Network Analysis in Digital Forensics

Abstract

Depending on the development of technology, nowadays, every area that may come to our mind is realized through internet and network usage Networking, which is an integral part of our daily life, is done over the internet in many areas such as internet shopping, data transfer and business life. All transactions are performed using personal information, credit card numbers, etc., so as not to share personal information and to provide a good security. With the advancement of technology, the number of internet users is increasing. information security and personal life violations are increasing with the widespread use of the Internet. Growing technology and hackers, technology and ways to obtain it is performing every day with a little different technique. The digital forensic computing area is the collection of data that is transmitted by digital media in a way to be defined as a digital evidence in the court, storing, examining and presenting to the court. Findings in the field of forensic information are made by various hardware and software. However, software and hardware are not always sufficient. Therefore, various tests and analyzes are required. One of these analyzes is network analysis. Network analysis is used to illuminate an event on the network and to obtain various evidence. Today, various programs are used for network analysis and network traffic. In this study, the use and importance of the network analysis in the field of forensic informatics is mentioned and various programs are used by analyzing the Nmap, Zenmap and NetworkMiner programs which are used in network analysis.

Keywords: Digital Forensics, Network analysis, Network security, Nmap, NetworkMiner, Zenmap.

*Sorumlu yazar: erhanakbal@firat.edu.tr
Geliş Tarihi: 06.11.2018, Kabul Tarihi: 18.03.2019

1. Giriş

Günümüzde aklımıza gelebilecek her alan internet kullanımı ile gerçekleşmektedir. İnternet alışverişleri, veri aktarımı, iş yerleri, okullar vb. birçok alanda veri alışverişi internet üzerinden yapılmaktadır. İşlemlerin tamamı kişisel bilgiler, kredi kartı numaraları vb. kullanılarak kişisel bilgilerin paylaşılması ve güvenliğinin iyi sağlanması gereken olgular ile gerçekleşmektedir. İnternet kullanıcılarının günden güne artan sayısı ile internet üzerinden iletilen her veri, başka bir kişinin kötü niyetli bir şekilde zarar görmesinden dolayı tehdit altındadır. Sistem ağına gönderilen verilere güvenlik sağlamak için ağ güvenliği yetersiz kalmaktadır. Büyüyen teknoloji ile bilgisayar korsanları, teknolojiyi ve onu ele geçirme yollarını her geçen gün biraz daha farklı teknikler ile gerçekleştirmektedir. Adli Bilişim, elektronik ortamda muhafaza edilen veya bu ortamlarca iletilen ses, görüntü, veri, bilgi veya bunların birleşiminden oluşan her türlü bilişim nesnesinin, mahkemede sayısal delil niteliği taşıyacak şekilde tanımlanması, saklanması, incelenmesi ve mahkemeye sunulması çalışmalarının bütünüdür. Adli bilişim de elektronik ortamda bulunan bilgilerin uygun yazılımlar ve donanımlar ile delile dönüştürme süreci, hukuki boyuttan daha çok teknik ve uzmanlık isteyen bir iştir. Sürekli gelişen sistemler, yeni donanımlar, yazılımlar ve sosyal medya araçları, artan kullanıcı sayısına bağlı olarak sabit disklerin kopyalarını almak önemli bulguların sonuca ulaşmasında yeterli olmayabilmektedir. Bu nedenden dolayı çeşitli analizlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu analizlerden önemli olanlarından biri de ağ analizidir. Ağ üzerinde gerçekleşen bir olayın aydınlatılması ve çeşitli delillerin elde edilebilmesi için ağ analizi yöntemi kullanılmaktadır. Günümüzde ağ analizi yapmak ve ağ trafiği dinlemek için çeşitli programlar kullanılmaktadır. Programların kullanım amacı genel olarak ağ trafiğini dinlemek, giden ve gelen ağ paketlerini yakalayarak ağ analizi yapmaktır. Bu çalışmada, adli bilişim alanında olayların aydınlatılmasında önemli bir yeri olan ağ analizinin yapılması için kullanılan Nmap, Zenmap ve NetworkMiner programları incelenecektir ve programlar kullanılarak çeşitli uygulamalara yer verilecektir.

Ağ; bilgisayarlar, sunucular, ağ cihazları gibi bir grup aygıtın topluluğunun birbirleri arasında veri alışverişi ve haberleşmesine imkân sağlayan yapı olarak adlandırılabilir [1]. Bir ağın en mükemmel örneği, tüm dünyada milyonlarca insanı birbirine bağlayan internet olarak verilebilir. Bir ağ, fiziksel veya kablosuz bağlantılarla bağlanmış bir dizi farklı bilgisayar sisteminden oluşur. Ölçek, temel çevre birimlerini dünya çapında bulunan büyük veri merkezleri ya da tek bir bilgisayar olabilir. Kapsamı ne olursa olsun, tüm ağlar bilgisayarların veya bireylerin bilgi ve kaynakları birbirleri arasında paylaşmalarına olanak sağlar. Bilgisayar ağları faydalı bir takım amaçlar sunmaktadır. Amaçları arasında e-posta, anlık mesajlaşma, yazıcılar ve giriş cihazları gibi paylaşılan donanım iletişimleri; paylaşılan depolama aygıtlarının kullanımı yoluyla veri aktarımı da vardır. Ağ yapısı, günlük hayatımızın her alanında karşımıza çıkmaktadır ve haliyle verilerimizin bütünlüğü açısından ağ güvenliği çok iyi sağlanmalıdır. Ağ güvenliği, tüm ağ trafiği de dâhil olmak üzere varlıklarının güvenliğini garanti eden bir kuruluşun stratejisidir. Hem yazılım hem donanım teknolojilerini içerir. Ağa erişim, geniş bir tehdit yelpazesini hedefleyen etkin ağ güvenliği tarafından yönetilir ve daha sonra bunların ağa yayılmasını veya ağa girmesini engeller. En etkili ağ güvenliği, ağa erişimini yönetmekle sağlanmaktadır. Ağ güvenliği, ağ üzerinde birden çok savunma katmanını birleştirir. Her ağ güvenlik katmanı, kendi politikalarını ve denetimlerini uygular. Yetkili kullanıcılar ağ kaynaklarına erişebilir, ancak kötü niyetli aktörlerin istismar ve tehditler gerçekleştirmesi engellenir. Ağ erişim kontrolü sürecine göre, her kullanıcının her ağa bağlantısına erişimi olmamalıdır. Potansiyel saldırganlardan korunmak için, her bir kullanıcıyı ve her bir cihazı tanımak gerekir. Ardından güvenlik politikası uygulanabilir. Uyumlu olmayan uç nokta cihazları engellenebilir veya sadece sınırlı erişim bağlantısı sağlanabilir. Ağ güvenliği türlerine örnek olarak antivirüs ve antimalware yazılımları, uygulama güvenliği veri kaybını önleme (DLP), e-posta güvenliği, güvenlik duvarları, mobil cihaz güvenliği, ağ segmentasyonu, güvenlik bilgisi ve etkinlik yönetimi (SIEM), web güvenliği, kablosuz ağ güvenliği, ağ erişim kontrolü (NAC) örnek olarak verilebilir. Sistem ve ağ teknolojisi, çok çeşitli uygulamalar için önemli bir teknolojidir.

Güvenlik gereksinimlerinin karmaşıklığını yönetmek için genel olarak kullanılan bir yöntem olduğunu tanımlamak zordur. Bir bilgisayar korsanı tarafından bir hedef kaynak belirlenebilir, verileri alıp şifresini çözecek ve bir takım mesajı tekrar gönderilebilir. Ağın güvenliğini sağlamak, bilgisayarları güvenli hale getirmek ve mesajları şifrelemek kadar önemlidir. Güvenli bir ağ geliştirirken gizlilik ve bütünlük esas alınarak hareket edilmelidir. Gizlilik faktörüne göre, kimliği doğrulanmayan tarafın

verileri inceleyemeyeceği anlamına gelir. Bütünlük faktörüne göre ise alıcı tarafından alınan verilerin değişmediği veya gönderen tarafından gönderildikten sonra değiştirilmediği esas alınarak hareket edilir. Ağ saldırı türlerinde ağ performansı, kontrolsüz trafik, virüsler vb. gibi faktörler için bir neden olabilecek bazı temel saldırı sınıflarını vardır [2]. Saldırıları iki türde kategorize olmaktadır. Bunlardan ilki olarak pasif saldırı türü örnek verilebilir. Bir ağ saldırganı, ağ üzerinden geçen verileri engellediğinde "Pasif" saldırı olarak adlandırılmaktadır. Bir saldırganın ağın normal çalışmasını kesintiye uğratmak amacıyla kötü amaçlı komutlarını başlattığı saldırı türü ise "Aktif" saldırı olarak adlandırılmaktadır. Tablo 1 ve Tablo 2 ile ağ saldırı türleri detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 1. Aktif saldırı türleri [1-6].

Aktif Saldırı	Spoofing Attack	Kötü amaçlı taraf, ağ üzerindeki ana bilgisayarlaraya yönelik saldırıları başlatmak, veri çalmak, kötü amaçlı yazılım yaymak veya erişim denetimlerini atlamak için ağ üzerindeki başka bir aygıtı veya kullanıcıyı taklit ettiğinde ortaya çıkan saldırı türüdür. IP Spoofing saldırısı, bir ağ üzerinden farklı bir sisteme erişilmek istendiğinde, erişimin sağlandığı IP adresinin sunucu üzerinde farklılık göstermesi ile oluşmaktadır. Kullanılan bu yöntem ile karşı hedefe erişim kısıtlaması olmayan bir aygıtın IP adres bilgisi kullanarak sisteme erişim sağlanabilir. Sisteme erişimi olan aygıtların IP adreslerinin keşfi; nmap ve zenmap gibi ağ keşif ve analiz programları ile elde edilebilmektedir.
	Modification Attack	Modifikasyon saldırısı anlamına gelmektedir. Kötü amaçlı olarak yönlendirme yolunda bazı değişiklikler yaptığında, gönderen mesajı uzun yoldan gönderir. Bu saldırı, gönderen ve alıcı arasında iletişimin gecikmesine neden olmaktadır. Paketlerin yönlendirilmesi amacıyla yönelik olarak yapılan bu saldırı türünün gerçekleşmesinde, nmap, networkminer ve zenmap gibi ağ trafiği dinleme programları kullanılarak, paket dinleme giden ve gelen paketlerin sayısının bilgisi gibi verilerin elde edilmesi saldırıyı kolaylaştırmaktadır.
	Wormhole Attack	Bu saldırıya solucan deliği ya da tünel saldırısı da denilmektedir. Bu saldırıda, bir saldırgan bir noktada bir paket alır ve ağdaki başka bir kötü amaçlı diğer bir bağlantıya yönlendirir. NetworkMiner gibi paket yakalama programları ile paketler hakkında elde edilen bilgiler saldırının gerçekleşmesinde kullanılabilir.
	Denial of Services Attack	Hizmet reddi saldırısında, kötü amaçlı saldırganın iletiyi, ağda ki diğer bir bağlantıya göndermesi ve ağın bant genişliğini tüketmesi ile gerçekleşmektedir. Saldırının asıl amacı, ağı fazla bağlantı isteğiyle meşgul etmektir. Eğer kimliği doğrulanmamış bağlantıdan bir mesaj gelirse, mesajı almayacaktır. Bunun nedeni meşgul ve yeni başlayan alıcı yanıtını beklemek zorunda olmasıdır.
	Sinkhole Attack	Sinkhole, baz istasyonunun tam ve doğru bilgi elde etmesini engelleyen bir servis saldırısıdır. Bu saldırıda, bir bağlantı, tüm komşu bağlantılardan verileri kendine çekmeye çalışmaktadır. Saldırı öncesi doğru bilginin elde edilmesinde ağ trafiği dinleme ve analiz etme programları kullanılabilir.

Tablo 2. Pasif saldırı türleri

Pasif Saldırı	Traffic Analysis	Trafik analizi saldırısında, saldırgan gönderen ve alıcı arasındaki iletişim yolunu algılamaya çalışır. Saldırgan, gönderenin ve alıcının yolundan geçen veri miktarını bulabilmektedir. Trafik analizinde verilerde bir değişiklik bulunmamakta ve veri bütünlüğü sabit kalmaktadır. Trafik analizi saldırılarında nmap, zenmap ve networkminer programları ile ağ trafiği dinleme, analiz etme ve veri elde etme işlemleri ile saldırının yapılması kolaylaşmaktadır.
	Eavesdropping	Dinleme olarak adlandırılan bu saldırı türü, mobil ağ üzerinde meydana gelen pasif bir saldırıdır. Bu saldırının temel amacı, iletişim sırasında olan gizli verileri elde etmektir. Nmap ve zenmap programları ile trafik dinleme ve veri elde etme işleminde saldırının gerçekleşmesine yardımcı olmaktadır.
	Monitoring	İzleme olarak adlandırılan bu saldırı türünde, saldırgan gizli verileri okuyabilir fakat veriler üzerinde herhangi bir düzenleme yapamaz ve veri bütünlüğü sabit kalır. Ağ izleme ve veri elde etme aşamasında networkminer, nmap ve zenmap gibi analiz programları kullanılabilir.

2. Adli bilişim alanında ağ analizinin önemi

Adli bilişim alanında bulunan kanıtlar, işlenen suçun türüne bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, bir ceza davasında, cinayetlerde, çocuk istismarında, mali dolandırıcılıkta ya da zimmete para geçirme gibi suçlara ilişkin kayıtlardan elde edilen belgeler mahkemelerce ve resmi makamlarca kanıt olarak kabul görmektedir. Bilgisayar bağlantılı suçlarda, sistemin farklı bileşenleri tarafından toplanan veriler kanıt niteliği taşımaktadır. Veri bir suç işlenene kadar kanıt haline gelmez ve bu veriler suçun aydınlatılmasında ipuçlarını bulmak için kullanılmaktadır. Bu nedenle, bilişim alanında elde edilen veriler aslında potansiyel kanıt niteliği taşımaktadır. Bilgisayarlarda ve ağ bileşenlerinde birçok potansiyel kanıt kaynağı vardır. Dosyalar, resimler, uygulamalar, programlar vb. veriler potansiyel kanıtlara örnek olarak verilebilir. Daha derinlemesine incelendiğinde; internet vb. geçmiş kayıtları, önbellek bilgileri, yedeklemeler veya etkinlik günlüklerini içerebilen gizli uygulama dosyaları gibi veriler potansiyel kanıt niteliği taşıyan verilerdir. Dijital bir aygıt üzerinden kanıt elde etme aşamasında, şifreleme, gizleme vb. etkinlikler ile kanıtların elde edilmesi zorlaştırılmış olabilmektedir. Olayın aydınlatılması ve kanıtların elde edilmesi için özel becerilere sahip kişiler tarafından incelenmesi gerekmektedir. Adli bilişim uzmanları, adli soruşturmayı başarılı bir şekilde yürütmek için gerekli becerilerle özel olarak eğitilmiştir. Bir adli bilişim uzmanı, bir dedektifin araştırma becerilerine, bir avukatın hukuki becerilerine ve suçlunun hesaplama becerilerine sahip olmaktadır. Günlük hayatımızda teknolojinin de gelişimine bağlı olarak internet kullanımı, son on yılda büyük ölçüde artmıştır. İnternet ve ağ kullanımı günlük hayatımızın hemen her alanında karşımıza çıkan, birçok kişisel ve iş alanında gerçekleşen aktivitelerde yaygın olarak kullanılan bir yapıdır. İnternet kullanım sayısı arttıkça, veri hırsızlığı, kimlik hırsızlığı, vb. gibi yasadışı faaliyetlerin sayısı da katlanarak artmaktadır. Adli Bilişim, bilgisayar sistemlerinden, ağlardan, iletişim akışlarından (kablolu ve kablosuz) ve depolama medyasından bir mahkemede kabul edilebilir bir şekilde veri toplanması ve analiz edilmesi ile ilgili çalışmalar bütünüdür. Adli bilişim alanında elde edilen bulgular çeşitli donanım ve yazılımlar ile gerçekleşmektedir fakat yazılım ve donanımlar her zaman yeterli olmamaktadır. Bu sebep ile çeşitli test ve analizlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu analizlerden biri de ağ analizidir. Ağ üzerinde gerçekleşen bir olayın aydınlatılması ve çeşitli delillerin elde edilebilmesi için ağ analizi kullanılmaktadır [3]. Bu alanda ağ analizinin önemi, bir mahkemede güvenlik saldırılarının kaynağı hakkında kanıtsal bilgi elde etmek amacıyla ağ olaylarının yakalanması, kaydedilmesi ve analizi olarak tanımlanabilir.

3. Nmap ve zenmap analiz parametreleri

Ağ dinlemesi, ağ üzerinden veri elde edilmesi ve incelemesi gibi ağ üzerine yapılan çeşitli analizler, yazılımlar ile gerçekleştirilmektedir. Bunlara örnek olarak NetworkMiner, Nmap ve Zenmap programları verilebilir. NetworkMiner programı genel olarak kaydedilmiş ağ dinleme kayıtları olan pcap uzantılı dosyaları analiz etmek amacıyla kullanılmaktadır. Nmap ve Zenmap programları, ağ dinleme, tarama ve veri elde etme amacıyla kullanılan programlardır. Nmap ve Zenmap programları ağ tarama ve analiz işlemini çeşitli parametreler ile gerçekleştirmektedir. Kullandıkları parametreler Tablo 3 ile detaylı olarak verilmiştir.

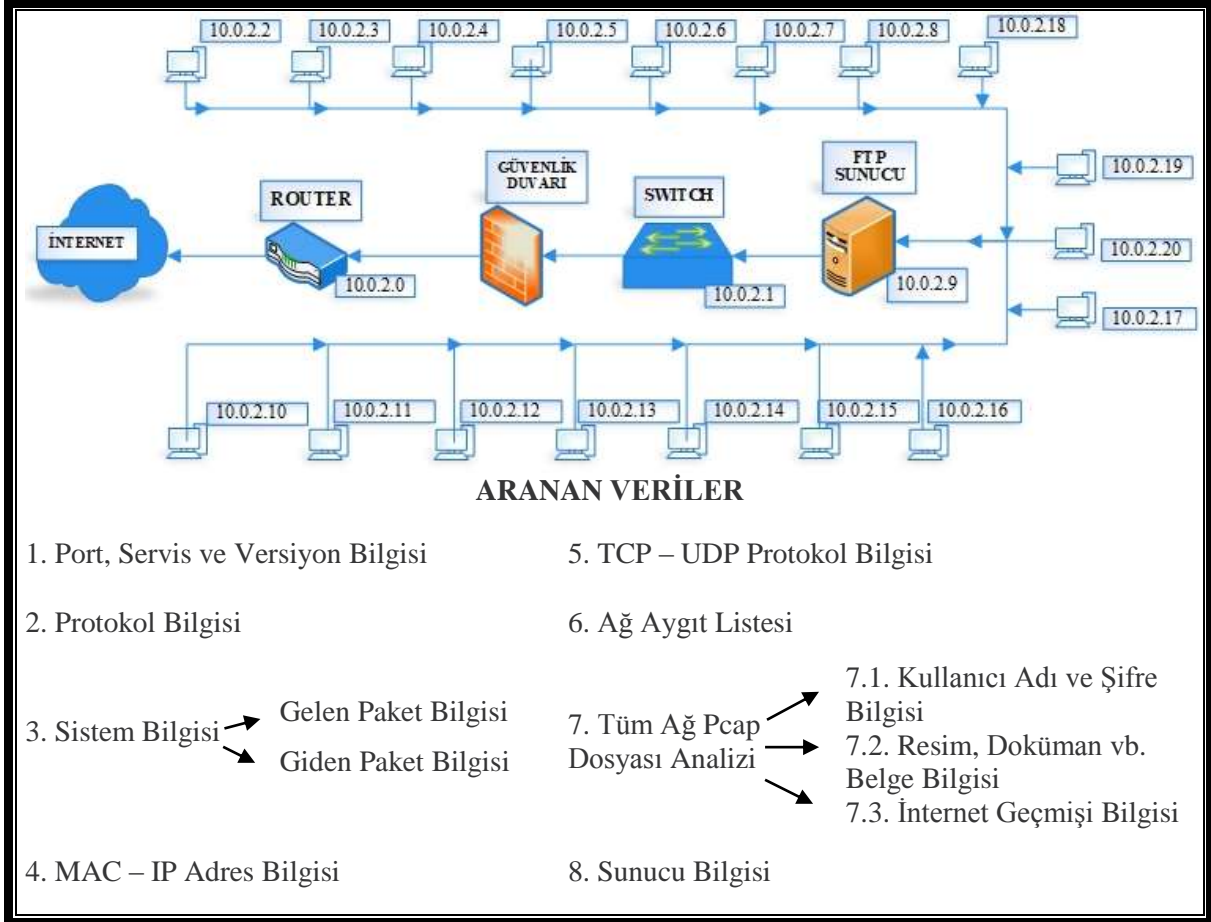
Tablo 3. Nmap ve Zenmap programları ağ tarama ve analiz etme parametreleri

TEMEL TARAMA TEKNİKLERİ	
nmap [target]	Tek bir hedefi tarama amacıyla kullanılan parametredir.
nmap [target1,target2,etc]	Birden çok hedefi tarama amacıyla kullanılan parametredir.
nmap -iL [list.txt]	Hedeflerin bir listesini çıkarma amacıyla kullanılan parametredir.
nmap [IP address/cdir]	Ağın bir alt ağını tarama amacıyla kullanılan parametredir.
nmap -iR [number]	Rasgele olarak host tarama amacıyla kullanılan parametredir.
nmap [targets] –exclude [targets]	Hedef filtrelemesi yaparak, tarama yapılmasının istenmediği hedefi ya da hedef aralığını belirtmek amacıyla kullanılan parametredir.
nmap [targets] –excludefile [list.txt]	Hedef filtrelemesi yaparak, tarama yapılmasının istenmediği hedefi ya da hedef aralığını bir liste kullanarak belirtmek amacıyla kullanılan parametredir.
nmap -6 [target]	IPv6 türünde hedefi tarama amacıyla kullanılan parametredir.
AĞ KEŞİFİ PARAMETRELERİ	
nmap -sP [target]	Ping taraması yapmak amacıyla kullanılan tarama parametresidir.
nmap -PS [target]	SYN bayraklı paketler ile TCP ping tarama işlemi için kullanılmaktadır. Hedefe SYN bayraklı bir paket gönderilir ve hedeften RST ya da SYN/ACK bayraklı paketler beklenir. Eğer bu paketlerden biri gelirse hedefin aktif olduğu anlamına gelmektedir.
nmap -PA [target]	ACK bayraklı paketler ile TCP ping tarama işlemi için kullanılmaktadır.
nmap -PU [target]	UDP ping tarama işlemi için kullanılmaktadır.
nmap -PO [target]	IP protokolü ping taraması yapmak amacıyla kullanılan tarama parametresidir.
nmap -PR [target]	ARP ping taraması yapmak amacıyla kullanılan tarama parametresidir.
nmap –system-dns [target]	DNS araması yapmak amacıyla kullanılan parametredir.
nmap –dns-servers [servers] [target]	DNS sunucularını manuel olarak belirtmek amacıyla kullanılan parametredir.
nmap -sL [targets]	Ana makinelere ait bir listesi oluşturmak amacıyla kullanılan parametredir.
GÜVENLİK DUVARI KEŞİF PARAMETRELER	
nmap -f [target]	Parça paketleri tarama amacıyla kullanılan parametredir.
nmap -sI [zombie] [target]	Idle zombi taraması amacıyla kullanılan parametredir.
VERSİYON KEŞİF PARAMETRELERİ	
nmap -O [target]	İşletim sistemi tespiti amacıyla kullanılan parametredir.
nmap -sV [target]	Servis sürümü algılama amacıyla kullanılan parametredir.
nmap -sR [target]	RPC taraması amacıyla kullanılan parametredir.
ÇIKTI PARAMETRELERİ	
nmap -oN [scan.txt] [target]	Analiz sonucu elde edilen verilerin bir çıktısını txt formatı uzantısı ile metin dosyası olarak kaydedebilmek amacıyla kullanılan parametredir.
nmap -oX [scan.xml] [target]	Analiz sonucu elde edilen verilerin bir çıktısını xml formatı uzantısı kaydedebilmek amacıyla kullanılan parametredir.
nmap -oA [path/filename] [target]	Analiz sonucu elde edilen verilerin bir çıktısını desteklenen tüm dosya formatlarına uygun olarak kaydedebilmek amacıyla kullanılan parametredir.

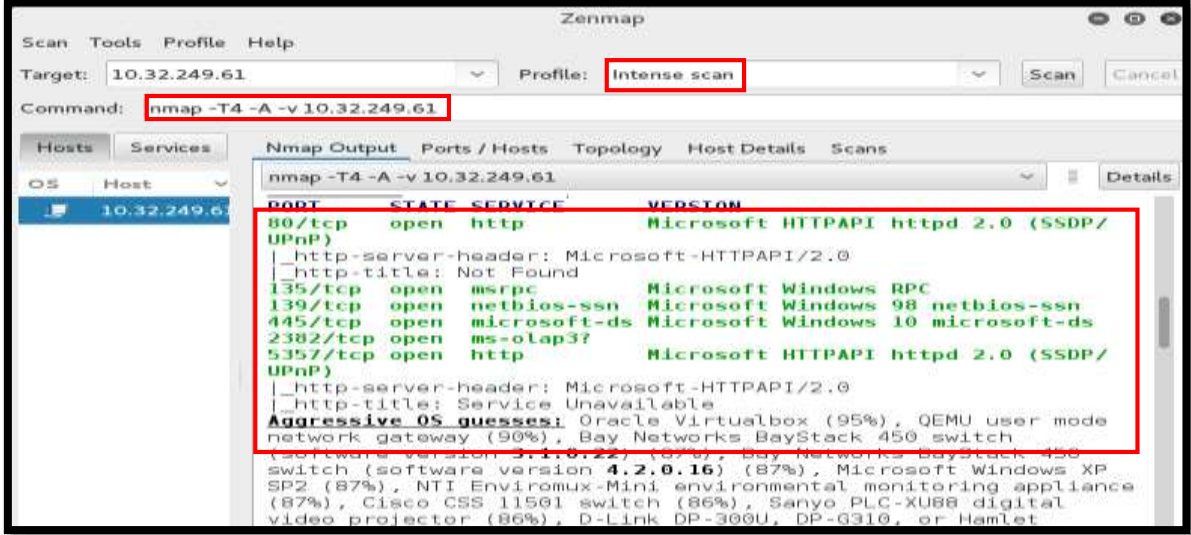
4. Nmap, zenmap ve networkminer programları uygulama yöntemi

Adli bilişim alanında, olayların aydınlatılmasında kullanılan analizler arasında ağ analizi önemli bir yer almaktadır. Ağ saldırıları için elde edilmesi gereken çeşitli bilgiler genel olarak ağ trafiği dinlemesi ve analizi ile gerçekleştirilmektedir. Ddos, aktif ağ saldırıları, pasif ağ saldırıları gibi saldırıların gerçekleştirilebilmesi için hedef aygıt ile alakalı çeşitli bilgilere erişmek gerekmektedir. Tablo 4 ile erişilmesi gereken bu bilgilerden bazıları “Aranan Veriler” başlığı adı altında verilmiştir. Aynı zamanda Tablo 4 ile içerisinde bilgisayar, sunucu, router ve switch aygıtlarından oluşan örnek bir ağ topolojisi gösterilmiştir.

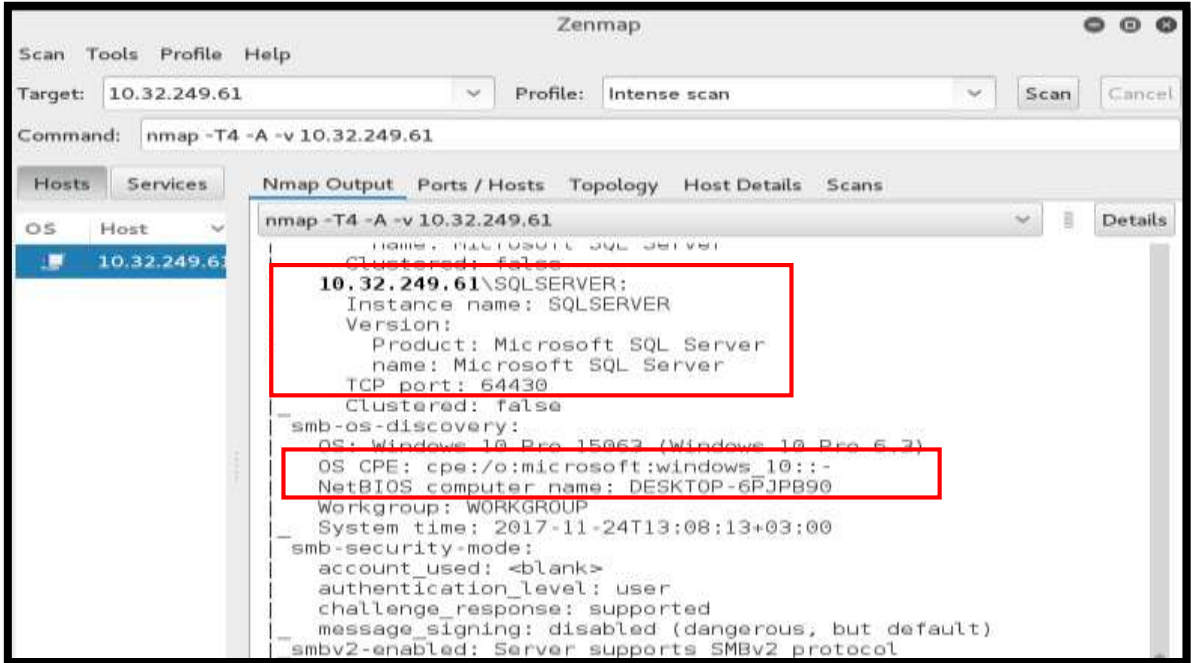
Tablo 4. Ağ topolojisi ve ağ üzerinde aranan verilerin bilgisi



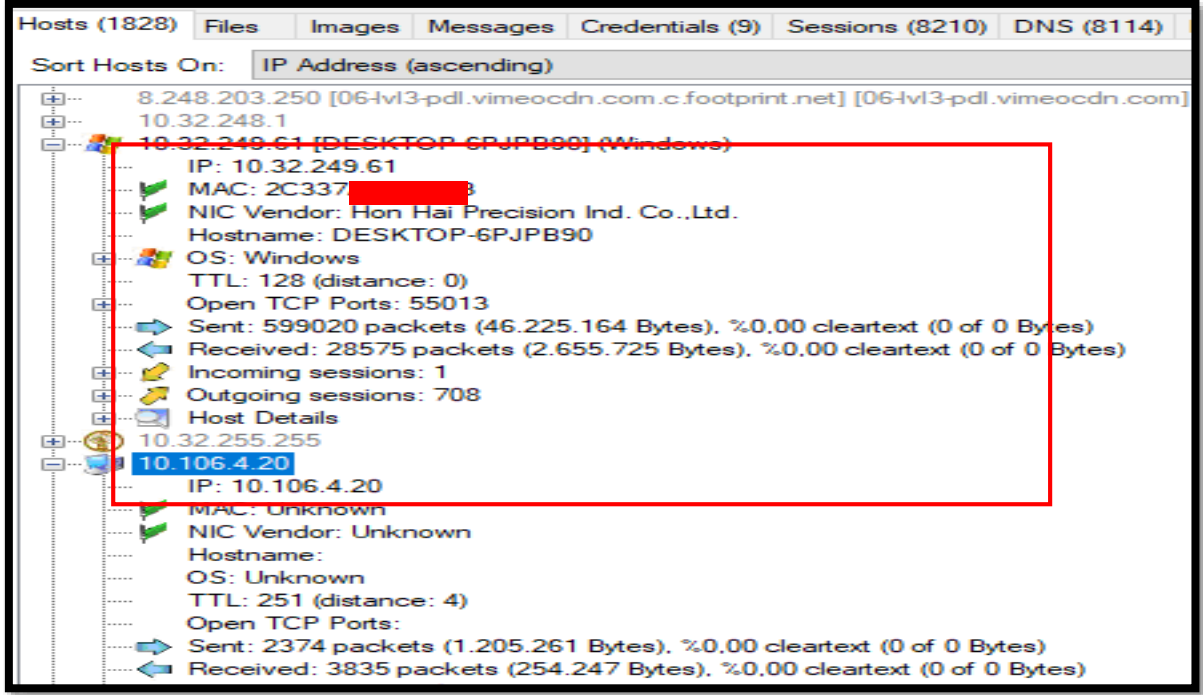
Bu çalışmada, ağ analizi ve taraması amacıyla kullanılan Nmap, Zenmap ve NetworkMiner programları kullanılarak Tablo 4 ile verilen örnek ağ topolojisi üzerinde ve farklı ağ topolojileri üzerinde ağ analiz uygulamalarına yer verilmiş ve aranan verilere ulaşılmaya çalışılmıştır. Uygulamada ilk olarak Zenmap programı ile **nmap -T4 -A -v** parametresini kullanarak hedef adrese “Intense” taraması yapılarak [4] hedef adrese yönelik olarak detaylı bilgi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 1 ve Şekil 2 ile verilmiştir. Elde edilen sonuçlar arasında hedef aygıt ile alakalı olarak port durum, servis, sürüm, bilgisayar ismi, işletim sistemi ve server bilgisi yer almaktadır. Programların kullanımına yönelik olarak yapılan ikinci uygulamada NetworkMiner programı kullanılarak hedef aygıt ile alakalı Mac adresi, IP adresi, işletim sistemi, alınan ve gönderilen paketlerin durum bilgisi gibi bilgilere ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3’de gösterilmiştir.



Şekil 1. Zenmap programı ile Intense taraması sonucu port, servis ve versiyon bilgileri

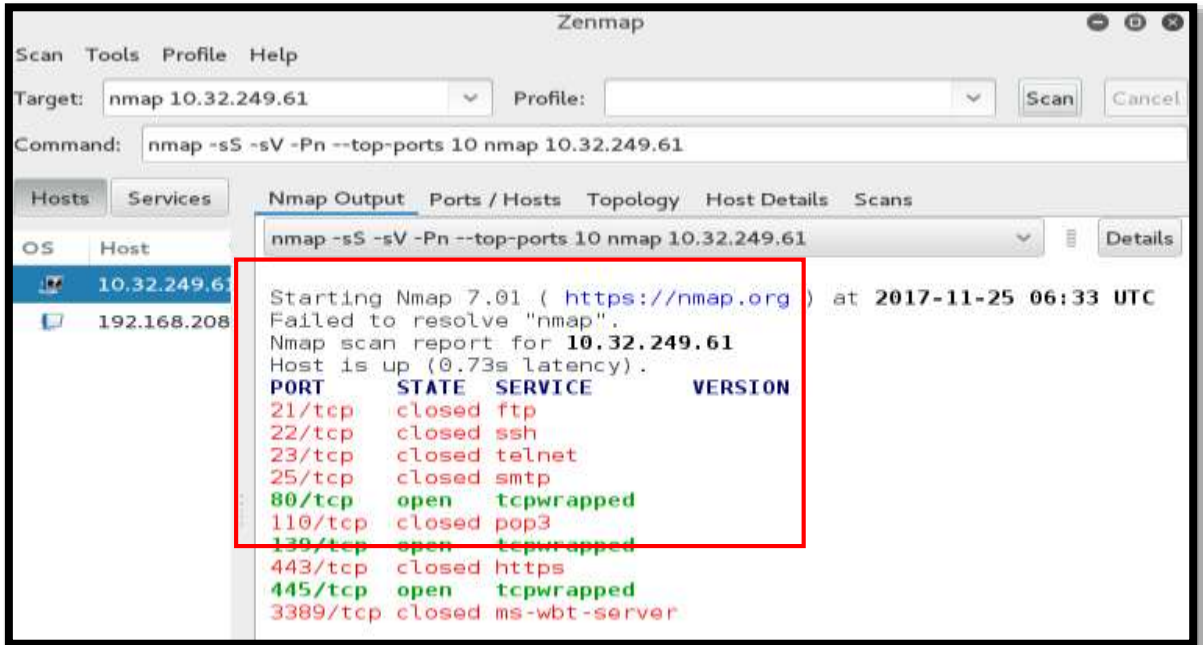


Şekil 2. Zenmap programı ile Intense taraması sonucu işletim sistemi, bilgisayar ismi ve sunucu bilgileri



Şekil 3. NetworkMiner inceleme programı ile yapılan tarama sonucuna göre elde edilen bulgular

Ağ saldırılarında, karşı hedefe sızabilmek için hedef aygıt hakkında bilinmesi gereken önemli bilgilerden biri de port durum ve servis bilgisidir. Ağ analiz programları ile yapılan uygulamada bir sonraki aşama olarak, en çok kullanılan 10 port bilgisini elde etmek amacıyla Zenmap programı ile **nmap -sS -sV -Pn --top-ports 10 nmap[ip adres]** parametresini kullanarak hedef adrese port taraması yapılmıştır. Tarama sonucu hedef adrese yönelik olarak en çok kullanılan 10 port ve detaylı port durum bilgisi elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4 ile gösterilmiştir. Tarama sonuçlarına göre tcp 21-22-23-25-80-110-139-443-445-3389 portları hakkında port açık ve kapalılığı gibi durum bilgisi ve servis bilgisi elde edilmiştir.



Şekil 4. Zenmap programı ile en çok kullanılan 10 port ve detaylı durum bilgisi

Bazı ağ saldırılarında karşı hedef ile alakalı bilinmesi gereken diğer önemli bilgilerden biride protokol bilgisidir. Tcp ve Udp protokolleri farklı çalışma yöntemlerine sahiptir. Tcp protokolü verinin karşı hedefe ulaşip ulaşmadığı “Threeway Handshake” denilen yöntem ile kontrol ederken, Udp protokolü veri iletiminin yapılp yapılmadığını kontrol etmez. Udp protokolü ile yapılan veri iletiminde kontrol durumu olamamasında dolayı, Udp Flood saldırılarında karşı hedefe rastgele çok fazla sayıda Udp paketi gönderilmesiyle dos saldırısı yapılabilmektedir. Karşı hedefe yapılan ağ saldırılarında öğrenilmesi gereken önemli bilgilerin başında protokol bilgisi gelmektedir. Uygulamanın bu aşamasında, Nmap ağ analizi programı ile **nmap -Su -v [ip adres]** parametresi kullanılarak Udp port taraması yapılmıştır [5]. Elde edilen sonuçlar Şekil 5 ile gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre UDP portlarının durum ve servis bilgilerine erişilmiştir.

```

root@kali:~# nmap -sU -v 10.32.248.60
Starting Nmap 7.01 ( https://nmap.org ) at 2017-10-22 05:32 UTC
Initiating Ping Scan at 05:32
Scanning 10.32.248.60 [4 ports]
Completed Ping Scan at 05:32, 0.01s elapsed (1 total hosts)
Initiating Parallel DNS resolution of 1 host. at 05:32
Completed Parallel DNS resolution of 1 host. at 05:32, 4.08s elapsed
Initiating UDP Scan at 05:32
Scanning 10.32.248.60 [1000 ports]
Increasing send delay for 10.32.248.60 from 0 to 50 due to 16 out of 52 dropped probes since last increase.
Completed UDP Scan at 05:33, 53.81s elapsed (1000 total ports)
Nmap scan report for 10.32.248.60
Host is up (0.00000s latency)
Not shown: 990 filtered ports
PORT      STATE      SERVICE
67/udp    open|filtered dhcpc
137/udp   open|filtered netbios-ns
138/udp   open|filtered netbios-dgm
1434/udp  open|filtered ms-sql-m
1900/udp  open|filtered upnp
3702/udp  open|filtered ws-discovery
4500/udp  open|filtered nat-t-ike
5050/udp  open|filtered mmcc
5353/udp  open|filtered zeroconf
5355/udp  open|filtered llmnr
Read data files from: /usr/bin/./share/nmap
Nmap done: 1 IP address (1 host up) scanned in 57.97 seconds
Raw packets sent: 1127 (32.614KB) | Rcvd: 991 (55.468KB)

```

Şekil 5. Nmap programı ile UDP portları durum ve servis bilgileri

Ağ saldırılarında, hedef ağın içerisinde bulunduğu ağ yapısında birden fazla aygıt bulunabilmektedir. Saldırının yapılacağı hedef ağ üzerinde yapılan sunucu ve istemci keşfetme analizi ile karşı hedef üzerinde bulunan aygıtlara ait Ip bilgilerine ulaşılabilir. Ulaşılan bilgiler doğrultusunda, saldırı yapılacak hedef aygıt ile alakalı hedef ip aralığına ulaşılabilir. Uygulamanın bu aşamasında, Nmap ağ analizi programı ile **nmap -SL [ip adres]** parametresi kullanılarak sunucu ve istemci keşfetme yeteneği ile hedef adreslerin bir listesi çıkarılmıştır. Hedef ağ üzerinde bulunan bilgisayarların ip adres bilgilerine ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6 ile gösterilmiştir.

```

root@kali:~# nmap -sL 10.0.2.15/24
Starting Nmap 7.01 ( https://nmap.org ) at 2017-11-15 08:01 UTC
Nmap scan report for 10.0.2.0
Nmap scan report for 10.0.2.1
Nmap scan report for 10.0.2.2
Nmap scan report for 10.0.2.3
Nmap scan report for 10.0.2.4
Nmap scan report for 10.0.2.5
Nmap scan report for 10.0.2.6
Nmap scan report for 10.0.2.7
Nmap scan report for 10.0.2.8
Nmap scan report for 10.0.2.9
Nmap scan report for 10.0.2.10
Nmap scan report for 10.0.2.11
Nmap scan report for 10.0.2.12
Nmap scan report for 10.0.2.13
Nmap scan report for 10.0.2.14
Nmap scan report for 10.0.2.15
Nmap scan report for 10.0.2.16
Nmap scan report for 10.0.2.17
Nmap scan report for 10.0.2.18
Nmap scan report for 10.0.2.19
Nmap scan report for 10.0.2.20

```

Şekil 6. Nmap programı ile hedef ağ üzerinde bulunan aygıtların keşfi

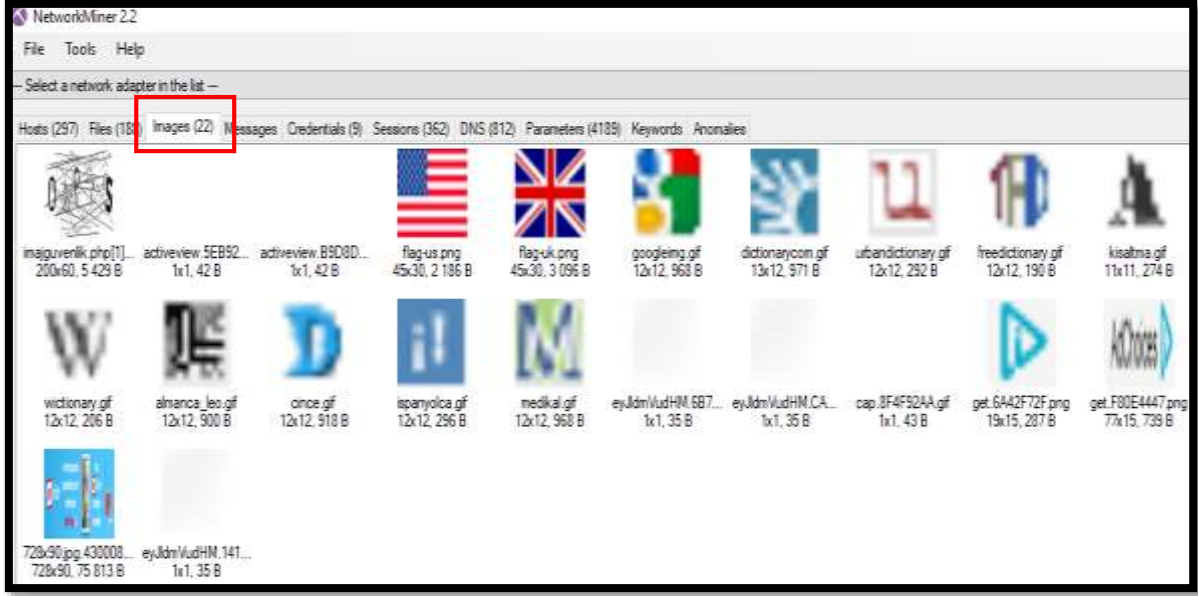
Hayatımızın hemen her alanında kullandığımız en büyük ağ yapılarından olan internet ağ günlük işlerimizin birçoğunda kullandığımız ve zamanımızın büyük bir kısmını geçirdiğimiz bir yapıdır. Günlük yaşamın hemen her alanında karşımıza çıkan ağ yapısının, adli bilişim alanında olayların aydınlatılmasında büyük bir önemi vardır. NetworkMiner inceleme ve analiz programı ile ağ analizi sonucu kaydedilen pcap uzantılı ağ dosyalarının inceleme ve analizi yapılabilmektedir [6]. Adli bilişim alanında, adli kopya olarak mahkemelerce geçerliliği bulunan pcap dosyalarının incelenmesi ve analizinin yapılması, olayların aydınlatılması aşamasında büyük önem arz etmektedir. Uygulamanın bu aşamasında Wireshark ağ dinleme programı ile yapılan ağ taraması sonucu kaydedilen pcap uzantılı ağ dosyasının NetworkMiner programı ile incelenmesi yapılmıştır. Yapılan inceleme sonucu elde edilen veriler Şekil 7 - 10 arasında verilmiştir. Tarama sonucu elde edilen veriler arasında; internet tarayıcı geçmişi bilgileri, kullanıcı adı ve şifre bilgileri, resim ve dosya bilgileri gibi kanıt niteliği taşıyan verilere ulaşılmıştır.

Client	Server
10.32.249.61 (Windows)	193.34.132.77 [www.ticaretscil.gov.tr]
10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Win...	193.34.132.77 [www.ticaretscil.gov.tr] [ticaretscil.gov.tr]
10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Win...	104.18.33.96 [tureng.com]
10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Win...	216.58.212.2 [pagead.l.doubleclick.net] [www.googleadservi...
10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Win...	104.31.78.54 [cdn.tureng.co] [ac.tureng.co]
10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Win...	104.18.33.96 [tureng.com] [ceviri.tureng.com]
10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Win...	104.18.33.96 [tureng.com] [ceviri.tureng.com]
10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Win...	104.31.79.54 [cdn.tureng.co] [ac.tureng.co] [asset.tureng.co]
10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Win...	216.58.206.162 [pagead46.l.doubleclick.net] [pagead2.goog...

Şekil 7. NetworkMiner ağ analizi programı ile pcap dosyası analizi sonucu internet geçmişi bulguları

Frame nr.	Filename	Extension	Size	Source host	S. port	Destination host
200	oobesaas.adobe.com.cer	cer	1 349 B	52.22.136.194 [ans.oobesaas.adobe.com]	TCP 443	10.32.249.61 (Windows)
200	DigiCert SHA2 Secure Server .cer	cer	1 176 B	52.22.136.194 [ans.oobesaas.adobe.com]	TCP 443	10.32.249.61 (Windows)
1787	index[1].html	html	21 301 B	193.34.132.77 [www.ticaretscil.gov.tr]	TCP 80	10.32.249.61 (Windows)
1860	imajjuvenik.php[1].jpeg	jpeg	5 429 B	193.34.132.77 [www.ticaretscil.gov.tr]	TCP 80	10.32.249.61 (Windows)
2344	adobesc.com[1].cer	cer	1 597 B	52.198.93.112	TCP 443	10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Windows)
2344	DigiCert SHA2 Secure Server [1].cer	cer	1 176 B	52.198.93.112	TCP 443	10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Windows)
2344	DigiCert Global Root CA[1].cer	cer	947 B	52.198.93.112	TCP 443	10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Windows)
3610	adobesc.com.cer	cer	1 597 B	52.69.76.231 [jcss-prod-ans.prod.oobesaas.adobe.com]	TCP 443	10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Windows)
3610	DigiCert SHA2 Secure Server .cer	cer	1 176 B	52.69.76.231 [jcss-prod-ans.prod.oobesaas.adobe.com]	TCP 443	10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Windows)
3610	DigiCert Global Root CA.cer	cer	947 B	52.69.76.231 [jcss-prod-ans.prod.oobesaas.adobe.com]	TCP 443	10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Windows)
7902	oobesaas.adobe.com.cer	cer	1 349 B	34.200.17.151 [green-prod.ans.prod.oobesaas.adobe.com]	TCP 443	10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Windows)
7902	DigiCert SHA2 Secure Server .cer	cer	1 176 B	34.200.17.151 [green-prod.ans.prod.oobesaas.adobe.com]	TCP 443	10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Windows)
8665	vortex-win.data.microsoft.[1].cer	cer	1 567 B	40.77.226.250 [db5.vortex.data.microsoft.com.akadns.net]	TCP 443	10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Windows)
8665	Microsoft Secure Server CA 2[1].cer	cer	1 756 B	40.77.226.249 [db5.settings.data.microsoft.com.akadns.net]	TCP 443	10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Windows)
8907	settings-win.data.microsoft.[1].cer	cer	1 473 B	40.77.226.249 [db5.settings.data.microsoft.com.akadns.net]	TCP 443	10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Windows)
8907	Microsoft Secure Server CA 2[1].cer	cer	1 756 B	40.77.226.249 [db5.settings.data.microsoft.com.akadns.net]	TCP 443	10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Windows)
9266	oobesaas.adobe.com.cer	cer	1 349 B	34.199.19.213 [green-prod.ans.prod.oobesaas.adobe.com]	TCP 443	10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Windows)
9266	DigiCert SHA2 Secure Server .cer	cer	1 176 B	34.199.19.213 [green-prod.ans.prod.oobesaas.adobe.com]	TCP 443	10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Windows)
9597	t0.ssl.ak.dynamic.tiles.vit.cer	cer	2 083 B	23.209.101.201 [e7622g.akamaiedge.net] [san.ssl.ak.dyn...	TCP 443	10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Windows)
9597	Microsoft IT SSL SHA2.cer	cer	1 509 B	23.209.101.201 [e7622g.akamaiedge.net] [san.ssl.ak.dyn...	TCP 443	10.32.249.61 [DESKTOP-6PJPB90] (Windows)

Şekil 8. NetworkMiner ağ analizi programı ile pcap dosyası analizi sonucu elde edilen dosya bulguları



Şekil 9. NetworkMiner ağ analizi programı ile pcap dosyası analizi sonucu elde edilen resim dosyası bulguları

Protocol	Username	Password	Valid login	Login time
HTTP Cookie	PHPSESSID=g4p89llmhv79396jspr2tr553	N/A	Unknown	2017-11-2
HTTP POST	nursena.atalay@hotmail.com	Adli Bilisim	Unknown	2017-11-2
HTTP Cookie	__gads=ID=0061db7fe164ba14:T=1502730949:S=ALNI_...	N/A	Unknown	2017-11-2
HTTP Cookie	__gads=ID=5b85a6c6bf56a658:T=1495541133:S=ALNI_...	N/A	Unknown	2017-11-2
HTTP Cookie	__cfduid=d1d9e1dd83512d781038c96cdf4e1e51149427...	N/A	Unknown	2017-11-2
HTTP Cookie	__gads=ID=0061db7fe164ba14:T=1502730949:S=ALNI_...	N/A	Unknown	2017-11-2
HTTP Cookie	THI=acquisition=636454060584539607&rear=6364539894...	N/A	Unknown	2017-11-2
HTTP Cookie	__cfduid=d1d9e1dd83512d781038c96cdf4e1e51149427...	N/A	Unknown	2017-11-2
HTTP Cookie	IDE=AHWqTUIYqPnQkytu6T92kCScj7WJzrbtAjBKelvXZ...	N/A	Unknown	2017-11-2

Şekil 10. NetworkMiner ağ analizi programı ile pcap dosyası analizi sonucu elde edilen kullanıcı adı ve şifre bulguları

5. Ağ analiz programları yetenek karşılaştırması

Adli bilişim alanında olayların aydınlatılması için inceleme ve analiz aşamasında açık kaynak kodlu veya ücretli olarak birçok inceleme ve analiz programları kullanılmaktadır. Olayların aydınlatılmasında önemli bir rol oynayan ağ analizi için de birçok program kullanılmaktadır. Ağ analizi amacıyla kullanılan bu programlar genel olarak ağ trafiği dinleme, port ve protokol bilgisi öğrenme, paket yakalama ve veri elde etme amacına yönelik olarak hareket etmektedir. Yapılan bu çalışmada, ağ inceleme ve analiz programlarına örnek olarak Nmap, Zenmap ve NetworkMiner programları incelenmiş ve çeşitli uygulamalara yer verilmiştir. Bu bölümde kullanılan bu programların farklı yönlerden yetenek karşılaştırmaları yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 5 ile verilmiştir.

Tablo 5. Nmap ve Zenmap ve NetworkMiner programlarının yetenek karşılaştırması [1-6].

YETENEK	Nmap	Zenmap	NetworkMiner
Görsel Arayüz	✗	✓	✓
Rapor Çıktısı	✓	✓	✓
Ağ Dinleme	✓	✓	✓
Port Tarama	✓	✓	✗
Hızlı Sonuç Bulma	✓	✗	✗
Ayrıntılı Sonuç bulma	✓	✓	✓
Pcap Uzantılı Dosya İncelemesi	✗	✗	✓
Windows İşletim Sistemi Desteği	✗	✗	✓
Linux İşletim Sistemi Desteği	✓	✓	✗
Açık Kaynak Kodu	✓	✓	✗
Ücretli Yazılım	✗	✗	✓
Çerez Yakalama	✗	✗	✓
Paket Kontrolü(Giden-Gelen)	✗	✗	✓
Hash Hesaplaması	✗	✗	✓
Port Durum ve Servis Bilgisi	✓	✓	✗
Grafiksel Ağ Topolojisi	✗	✓	✗
Anahtar Kelime Arama	✗	✗	✓
Kullanıcı Adı ve Şifre Bilgisi	✗	✗	✓
Dinlenecek Hedef Belirtme	✓	✓	✗
Ağ Üzerinde Elde Edilen Resim Dosyaları	✗	✗	✓
Geçmiş Tarama Bilgisi	✗	✗	✓
DNS Bilgisi	✓	✓	✓
MAC Adresi Bilgisi	✓	✓	✓
IP Adresi Bilgisi	✓	✓	✓
Ağ Dinleme Zaman Bilgisi	✓	✓	✓

6. Sonuç ve öneriler

Teknolojinin gelişimine bağlı olarak günlük hayatımızın hemen her alanında ağ ve internet kullanımı yaygınlaşmıştır. Bu kullanıma bağlı olarak her geçen gün biraz daha kullanım sayısı arttıkça olumlu yanların yanı sıra olumsuz ve tehlikeli durumları da beraberinde getirmektedir. Bilgisayar korsanları, teknolojiyi ve onu ele geçirme yollarını her geçen gün biraz daha farklı teknikler ile gerçekleştirmektedir. Adli bilişim alanı, dijital ortamlarda gerçekleşen olayların aydınlatılması ve mahkemelerce kanıtların sunulması çalışmalarının bir bütünüdür. Adli bilişim alanında elde edilen kanıt

ve veriler çeşitli ücretli ve ücretsiz programlar ile gerçekleştirilmektedir. Adli bilişim alanında olayların aydınlatılmasında ve kanıtların elde edilmesinde, günlük hayatımızın hemen her alanında karşımıza çıkan ağ kullanımının analizi büyük rol oynamaktadır. Bu alanda ağ analizinin önemi, bir mahkemede güvenlik saldırılarının kaynağı hakkında kanıtsal bilgi elde etmek amacıyla ağ olaylarının yakalanması, kaydedilmesi ve analizi olarak tanımlanabilmektedir. Adli bilişim alanında ağ analizi, temel olarak ağ trafiğinin analiz edilmesine dayanmaktadır. Analizin gerçekleşmesi için ağ trafik kaydı tutan cihazların ve sistemlerin kayıtlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Kayıtların tespiti Nmap ve Zenmap gibi ağ dinleme ve veri elde etme programları ile kayıtların analizi, NetworkMiner, WireShark vb. programları ile gerçekleştirilmektedir.

Bu çalışmada, adli bilişim, ağ güvenliği ve ağ analizi konularına detaylı olarak yer verilmiş ve adli bilişim alanında olayların aydınlatılmasında ağ analizinin kullanımı ve öneminden bahsedilmiştir. Ağ analizinde kullanılan programlardan olan Nmap, Zenmap ve NetworkMiner programları incelenmiş ve programlar ile yapılan çeşitli uygulamalar sonucu elde edilen bulgular görselleştirilerek açıklanmıştır. Son olarak kullanılan ağ analizi ve veri elde etme amacıyla kullanılan bu programlar arası yetenek karşılaştırmaları yapılarak karşılaştırma bulguları tablo ile sunulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Suarez F.J., Pelayo N. 2015. Modeling and Simulation of Computer Networks and Systems Methodologies and Applications, Edited by Mohammad S. Obaidat, Petros Nicopolitidis, Faouzi Zarai, 187-223, Spain.
- [2] Mohan V.P, Anuradha J. 2015. Network Security and Types of Attacks in Network, International Conference on Intelligent Computing, Communication & Convergence, Bhubaneswar, Odisha, India.
- [3] Meghanathan N., Allam S.R., Loretta A. 2009. Tools and Techniques for Network Forensics. International Journal of Network Security & Its Applications (IJNSA), 1 (1).
- [4] Orebaugh A., Becky P. 2008. Nmap in the Enterprise-Using Zenmap. Edited by Aaron W. Bayles, USA, 137-159.
- [5] Orebaugh A., Becky P. 2008. Nmap in the Enterprise-Using Zenmap Edited by Aaron W. Bayles, USA, 87-136.
- [6] Pilli E.S., Joshi R.C., Rajdeep N. 2010. A Generic Framework for Network Forensics, International Journal of Computer Applications, 1 (11): 0975 – 8887.

Araştırma Makalesi / Research Article

**Katı Atıklar için Optimum Güzergâh Tespiti ve
Alansal Dağılım Haritalarının CBS Ortamında Oluşturulması:
Suruç (Şanlıurfa) Örneği**

Mehmet Emin ÇAKIR¹, Ayşegül DEMİR YETİŞ^{2*}, Mehmet İrfan YEŞİLNACAR¹,
Mustafa ULUKAVAK³

¹Harran Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa

²Bitlis Eren Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bitlis

³Harran Üniversitesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Şanlıurfa

(ORCID: 0000-0002-7219-0558)(ORCID: 0000-0003-4745-2445)

(ORCID: 0000-0001-9724-8683) (ORCID: 0000-0003-2092-3075)

Öz

Yerel yönetimler için, katı atıkların toplanması ve taşıma işlemleri, maliyet bakımından en yüksek paya sahiptir. Bu nedenle, bu süreçlerin iyi yönetilmesi, maliyet, çevre ve zaman açısından büyük önem teşkil eder. Aksi durumlarda; aşırı yakıt tüketimi, zaman israfı, amortisman gideri, çevre ve kamu sağlığı açısından önemli problemler ortaya çıkar. Bu bağlamda çalışma; bahsedilen hususların, Suruç Belediyesi (Şanlıurfa) özelinde irdelenmesini içermektedir. Çalışmada katı atıkları toplama sistemine ait yol ağları, çalışma alanının demografik yapısı ve bu bölgede ortaya çıkan atık miktarları ile ilgili veri setleri oluşturulmuştur. Bu veriler yardımıyla, katı atık toplama ve taşıma operasyonlarında, CBS tabanlı rota ve güzergâh optimizasyonu ile her mahalleye ait optimum güzergâh tespiti yapılmış; alansal katı atık dağılım haritaları çıkarılmış ve fayda-maliyet ilişkisi değerlendirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Katı atık, CBS, optimum güzergâh, alansal dağılım haritası, Suruç (Şanlıurfa).

**Determination of the Optimum Routes and Performing of the Spatial
Distribution Maps for Solid Waste Using GIS:
A case of study from Suruç (Şanlıurfa)**

Abstract

For local administrations, the collection and transport of solid wastes has the highest share in cost. Therefore, good management of these processes is of great importance in terms of cost, environment and time. Otherwise, significant problems arise in terms of excessive fuel consumption, waste of time, depreciation expense, environment and public health. In this context, this study includes the examination of the issues mentioned in the municipality of Suruç (Şanlıurfa). At the end of the study, data sets related to road network about collection system, demographic structure and solid waste amounts were formed. With the help of these data, GIS-based route and route optimization was performed to determine the optimum route for each neighborhood in solid waste collection and transportation operations. spatial solid waste distribution maps were extracted and the cost-benefit relationship was evaluated.

Keywords: Solid waste, GIS, optimum route, spatial distribution map, Suruc (Sanliurfa).

1. Giriş

Modernleşmenin ve buna bağlı olarak ihtiyaçların giderek artmasıyla birlikte, günlük oluşan insan kaynaklı atık miktarında önemli bir artış meydana gelmiştir [1]. Gerek evsel, gerekse endüstriyel

*Sorumlu yazar: ademir@beu.edu.tr

Geliş Tarihi: 14.11.2018, Kabul Tarihi: 29.03.2019

nitelikli kaynakların tüketiminin hızlı bir şekilde artmasına paralel olarak gerçekleşen bu artış, günümüzde insan sağlığını önemli ölçüde tehdit etmektedir [2].

Katı Atık Yönetimi'nin ilk aşaması katı atık üretimidir. Her geçen gün gerçekleşen katı atık miktarındaki artış, nitelik olarak çeşitlilik gösteren katı atık üretimi, günümüz katı atık yönetiminde birçok araştırmacı ve uygulayıcının "azaltma" ilkesi üzerine yoğunlaştığı bir aşamadır. Herkesin birleştiği nokta ise bir taraftan atık toplama ve bertarafına yönelik en ileri teknolojiler geliştirilirken, diğer taraftan da çıkan atığın azaltılmasının bir gereklilik olduğu şeklindedir. Bu halkın eğitimiyle ve ayrıca üreticinin bilinçlendirilmesi ve yönlendirilmesiyle gerçekleştirilecek bir olgudur [3].

Katı atık toplama ve taşımada araçların, atık toplamak için bir noktadan başlayıp yine aynı noktaya döndüğü güzergâha tur denilmektedir. Bu tur belirleme, katı atık yönetim sistemi harcamalarının en maliyetli kısmını oluşturduğundan daha sistematik çözümler ve bilimsel yöntemler araştırılmalıdır. Atıkların verimli ve ekonomik olarak toplanması için belediyelerin en kısa süre içerisinde, maksimum miktarda atık toplanmasını sağlayacak planları yapmaları gerekmektedir. Atıkların toplanacağı yollar için güzergâh çalışmaları sahada yapılmalıdır [4, 5]. Bunun yanında atıkların toplanması ve taşınmasından da belediyeler sorumludur. Atık Yönetimi Yönetmeliği'ne göre belediyeler "yönetiminden sorumlu olduğu atıkların taşınmasında kullandıkları araçların kaydını tutmakla, araç takip sistemi kurmakla ve talep edilmesi halinde kayıtları bakanlığa ve il müdürlüğüne sunmakla" yükümlüdürler [6].

Mevcut evsel atık toplama araçlarının turları incelenerek en düşük maliyet ile en yüksek dolulukta atığı en kısa süre ve mesafede toplama ve taşıma turları bakımından optimizasyon yapılmalıdır. Günümüzde birçok belediye ve atık toplama şirketleri bu çalışmalarını göz ardı ederek tamamen sezgisel davranışlarla atık toplama işlemlerini gerçekleştirmektedir. Bu da bilimsellikten ve mühendislikten uzak iyi bir planlama yapılmadan katı atık toplama ve taşıma güzergâhı açısından tamamen işçilerin inisiyatifinde ilerleyen bir rota yaklaşımı dikkate alındığını göstermektedir.

Bu çalışmada; Şanlıurfa'nın Suruç Belediyesi hizmet sahası içerisinde faaliyet gösterilen katı atık toplama sisteminin yol ağları, demografik yapı ve atık miktarları ile ilgili veri bankası oluşturulması, elde edilecek veriler ışığında katı atık toplama ve taşıma operasyonları için güzergâh optimizasyonunun yapılması ayrıca maliyet minimizasyonu sayesinde de etkinliğin artırılması ve ekonomikliğin sağlanması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Suruç ilçesi Doğu Anadolu Bölgesi'nde Şanlıurfa İlinin güneybatısında yer almaktadır (Şekil 1). Suruç ilçesi 10 merkez mahalle, 85 kırsal mahalle ve 126 mezrası bulunan bir ilçedir. Çalışma alanı olarak; Aligör Mahallesi, Aydın Mahallesi, Barış Mahallesi, Sarayaltı Mahallesi, Yıldırım Mahallesi, Hürriyet Mahallesi, Dikili Mahallesi, Cumhuriyet Mahallesi, Demokrasi Mahallesi ve Yenişehir Mahallesi olmak üzere ilçenin 10 merkez mahallesi seçilmiştir. İlçedeki merkez mahallelerin katı atıkları her gün düzenli bir şekilde Suruç Belediyesi tarafından toplanırken kırsal mahallelerin katı atıkları ise yine belediyeye ait olan 7 adet arkadan yüklemeli, hidrolik sıkıştırılmalı araçlarla toplanmaktadır. Uygulamanın gerçekleştirildiği bu bölgede katı atıkların toplanması, hareketli konteyner sistemi kullanılarak yapılmaktadır.

Suruç ilçesinde katı atık yönetimi için Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) kullanılmıştır. Çok farklı uygulama alanlarına sahip Coğrafi Bilgi Sistemleri " karmaşık planlama ve yönetim sorunlarının çözülebilmesi için tasarlanan ve mekândaki konumu belirlenmiş verilerin toplanması, yönetilmesi, işlenmesi, analiz edilmesi ve karar verme süreci için modellenmesi ve görüntülenebilmesini sağlayan donanım, yazılım ve yöntemler sistemi" olarak ifade edilebilir [7, 8].

Suruç İlçesi merkez mahalleleri için güzergâh belirleme ve alansal çöp (katı atık) dağılım haritalarının oluşturulmasında ArcGIS 10.5 yazılımı kullanılmıştır. Konteynerlere ait konum bilgilerinin tespiti için Magellan Explorist 500 el tipi GPS cihazı kullanılmıştır. Altlık haritaların oluşturulmasında, yol verilerinin doğruluğunun kontrol edilmesi ve GPS cihazına ait verilerinden kaynaklanan konumlama hatalarının düzeltilmesi için Google Earth Pro yazılımı kullanılmış, konteynerlere ait konum bilgileri de bu bağlamda altlık haritayla ilişkilendirilmiştir. Haritaların hazırlanmasında kullanılan; yol, sokak, cadde ve mahalle sınırlarının elde edilmesi ve yol verilerinin, CBS sisteminin kullanabileceği formata dönüştürülebilmesi için Global Mapper 17 yazılımı kullanılmıştır. Çalışmada Dijkstra Algoritması en

düşük maliyetli yolun bulunması ve en kısa yol problemlerinin çözümü için en etkin algoritmalarından biri olup, ağırlıklandırılmış bir çizgide (ağda) iki düğüm noktası arasındaki en kısa yolu bulmayı amaçlamaktadır. Kenarlara verilen ağırlıklar uzaklık, maliyet ve zaman gibi kriterlerin belirlenebilmesi için de kullanılabilir. Dijkstra algoritması bir çizgide belirlenen bir kaynaktan aynı zamanda tüm diğer hedef noktalara en kısa yolları bulabildiği için tek kaynaklı en kısa yol algoritması olarak da bilinir. Alansal katı atık dağılım haritalarının hazırlanmasında da ArcMap yazılımının eşyüksele eğrileri prensibi ile çalışan IDW aracı kullanılmıştır. IDW aracı bilinen değerler yardımıyla bilinmeyen noktalara ait değerlerin belirlenmesi için kullanılan bir enterpolasyon tekniğidir. Enterpole edilecek noktaları araştırırken mesafeye bağlı ağırlıklar kullanır ve yakındaki noktaların uzaktaki noktalardan daha fazla aktarığa sahip olması esasına dayanır. Bu teknik noktadan uzaklaştıkça ağırlığı azalan ve değerlerin ağırlıklı ortalamasına göre bir yüzey enterpolasyonu gerçekleştirir [9, 10, 11]. Haritalardaki katı atık miktarının m^3 birimindeki renklendirmeleri, Z parametresine göre oluşturulurken, bölgedeki konteynerlerin konum bilgilerine ait X ve Y parametrelerinin bir fonksiyonu olarak IDW aracı kullanılmıştır.



Şekil 1. Çalışma alanı haritası

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada; CBS kullanılarak katı atık toplama, optimum güzergah (taşıma optimizasyonu) ve alansal katı atık dağılım haritaları hazırlanmıştır. Bu çerçevede güzergâh analiz optimizasyonu ve alansal katı atık dağılım haritaları için gerekli veriler belirlenmiştir. Her bir verinin hangi şekilde kullanılması gerektiği ve hangi analiz yönteminin seçilmesi gerektiği tespit edilmiştir. Buna göre Şanlıurfa ili Suriç ilçesinin katı atık toplama ve optimum güzergah tespitinin yapılabilmesi için ArcMap yazılımının network analiz modülü kullanılmıştır. En küçük kapsayan ağaç metoduyla aynı mantıkta çalışan bu yazılım, elde edilmiş katı atık koordinatlarını yol verisi üzerinde, aralarındaki en kısa mesafeleri hesap ederek numaralandırıp, bu numaralar arasındaki optimum güzergâhı bizlere vermektedir. Güzergâh belirleme işlemi 10 merkez mahalle için ArcMap yazılımı Network Analiz modülü kullanılarak güzergâh belirleme aracı ile optimum güzergâhlar ortaya çıkarılmıştır. Güzergâhların durak noktalarını

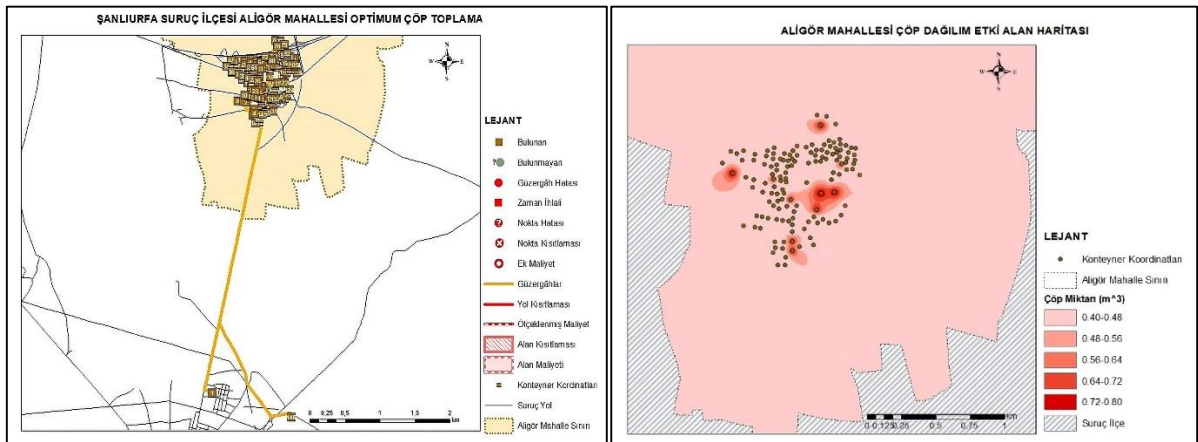
çöp konteynerleri oluşturmaktadır. 10 merkez mahallenin toplam güzergâh uzunluğu 112.56 km, durak (çöp konteyner) sayısı 853 adet olarak tespit edilmiştir. Tablo 1’de Suruç ilçesi merkez mahallelerinin durak sayısı verileri ve optimum güzergâh uzunluk verileri ile atık miktarları verilmiştir. Her bir mahalle için başlangıç noktası araç çıkış alanı olan belediye garajını temsil ederken, bitiş noktası ise katı atık transfer istasyonunu ifade etmektedir.

Tablo 1. Suruç ilçesi merkez mahalleleri durak, güzergâh verileri ile atık miktarları

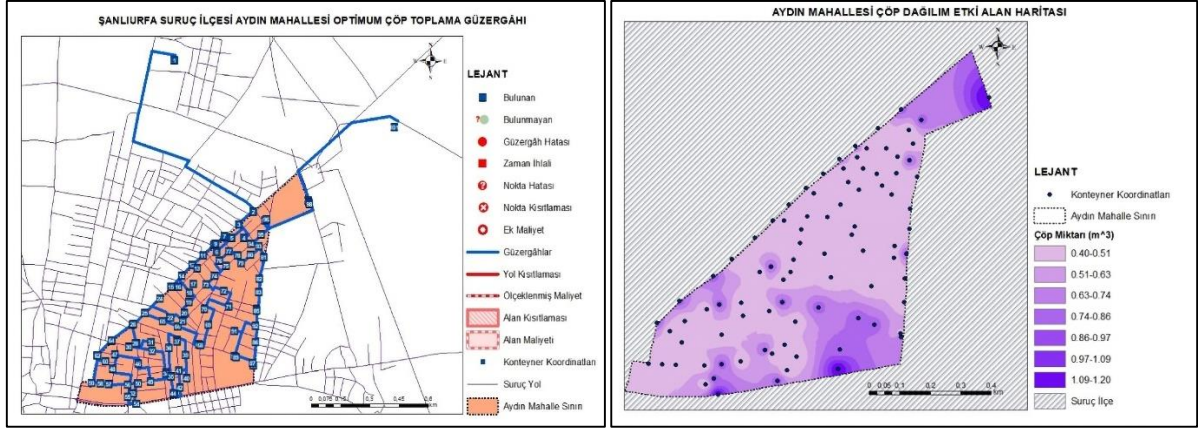
No	Mahalle Adları	Güzergâh Uzunlukları (km)	Durak Sayısı (adet)	Atık Miktarı (m ³)
1	Aligör	20.58	148	0.4-0.8
2	Aydın	10.99	101	0.4-1.2
3	Barış	6.50	46	0.4-0.8
4	Cumhuriyet	13.22	128	0,4-1,2
5	Demokrasi	8.72	71	0.4-2.0
6	Dikili	8.59	45	0.4-0.8
7	Hürriyet	9.47	43	0.4-0.8
8	Sarayaltı	12.58	103	0.4-0.8
9	Yenişehir	7.56	58	0.4.1.2
10	Yıldırım	14.35	110	0.4-0.8

Kişi başına düşen günlük atık miktarı 1.17 kg olarak 2017 yılı TÜİK verilerinden alınmıştır [12]. Bu veriler ışığında 64 422 nüfuslu Şanlıurfa ili Suruç ilçesi merkez mahallelerinin yıllık atık miktarı 27 135 ton olarak hesaplanmıştır.

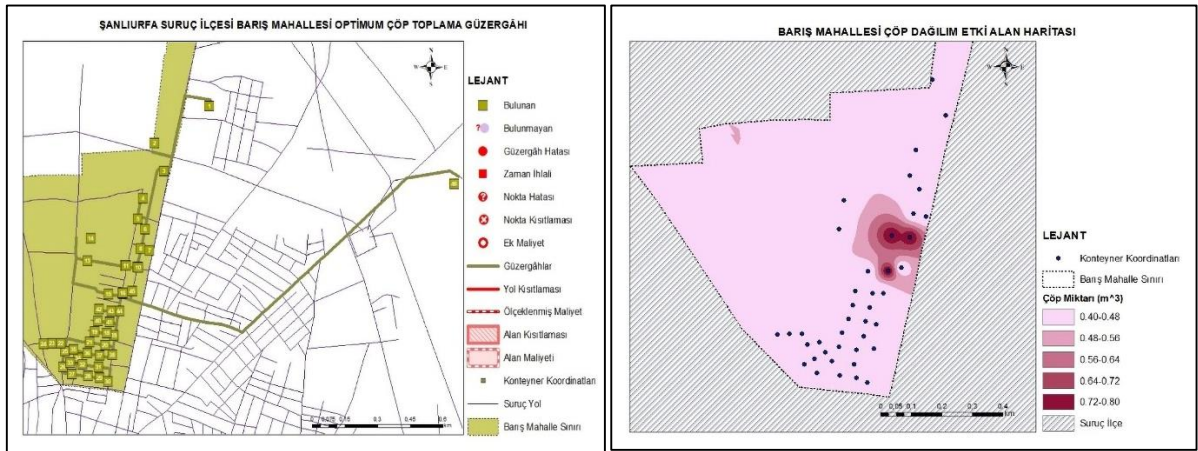
Bir alanın katı atık dağılım haritasını çıkarmak için ihtiyaç duyulan en önemli faktör alandaki katı atık miktarlarının tespitidir. Çöp konteynerleri ihtiyaca göre bölgelere yerleştirilmiş olup o alandaki kirliliğin durumu hakkında bilgi veren bir göstergedir. Buna göre oluşturulan alansal katı atık dağılım haritaları mahallelerdeki bölgelerin kirlilik alanlarını ve bu alanlar içerisinde hangi kısımlarda kirliliğin yoğun olduğunu göstermektedir. Diğer bir ifadeyle mahalle sınırlarında katı atığın daha çok olduğu yerler hakkında bizlere bilgi vermektedir. Bu da herhangi bir çalışma veya hesaplama işlemi yapmaya gerek duyulmaksızın bölgede gerçekleştirilecek temizlik, atık toplama ve taşıma işlemleri için ciddi kolaylık sağlama noktasında önemli bir alternatif sunmaktadır. Mahallelerin X ve Y koordinatlarına bağlı Z ifadeli katı atık miktarı verileri baz alınarak her bir mahalle için hazırlanan alansal katı atık dağılım haritaları Şekil 2-11’de verilmiştir.



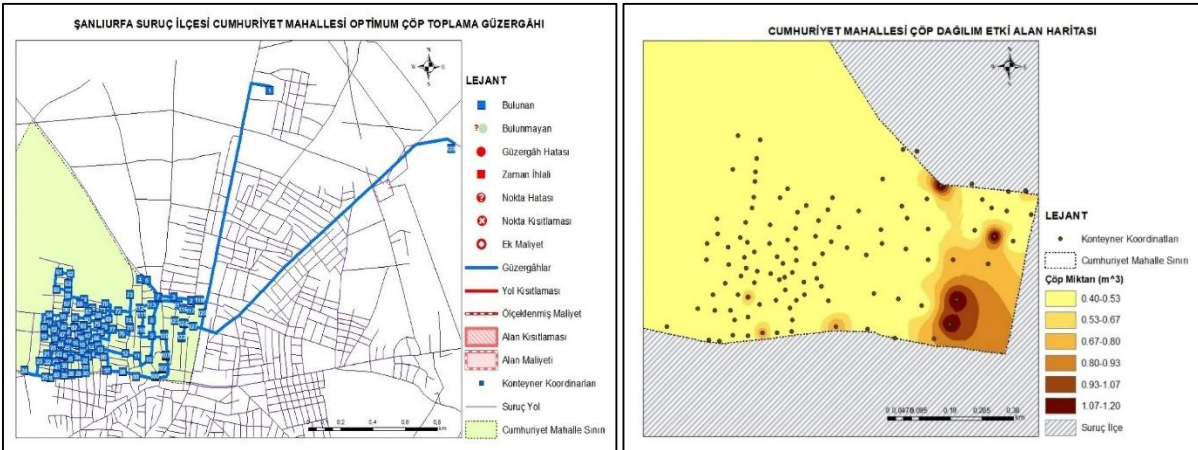
Şekil 2. Aligör Mahallesi optimum katı atık toplama güzergâhı ve alansal katı atık dağılım haritası



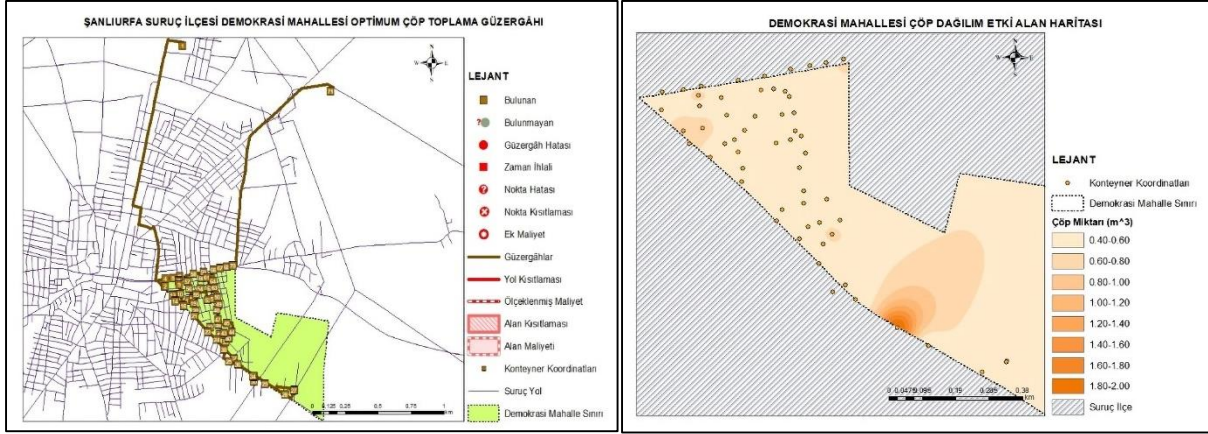
Şekil 3. Aydın Mahallesi optimum katı atık toplama güzergâhı ve alansal katı atık dağılım haritası



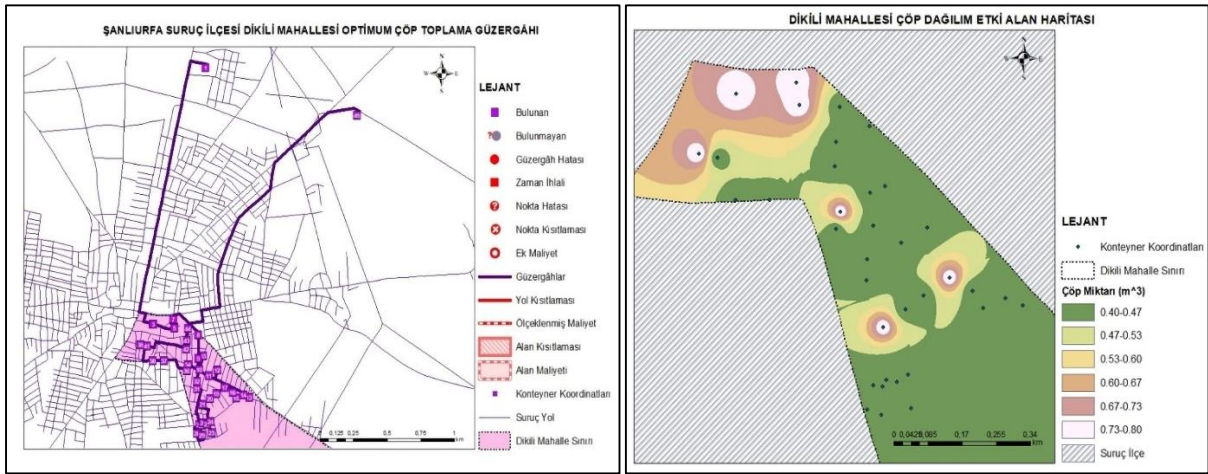
Şekil 4. Barış Mahallesi optimum katı atık toplama güzergâhı ve alansal katı atık dağılım haritası



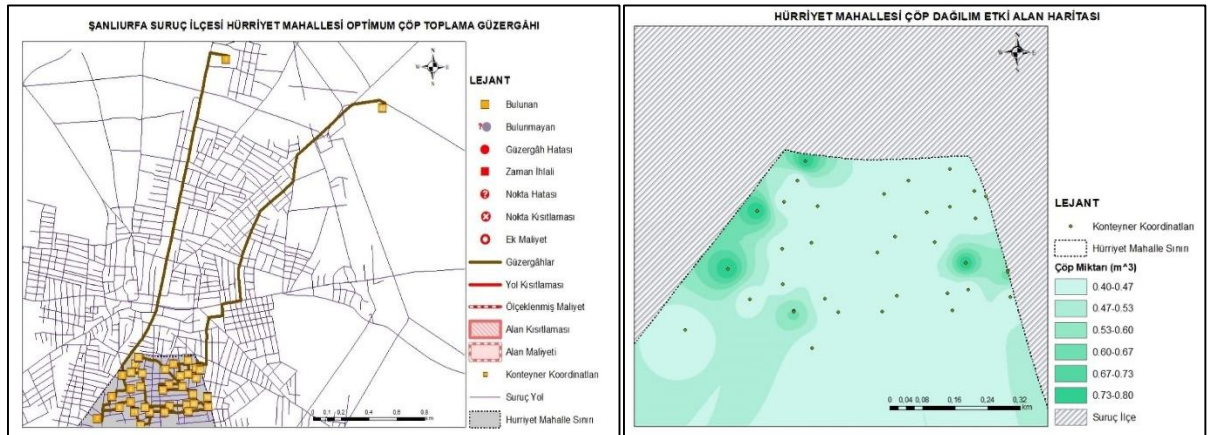
Şekil 5. Cumhuriyet Mahallesi optimum katı atık toplama güzergâhı ve alansal katı atık dağılım haritası



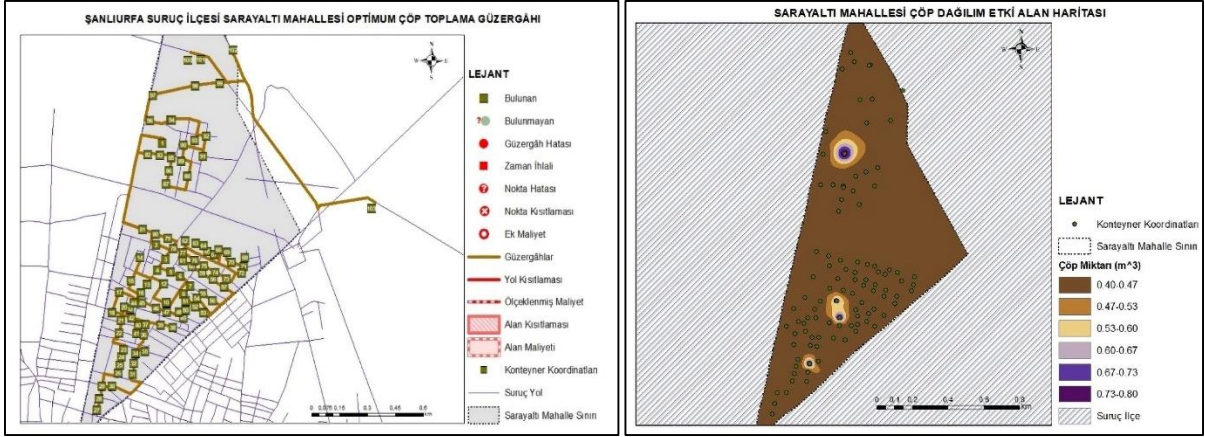
Şekil 6. Demokrasi Mahallesi optimum katı atık toplama güzergâhı ve alansal katı atık dağılım haritası



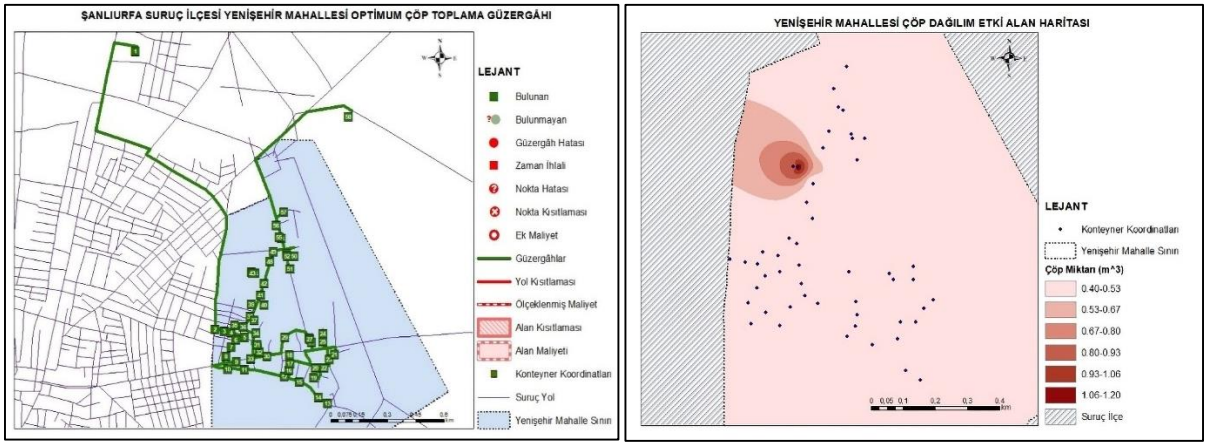
Şekil 7. Dikili Mahallesi optimum katı atık toplama güzergâhı ve alansal katı atık dağılım haritası



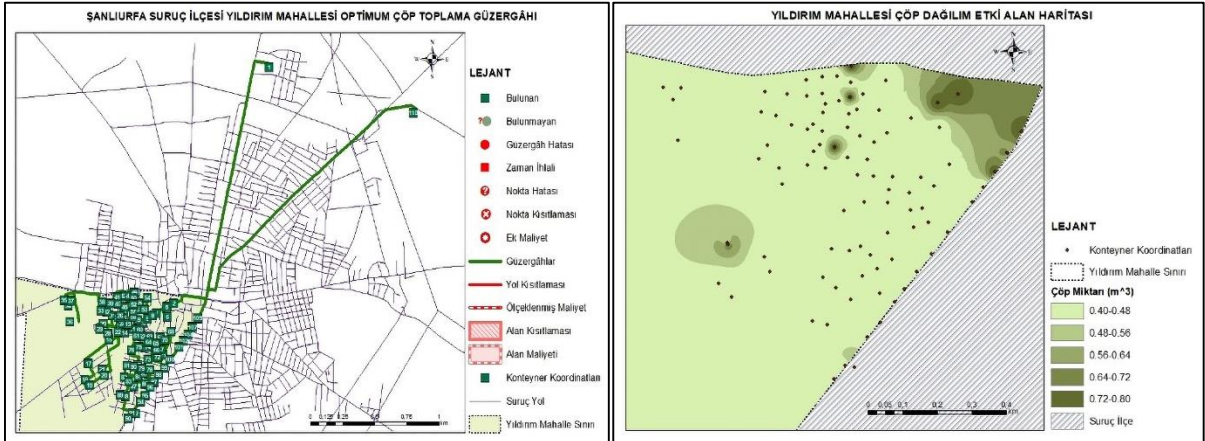
Şekil 8. Hürriyet Mahallesi optimum katı atık toplama güzergâhı ve alansal katı atık dağılım haritası



Şekil 9. Sarayaltı Mahallesi optimum katı atık toplama güzergâhı ve alansal katı atık dağılım haritası



Şekil 10. Yenişehir Mahallesi optimum katı atık toplama güzergâhı ve alansal katı atık dağılım haritası



Şekil 11. Yıldırım Mahallesi optimum katı atık toplama güzergâhı ve alansal katı atık dağılım haritası

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada; CBS kullanılarak katı atık toplama, optimum güzergah (taşıma optimizasyonu) ve alansal katı atık dağılım haritaları hazırlanmıştır. Bu çerçevede güzergâh analiz optimizasyonu ve alansal katı atık dağılım haritaları için gerekli veriler belirlenmiştir. Her bir verinin hangi şekilde kullanılması gerektiği ve hangi analiz yönteminin seçilmesi gerektiği tespit edilmiştir. Mevcut toplama ve taşıma işlemi, genel olarak belirli bir güzergâha bağlı olmadan araç şoförlerinin inisiyatiflerinde belirlenen güzergâhlar kullanılarak geliş güzel bir biçimde kat edilmektedir. Kat etikleri yıllık toplam yol 52

177.5 km iken yapılan optimizasyon çalışması sonucu yıllık toplam yol 41 084.6 km olarak hesaplanmıştır. Yaklaşık olarak %27'lik yoldan kazanç sağlanmıştır. Optimizasyon çalışmaları sonucu elde edilen %27'lik yıllık yol kazancı yaklaşık olarak 11 092.9 km'lik bir yola denk gelmektedir. Günlük yol kazancı 10 merkez mahalleye ortalama 30.39 km olarak düşmektedir. Buradan hareketle mahalle başına düşen günlük ortalama yol 3.04 km'ye denk gelmektedir. Özellikle fayda maliyet analizleri yapılarak bu sistemin düzgün çalışabilmesi, analizlerde kullanılan verilerin hassasiyetleri ile doğru orantılı olması ve verilerin oluşturulması sırasında gerekli hassasiyetlerin gösterilmesi, sonuçların doğruluğu açısından çok önemlidir. Alansal katı atık dağılım haritaları mahalleler arasındaki kirlilik kıyaslamasını bizlere verirken, aynı mahalle içindeki bölgesel kirlilik yükünü de göstermektedir. Böylece mevcut kirli bölgelere zaman kaybetmeden müdahale etme imkânına olanak vermektedir.

Sonuç olarak, belediyelerin katı atık toplama ve taşıma işlemlerinde; güzergâh belirleme işlemlerinde, alansal katı atık dağılım haritalarının hazırlanması işlemlerinde coğrafi bilgi sistemi altyapısına sahip teknolojilerinin kullanılması, ekonomik ve çevresel kazançlar açısından ciddi bir paya sahip olduğu görülmüştür. Tasarruf kapsamında yapılacak çalışmaların hayata geçirilmesi ile birlikte elde edilecek toplam fayda, direkt olarak ülke kaynaklarına büyük katkı sağlayacaktır.

Analizler, seçilen bölgeye ait gerçek veriler yardımı ile yapılmıştır. Güzergâh optimizasyonu ve alansal katı atık dağılım haritaları ile özellikle yerel yönetimlerde karar vericilerin çözüme daha kolay ve hızlı ulaşabileceği düşünülmektedir. Araçların yaklaşık 1/3 oranında daha az kullanılmalarından dolayı ortaya çıkan amortisman, bakım ve onarım, yedek parça ve işçilik maliyetleri gibi kullanıma bağlı masraflardaki düşüş dikkate alındığında buradan elde edilecek tasarrufun da giderek artacağı düşünülmektedir. Elde edilen bu haritalardaki noktalar ve güzergâhlar katı atık toplama ve taşımanın yanı sıra, sokak ve cadde temizliğinde çalışan işçiler içinde dikkate alınmaları gereken iyi bir rehber niteliğindedir. Belirli mntikalara göre temizlik işlemlerini yapan temizlik işçilerinin denetlenmesini sağlayan işçi çavuşlarının da denetleme - kontrol işlemlerini daha seri yapacağı ve bu sayede denetleme araçlarında yakıttan tasarruf sağlanırken, kısa zamanda çok daha fazla alana ait denetimin gerçekleştirilmiş olacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma 17202 proje numarası ile Harran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon (HÜBAK) Birimi tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Ziadat A.H., Mott H. 2005. Assessing Solid Waste Recycling Opportunities for Closed Campuses. Management of Environmental Quality an International Journal, 16: 250-256.
- [2] Frosch R.A. 1996. Toward the end of Waste: Reflections on a New Ecology for Industry. Technology Trajectory and The Human Environment. National Academy Press, 125:157-167.
- [3] Alpaslan M.N. 2005. Katı Atıkların Yönetimi. TMMOB Çevre Mühendisleri Odası Yayınları, 10-12 Şubat, 268-300.
- [4] Yaydırgan T. 2018. Mahalli İdareler için Evsel Katı Atık Tarife Belirleme Yöntemi. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. 131s.
- [5] Öztürk M. 2013. Çöp Toplama Maliyeti Nasıl Düşürülebilir? İller ve Belediyeler Dergisi, 777-778: 55-62.
- [6] AYY (Atık Yönetimi Yönetmeliği). 2015. Yayımlandığı Resmi Gazete Sayı: 29314 ve Tarih: 02.04.2015.
- [7] Töreyan G., Özdemir İ., Kurt T. 2011. ArcGIS 10 Desktop Uygulama Dökümanı. Sinan Ofset, Ankara, 200s.
- [8] Yomralıoğlu T. 2000. Coğrafi bilgi sistemleri: Temel kavramlar ve uygulamalar. Güven Kitap Yayınları, İstanbul, 224s.
- [9] Arslanoğlu M., Özçelik M. 2005. Sayısal Arazi Yükseklik Verilerinin İyileştirilmesi, TMMOB Harita ve Kadastro Mühendisleri Odası 10. Türkiye Harita Bilimsel ve Teknik Kurultayı, 28 Mart - 1 Nisan, Ankara.

- [10] ener C., ener E., Davraz A., Karagüzel R., Bulut C. 2010. Preliminary Findings In Egirdir Lake Water Quality: Assessment of In-Situ Measurements. Suleyman Demirel University Journal of Natural and Applied Sciences, I4-J: 72-83.
- [11] Taylan E.D., Damayı D. 2016. Isparta Bölgesi Yağış Değerlerinin IDW ve Kriging Enterpolasyon Yöntemleri ile Tahmini. İMO Teknik Dergisi, 7551-7559.
- [12] Anonim. 2018. http://www.tuik.gov.tr/PreIstatistikTablo.do?istab_id=2305 (Erişim Tarihi: 02.04.2018)

Araştırma Makalesi / Research Article

Atıktan Türetilmiş Yakıtın Demineralizasyonu

Sibel BAŞAKÇILARDAN KABAKCI^{1*}, Gizem GENÇ ÇELİKÇİ²

¹Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği, 77200 Yalova

²Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570 Ankara
(ORCID: 0000-0001-9717-5111) (ORCID: 0000-0002-5483-9720)

Öz

Çalışma, atıktan türetilmiş yakıtın (ATY) yapısındaki kül oluşturan elementlerin su ve farklı konsantrasyonlarda asit çözeltileri ile özütlenerek yakıtın modifiye edilmesini ve bu demineralizasyon işleminin yakıtın temel özelliklerine (elementel analiz, ısıl değer, piroliz ve yanma karakteristikleri) etkisinin incelenmesini içermektedir. Su, HCl (%2, %5 ve %10) ve HNO₃ (%2, %5 ve %10) çözeltileri ile yapılan özütlemelerden sonra kurutulan ATY'ların yakıt özelliklerine bakıldığında, özütlemenin, yakıt özelliklerinden kül içeriğini, elementel bileşimini, piroliz kademelerini, tutuşma sıcaklığı ve tükenme sıcaklığını etkilediği görülmüştür. Özütleme işleminin gerçekleştiği karıştırma süresinin etkin bir parametre olmadığı belirlenmiştir. Fakat özütlemenin su, HCl ya da HNO₃ çözeltileri ile gerçekleştirilmesinin ve özellikle asit konsantrasyonunun yakıtın özelliklerinde etkin bir parametre olduğu gözlemlenmiştir. Özütleme işleminde kullanılan asit çözeltisinin türüne ve konsantrasyonuna bağlı olarak kül içeriğinin %34'ten %14'e kadar indiği (%5 HCl çözeltisi); ısıl değerinin %13 oranında arttığı (%5 ve %10 HCl çözeltisi); karbon yüzdesinin ise %38 oranında arttığı (%10 HCl çözeltisi) gözlemlenmiştir. Asit çözeltileriyle yapılan özütleme sonrası ATY'ların pirolizinin iki adımda gerçekleştiği, tutuşma sıcaklıklarının 4-24°C ötelendiği, tükenme sıcaklığının ise 32-140°C azaldığı tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Atıktan Türetilmiş Yakıt, Özütleme (liç), Piroliz, Yanma Karakteristikleri.

Demineralization of Refuse-Derived Fuel

Abstract

The study involves the modification of Refuse-Derived Fuel (RDF) by leaching the ash-forming elements in the structure of fuel with water and different concentrations of acid solutions and investigation of the effect of this demineralization on the basic properties (elemental analysis, heating value, pyrolysis and combustion characteristics) of the fuel. As the fuel properties of RDF, which was leached with water, HCl (2%, 5% and 10%) and HNO₃ (2%, 5% and 10%) examined, it was seen that leaching affected fuel properties including ash content, elementary composition, pyrolysis steps, ignition temperature and burnout temperature. It was determined that the mixing period during which the leaching was carried out was not an effective parameter. However, it was observed that leaching either with water, HCl or HNO₃ solution and especially the acid concentration was an effective parameter in the properties of fuel. Depending on the type and concentration of the acid solution used in the leaching process, it was observed that the ash content decreased from 34% to 14% (5% HCl solution); heating value increased by 13% (5% and 10% HCl solution); carbon content increased by 38% (10% HCl solution). After leaching with acid solutions, it was determined that the pyrolysis of RDF carried out in two steps, the ignition temperatures were shifted by 4-24°C, and the burnout temperatures decreased by 32-140°C.

Keywords: Refuse Derived Fuel, Leaching, Pyrolysis, Combustion Characteristics.

1. Giriş

Tüketimin zamanla artması ve çeşitlenmesi, farklı karakterlerde ve miktarlarda atığı ortaya çıkarırken aynı zamanda bu talebi karşılayacak arzın üretimi için gerekli olan enerji ihtiyacının da artmasına neden olur. Artan enerji ihtiyacını karşılamının en uygun yolu enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesi ve bu

*Sorumlu yazar: sibel.kabakci@yalova.edu.tr

Geliş Tarihi: 19.11.2018, Kabul Tarihi: 13.03.2019

çeşitlilik içinde çevre ile dost, yenilenebilir ve çevreye duyarlı enerji üretim metotlarının kullanılmasıdır. Alternatif bir enerji kaynağı olarak evsel katı atıkların ayrı bir önemi vardır [1]. Çünkü iyi yönetilen bir atık maksimum geri dönüşümü mümkün kılar, madde ve enerji geri kazanımı sağlar [2, 3, 4].

Evsel katı atıkların doğrudan yakılması suretiyle enerji elde edilmesi bazı dezavantajları içerir. Evsel katı atığa herhangi bir ayrıştırma yapılmaması durumunda içeriğinin çok değişken olduğu, yüksek nem ve kül içeriğine sahip olduğu ve taşıma-depolama işlemlerinin zorlaştığı bilinmektedir [5]. Evsel katı atığın işlenerek geri dönüşüme ayrılacak kısımlarının alınmasıyla, metallerin ayrıştırılmasıyla ve boyut küçültülmesiyle işlenmemiş evsel katı atığa kıyasla daha homojen, daha yüksek ısı değere ve daha düşük nem değerine sahip bir yakıt elde etmek mümkündür [6, 7]. Atıktan Türetilmiş Yakıt (ATY) olarak bilinen bu yakıt, evsel katı atığın içerisinden biyobozunabilir kısım, cam ve metal gibi kısımların ayrıştırılması sonrasında kalan ve ısı değeri olan bir yakıttır. Bu yakıtın kalitesini, uygulanan ön işlemler (parçalama, eleme, farklı ayırma yöntemleri gibi) belirler [8, 9].

Atıktan türetilmiş yakıt, farklı oranlardaki kâğıt, plastik, tahta, tekstil ve bahçe atıklarının karışımından oluşur [10, 11]. Bu karışım, fiziksel bir karışım olduğu için her atığın yapısındaki bileşenler ATY'nin özelliklerini etkiler. ATY'nin çimento sanayii dışında yakma tesislerinde yakıt veya ek yakıt olarak kullanılması söz konusu olduğunda özellikle alkali metal ve ağır metal içeriği dikkat çeken bir husustur. ATY içindeki inorganik materyaller ve bunların karakterizasyonunun önemli olmasının nedeni yanma sonrasında bu inorganiklerin kül, partikül emisyonu ya da uçucular yoluyla atmosfere karışmasıdır [12]. Emisyonların yanı sıra inorganik partiküllerin aglomerasyon ve korozyona da neden olduğu bilinmektedir. Davidsson ve ark. [13] yapmış olduğu çalışmada atık biyokütle içindeki alkali metallerin %9'unun suda çözünebilir veya iyon değişimi yapabilir formda olduğunu ve ısıtma sırasında da gaz fazına geçtiğini belirtmiştir. Alkali bileşenlerin gaz fazında olması ısıtıcı yüzeylerde, uçucu külün yüzeylerinde ve yatak malzemelerinde ergimiş tuz karışımlarının oluşumuna sebep olabilir [14, 15]. Bunun sonucu olarak ısı transfer hızlarında düşüş ve şiddetli korozyon görülebilir [13]. Jensen ve ark. [16] tarımsal atık ve artıkların kazanlarda yakılmasını çalışmış ve ısıtıcı tüplerin üstünde biriken cüruflları incelemişlerdir. Bu cürufllarda potasyum, klor, kükürt, silisyum, kalsiyum ve magnezyum bulmuşlardır. Yakma sistemlerinde alkali bileşenlerin zararlı etkilerini minimize etmek için farklı çalışmalar yapılmıştır. Davidsson ve ark. [13] odun atıkları ve tarımsal atıklar ile yaptığı çalışmada yıkama ve asitle özütleme işlemini bir ön işlem olarak önermiş ve deneysel olarak çalışmıştır. Çalışmada 200-500°C arasında gerçekleştirilen piroliz işleminde su ile yıkamanın %30 oranında alkali salınımını azalttığı, asitle özütlemenin ise %90 oranında azalttığı belirtilmiştir. Jenkins ve ark. [17] pirinç saplarının su ile yıkanmasını incelemiş ve yıkamanın külün ergime noktasına etkisini incelemiştir. Yıkamanın potasyum, klor ve kükürt azaltmada etkili olduğunu yıkama sonucunda füzyon sıcaklığının arttığını belirtmişlerdir. Hsisheng ve Chou [18] ile Raveendran ve ark. [19] yaptıkları çalışmalarda demineralizasyonun uçucu verimini, başlangıç bozunma sıcaklığını ve piroliz hızını arttırdığını göstermişlerdir. Blasi ve ark. [20] tarımsal atıkların yıkanarak termokimyasal işleme alınmasını ve su ile yıkamanın piroliz ve yanma karakterizasyonuna etkisini araştırmıştır. Su ile yıkamanın, kokun hava ile yanma reaksiyonundaki reaktivitesini azalttığını ve inert atmosferde de sıvı miktarının arttığını ve kok oluşumunun da azaldığını göstermiştir. Bunun nedeni alkali metallerin (özellikle potasyumun) uçucuların oluşumunda ve kok oluşumunda katalizör görevi görmesi olarak belirtilmiştir. Aynı şekilde Lv ve ark. [21] özellikle toprak alkali metallerin piroliz ve yanma süreçlerinde kuvvetli bir katalitik etki olduğunu belirtmiştir. Deng ve ark. [15] altı farklı biyokütle kökenli atığı kullanarak su ile yıkamanın yakıt özelliklerine, piroliz ve yanma karakteristiklerine ve kül ergime sıcaklığına etkisini araştırmıştır. Su ile yıkamanın yakıt özelliklerini iyileştirdiğini, suyun sıcaklığının artması durumunda da potasyum ve SiO₂ giderme veriminin arttığını belirtmiştir. Yıkamanın ısı değeri üzerinde çok etkin bir rolü olmadığı, sadece bir miktar kül uzaklaştırılması nedeniyle bir katkısı olduğu söylenmiştir. Yıkamanın, külün ergime sıcaklıklarını fark edilir ölçüde arttırdığı görülmüştür [22]. Yıkama ve özütleme işlemleri kömür ve biyokütle için araştırılmışken atıktan türetilmiş yakıtlarda bu incelemenin yapılmadığı görülmüştür.

Mevcut çalışma, literatürdeki bu eksikliği gidermek adına, atıktan türetilmiş yakıtın su ve farklı konsantrasyonlardaki asit varlığında özütlenmesini, bu özütlenmenin yakıt özellikleri (ısı değeri, C, H, N, S içerikleri ve kül içeriği) üzerindeki etkisini ve özütlenmenin piroliz ve yanma karakteristiğine etkisini incelemiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Malzemeler ve Hazırlama Teknikleri

Deneylerde kullanılan atıktan türetilmiş yakıt, Türkiye’de evsel katı atıklardan mekanik-biyolojik işlem kullanarak üretim yapan bir firmadan alınmıştır. Üretim, evsel katı atıkların üretim tesisine getirilmesi ve tartılmasıyla başlar. Tartılan atıklara tarayıcılarla radyoaktif kontrol yapılır. Ara depolamaya alınmak üzere içerisinde bulunan büyük atıklar (beyaz eşya, mobilya vb.) ayrılır. Ara depolamada koduna ve cinsine göre ayrılan atıklar daha sonra kaba kırıcıya alınıp büyük parçaların küçültülmesi sağlanır. Ardından biyolojik kurutma bölgesine sevk edilir. Kademeli olarak biyolojik süreçten geçen atıkların nem oranlarının %20’ye düşürülmesi sağlanır. Daha sonra ultrasonik ayırıcılardan geçirilir ve metaller ayrıştırılır. Ardından ön kırıcıda bulunan bıçaklar aracılığıyla bağlı poşetler kesilerek atıkların serbest kalması sağlanır. Tekrar manyetik ayırıcıdan geçirilen atıklar ardından toz tutucudan geçirilerek içerisindeki küçük partiküllerden arındırılır. Bir sonraki adımda sert malzemelerin ayrılıp ayrılmadığı elle kontrol edilir. Birbirine paralel iki manyetik ayırıcıdan daha geçtikten sonra son kırıcıya getirilen atıklar boyutları 30 mm’den küçük olacak şekilde ara kırıcıdan geçirilir. Tüm bu işlemler sonucunda geri dönüştürülemeyen ve temel bileşenleri poşet, kağıt ve tekstil malzemelerinden oluşan kısım, kaba kırıcı, ayırıcı ve son kırıcı aşamaları sonrasında atıktan türetilmiş yakıtı oluşturur.

DeneySEL çalışmalarına başlamadan önce ATY 105°C’de 24 saat kurutulmuş, Waring markalı parçalayıcıda parçalanmış ve RETSCH AS 200 marka titreşimli elekten 250µ (60 mesh’lik elek) olacak şekilde elenmiştir.

Özütleme için saf su ve ağırlıkça %2, %5 ve %10’luk HCl ve HNO₃ çözeltileri kullanılmıştır. Özütleme işlemi için ATY/çözelti oranı 6 g/200 ml’dir. Karışımlar sırasıyla 1 saat, 5 saat, 7 saat, 12 saat ve 24 saat süreyle VELD JLT6 markalı Jar testte karıştırılmıştır.

2.2. Analizler

Isıl değer tayini İKA C5000 markalı bombalı kalorimetre cihazında ASTM D 5865 standardı uygulanarak yapılmıştır. Nem tayini ASTM 3302 metoduna uygun olarak yapılmıştır. Uçucu madde analizi için ASTM D7582 metodu kullanılmış, numune azot atmosferi altında 10°C/dk ısıtma hızında 105°C’ye getirilmiş 10 dakika bu sıcaklıkta tutulmuş sonra 40°C/dk ısıtma hızında 900°C’ye çıkarılarak 7 dakika bu sıcaklıkta tutulmuştur. Kül analizi için ASTM E 1755-01 metodu kullanılmış, fırın (Carbolite-301) 10°C/dk ile ısıtılarak fırın sıcaklığı 575°C’e ulaştıktan sonra 4 saat boyunca yakılmıştır. Elementel analiz ASTM D 5373 metoduna göre Leco CHN-S 628 Series markalı cihaz ile yapılmıştır. Termal bozunma karakteristikleri için termogravimetrik analiz cihazı (Exstar SII TG/DTA 6300) kullanılmıştır. Tüm karakteristikler, 20°C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 900°C’ye çıkılarak, piroliz profili için azot ortamında, yanma profili için de oksijen ortamında, 900°C’ye ulaşıldıktan sonra 15 dakika bekletilerek yapılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Özütlemenin ATY’ın Elementel, Isıl Değer ve Kül İçeriği Özelliklerine Etkisi

ATY heterojen bir karışımdır. Bu nedenle içeriği çok değişkendir. Tablo 1’de, mevcut çalışmada kullanılan ATY’ın ve farklı çalışmalarda kullanılan ATY’ın karşılaştırmalı karakterizasyonu verilmiştir. Çalışmalar incelendiğinde ATY’ların farklı özelliklere sahip olduğu ve özellikle nem, uçucu madde içeriği, karbon yüzdesi ve ısıl değer gibi önemli yakıt özelliklerinin birbirinden çok farklı olduğu görülmektedir. Bunun en büyük nedeni ATY üretim metodunun (hangi mekanik işlemlerin seçildiği ve bu mekanik işlemlerin sırası) ATY’ın içeriğini ve kalitesini doğrudan etkilemesidir [23]. Mevcut çalışmada kullanılan atıktan türetilmiş yakıtın uçucu madde oranı ortalama %56,3 olarak bulunmuştur. ATY’ın sabit karbon içeriğinin (ortalama %5,9) Tablo 1’deki diğer atıktan türetilmiş yakıtlarla kıyaslandığında daha düşük olduğu, buna karşılık yüksek oranda (ortalama %34,2) kül içerdiği görülmektedir. Isıl değerleri söz konusu olduğunda, bu değerlerin de ayırma metotlarına ve özellikle biyolojik kurutmanın varlığına oldukça bağlı olarak değiştiği [23] ve ortalama 2390 cal/g - 3585 cal/g [24] olduğu belirtilmektedir. Mevcut çalışmada ise ısıl değer ortalama 3460 cal/g olarak bulunmuştur.

Tablo 1. Atıktan türetilmiş yakıt karakterizasyonu

Hammadde	Yaklaşık analiz (%ağırlık)				Elementel analiz (% ağırlık)				Kaynak
	Nem	Kül	Uçucular	Sabit karbon	C	H	N	S	
ATY (sadece mekanik yöntem uygulanmış evsel katı atık)	4,2	12,8	73	10	43,5	5,9	0,6	-	[25]
SRF (biyolojik mekanik işlem uygulanmış atık)	3	10,57	79,63	6,8	46,31	5,9	0,16	0,1	[1]
ATY (sadece mekanik yöntem uygulanmış evsel katı atık)	30,4	16,2	46,1	7,3	28,1	3,36	0,98	0,32	[1]
ATY (sadece mekanik yöntem uygulanmış evsel katı atık)	4,1	15,5	80,4*		58,5	21,2	0,5	0,1	[26]
SRF (biyolojik mekanik işlem uygulanmış atık)	3	11,1	79,6	6,3	40,5	5,3	0,03	0,07	[27]
ATY (sadece mekanik yöntem uygulanmış evsel katı atık-kuru bazda)	17,4	59,9	18,8	3,9	47,6	5,31	2,12	0,38	[28]
SRF (ağırlıklı olarak plastik ve tekstil atıkları karışımı)-kuru bazda	-	18,2	74,8	7	50,5	7,08	0,96	0,22	[29]
SRF (ağırlıklı olarak plastik, kağıt ve biyokütle karışımı)-kuru bazda	-	9,5	88	2,5	61,6	8,95	0,79	0,37	[29]
SRF (ağırlıklı olarak atık kağıt ve biyokütle karışımı)-kuru bazda	-	28,5	66	5,5	40,9	5,5	1,57	0,65	[29]
ATY (biyolojik-mekanik işlem uygulanmış atık)	3,6	34,2	56,3	5,9	31,3	4,4	1,7	0,4	Mevcut çalışma

*Yanicılar olarak tek başlık altında verilmiştir.

Farklı şartlarda yapılan özütleme sonucu elde edilen ATY'lara ait elementel analiz sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Gerek su gerekse asidik çözeltilerle yapılan özütleme işlemlerinden sonra elde edilen ATY'ların karbon yüzdelerinin arttığı görülmektedir. Ağırlıkça karbon yüzdesi dikkate alınırca asidik ortamda gerçekleşen özütlemenin karıştırma süresinden bağımsız olarak su ile yapılan özütlemeye daha iyi sonuç verdiği belirgindir. Orijinal ATY'a ait ortalama %31'lik karbon yüzdesi, asidik bir çözelti ile özütleme sonrası en fazla %43'e çıkmıştır. Su ile yapılan özütlemelerde karbon yüzdesinin %40 altında kaldığı görülmektedir.

Asit çözeltileri kendi aralarında kıyaslandığında ise HCl çözeltisi ile işlem görmüş ATY'ın karbon içeriğinin HNO₃ çözeltisi ile işlem görmüş ATY'ın sahip olduğu karbon içeriğinden ufak bir oranla daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Asit konsantrasyonunun ve karıştırma süresinin karbon yüzdesini arttırmada çok büyük bir etkisi olmadığı açıkça görülmektedir. Öyle ki, karbon yüzdesi olarak en iyi sonuçları veren %10'luk HCl çözeltisi ile yapılan özütlemelerde; 1, 5, 7, 12 ve 24 saatlik çalışmalarda %40'ta hemen hemen sabit kaldığı, sadece 24 saatlik karışırtmalarda %43 olduğu görülmüştür. Diğer konsantrasyonlarda da karıştırma süresinin etkisinin zayıflığı görülmektedir.

Özütleme işleminin kükürt azaltımında da etkisi olduğu görülmektedir. Bu etkinin asit konsantrasyonundan ve karıştırma süresinden etkilenmediğini söylemek mümkündür. Azot için aynı sonuca varmak mümkün olmamaktadır. Özütlemenin azot azaltımına hiçbir etkisi olmadığı, aksine HNO₃ kullanılan denemelerde azot konsantrasyonunun arttığı söylenebilir. ATY ve farklı özütleme işlemleri görmüş ATY'a ait ısı değer değişimi Şekil 1'de görülmektedir.

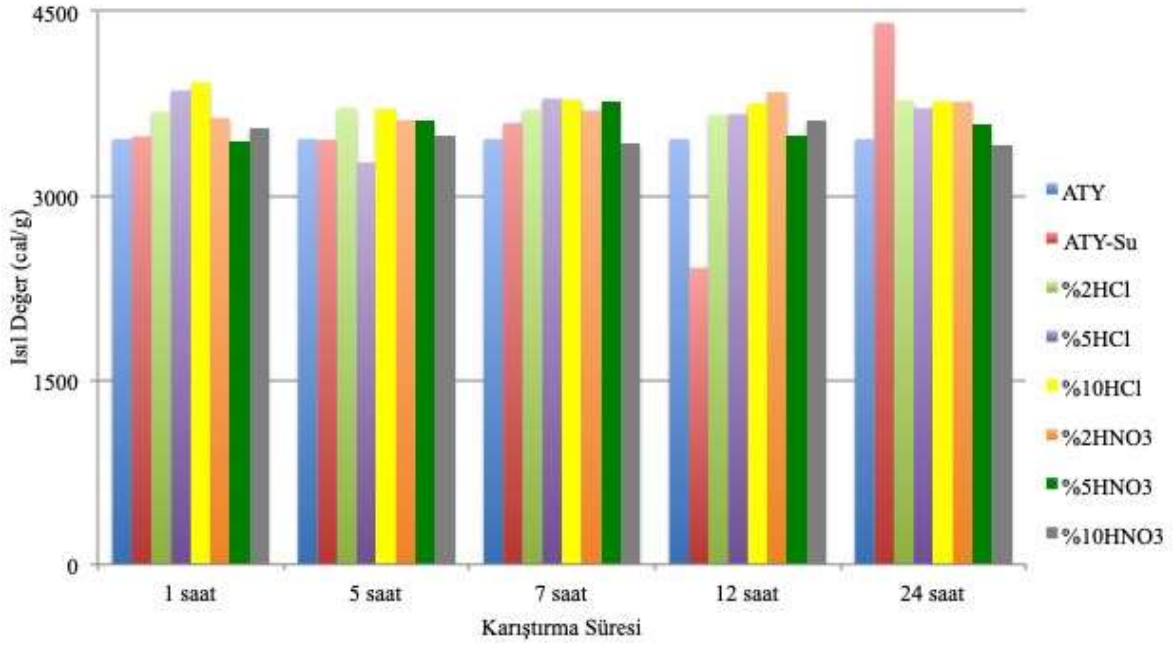
Tablo 2. Özütleme şartlarının değişiminin ATY'ın elementel içeriğine etkisi

		% C	% H	% N	% S
ATY		31	4,4	1,7	0,43
Özütleme ortamı	Karıştırma Süresi (saat)	% C	% H	% N	% S
Su	1	32,15	4,5	6,7	*
	5	38,8	5,5	1,5	*
	7	34,3	4,6	1,3	0,22
	12	36,0	4,8	1,5	0,22
	24	37,4	4,9	1,6	0,21
%2 HCl	1	38,8	5,4	1,9	0,26
	5	39,4	5,3	1,7	0,27
	7	40,4	5,3	1,4	0,32
	12	41,2	5,6	1,6	0,28
	24	39,7	5,3	2,0	0,36
%5 HCl	1	40,2	5,6	1,7	0,26
	5	33,3	4,9	1,4	0,24
	7	42,1	5,5	1,3	0,26
	12	40,4	5,4	1,9	0,28
	24	41,3	5,5	1,9	0,36
%10 HCl	1	40,3	5,4	1,9	0,24
	5	40,2	5,5	2,0	0,27
	7	40,4	5,4	1,3	0,41
	12	40,05	5,2	2,2	*
	24	43,1	5,6	1,5	0,25
%2 HNO ₃	1	38,0	5,23	2,9	0,27
	5	38,4	5,2	2,4	0,37
	7	40,7	5,4	2,2	*
	12	42,9	5,6	2,6	0,22
	24	43,4	5,5	2,4	0,21
%5 HNO ₃	1	36,5	4,9	3,1	0,23
	5	38,5	5,3	2,1	0,22
	7	42,3	5,7	2,6	0,17
	12	39,5	5,2	2,4	*
	24	38,5	5,1	2,6	0,21
%10 HNO ₃	1	38,9	5,0	3,1	0,22
	5	38,3	5,1	1,8	0,20
	7	40,1	5,3	2,5	0,16
	12	40,5	5,4	2,5	0,22
	24	41,0	5,0	2,8	0,23

*Ölçüm alınmamıştır.

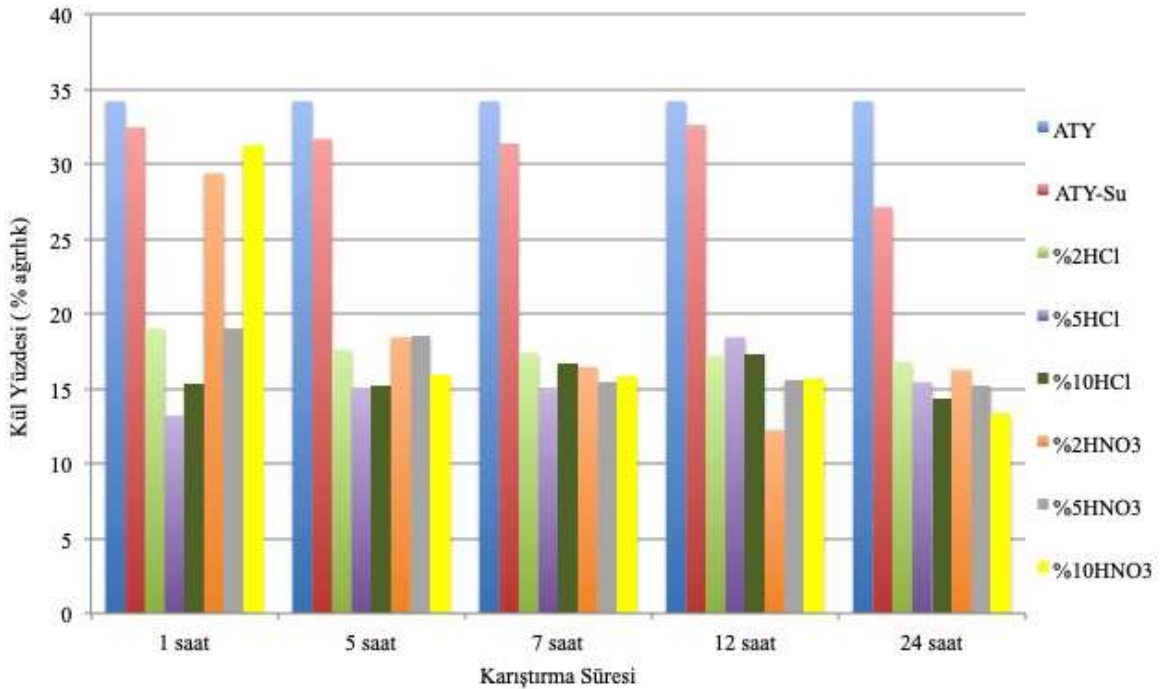
Asidik ortamda çözünebilir inorganiklerin uzaklaşması ve ATY içinde bulunan biyokütle kökenli atıkların hemiselülozik yapılarının bir miktar parçalanması, ATY'ın ısıl değerinde değişime neden olmuştur. Fakat bu fark oldukça azdır. Öyle ki ATY'ın ısıl değeri ortalama 3460 cal/g civarında iken su ile işlem görmüş ATY'ın ısıl değeri ortalama 3500 cal/g'dır. Tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde asit konsantrasyonunun artmasının çözünen kısmı arttırdığı ve dolayısıyla ısıl değerinin arttığını söylemek mümkündür. Farklı asitlerde özütleme yapmanın ısıl değere etki etmediği görülmektedir.

Farklı karıştırma sürelerinde HCl ile özütlenmiş ATY'lar için özellikle %2 ve %10'luk derişimler arasında yaklaşık 100 cal/g civarında değişimler gözlemlenmiş olsa da orijinal ATY'a karşı kıyaslama yapıldığında ısıl değerinin yaklaşık % 7-10'luk bir artışla ortalama 3700 cal/g'lık değerlere çıktığı saptanmıştır. Karıştırma süresinden bağımsız olarak %2 ve %5'lik ve %10'luk HNO₃ çözeltileri ile ön işlem görülmesi sonucunda ısıl değerlerin 3551 cal/g ile 3416 cal/g arasında olup, zamanla pek değişmediği gözlemlenmiştir.



Şekil 1. ATY ve farklı özütleme işlemleri görmüş ATY'lara ait ısıl değer değişimi

Isıl değer değişimini gözlemlerken aynı zamanda kül değişimini de incelemek sonuçları daha anlamlı kılmaktadır. ATY ve farklı özütleme işlemleri görmüş ATY'lara ait ağırlıkça kül yüzdesinin değişimi Şekil 2'de görülmektedir. Yapılan her özütleme işlemi orijinal ATY içindeki kül yüzdesini düşürmüştür. Asidin türünden bağımsız olarak asidik ortamda yapılan tüm özütlemelerden elde edilen ATY'lar su ile özütlenen ATY'lara kıyasla daha düşük kül oranına sahiptir. Öyle ki, asidik ortamda özütlemenin orijinal ATY'nin kül içeriğine kıyasla yaklaşık %50 oranında azalttığı görülmüştür. Asit konsantrasyonu ise çok etkin bir parametre değildir. Şöyle ki, %2'lik HCl çözeltisi ile yapılan özütlemelerden elde edilen ATY, %5 ve %10'luk HCl çözeltilerinin özütlediği ATY'ların kül içeriğinden ancak %2 daha fazla kül barındırmaktadır.



Şekil 2. ATY ve farklı özütleme işlemleri görmüş ATY'lara ait ağırlıkça kül yüzdesinin değişimi

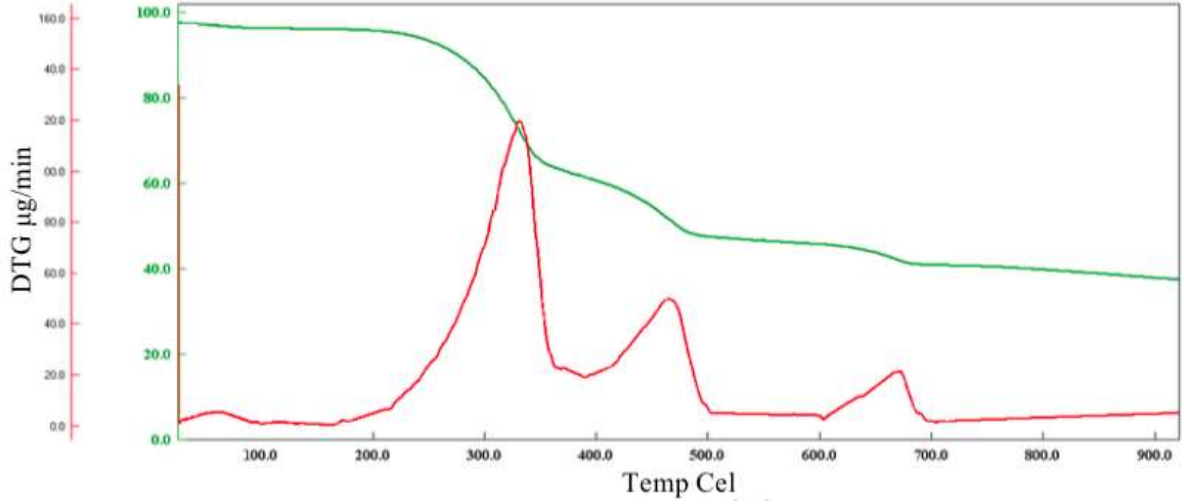
Sabit HCl konsantrasyonlarında karıştırma süresinin kül miktarına etkisi oldukça azdır. İncelenen üç konsantrasyonda da aynı durum gözlemlenmiştir. HNO₃ çözeltileri ile özütlenen ATY'ların, HCl çözeltileri ile özütlenen ATY'lara kıyasla daha fazla kül içerdiği görülmektedir. HNO₃ çözeltileri ile yapılan özütlemenin en önemli farklılığı, karıştırma süresinin 1 saatin üstünde olması durumunda, kül içeriğinin azalmasıdır.

Literatürde benzer çalışmalarla kıyaslandığında sonuçların doğruluğu desteklenmektedir. Shi ve ark. [30], su ve asitle ön işlem görmüş biyokütle atıklarının piroliz davranışlarını incelemiştir. Biyokütle örneklerinin pek çoğunun içerisinde bulunan inorganik madde ve özellikle alkali metal ve toprak alkali metal gibi minerallerin, ön işlemlerle giderildiğini, kül içeriğinin ve char oluşumunun azaldığını gözlemlemiştir.

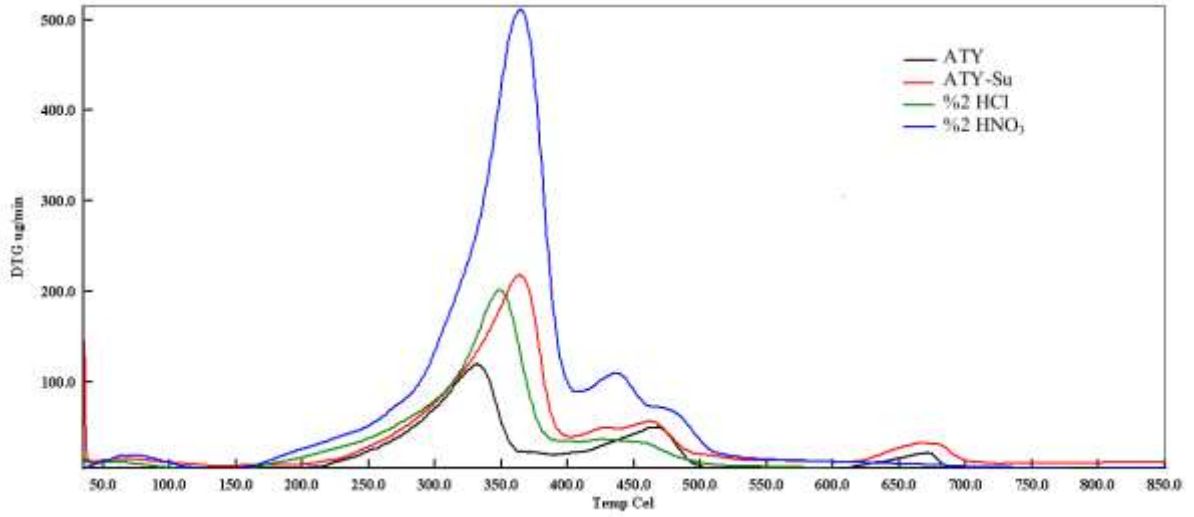
3.2. Özütlemenin Piroliz ve Yanma Karakterizasyonuna Etkisi

ATY'nin piroliz profili Şekil 3'te verilmiştir. ATY'nin üç aşamada bozunduğu görülmüştür. 105°C'ye kadar görülen ağırlık kaybı nemin uzaklaşmasından kaynaklandığı için bozunma aşamaları içine alınmamıştır. Düşük sıcaklık bölgesinde görülen ilk aşama (200-400°C), ATY içindeki hemiselüloz ve kısmi olarak selüloz ve ligninin termal bozunmasıdır. Bu aşamada kütle kaybı %34,6 olarak görülmüş, bozunma hızının maksimum olduğu sıcaklık 332°C olarak saptanmıştır. Biyokütle ile yapılmış çalışmalarda, en geniş bilgi lignoselülozik malzemeler üzerine verilmiştir. Yapılan çalışmalarda, lignoselülozik yapılarda hemiselüloz, selüloz ve ligninin termal bozunma davranışları arasında farklılıklar olduğu tespit edilmiştir [31]. Termal bozunmaya ilk başlayan bileşenin hemiselüloz olduğu gözlemlenmiş ve yaklaşık 220-315°C arasındaki sıcaklıklarda görülen kütle kaybının hemiselüloz kaynaklı olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada selülözün termal bozunmasının daha yüksek sıcaklık aralığında (315-400°C) gerçekleştiği ve çoğu zaman hemiselülozun degradasyonu ile birleşerek devam ettiği görülmektedir. Mevcut çalışmada görülmüş olan ilk degradasyon sıcaklık aralığının selüloz ve hemiselülozdan farklı olarak lignin, termal bozunması geniş bir aralığa yayılan tek bileşendir. Çoğu çalışmada bozunmanın 160°C ile 900°C'ye kadar sürdüğü belirtilmektedir. McKendry [32], Rao ve Sharma [33], yapmış olduğu çalışmada selüloziklerin termal bozunmalarının farklılığı yapısal özelliklerinin ve yapı bileşenlerinin farklı olmasıyla açıklanmıştır. ATY'nin pirolizindeki kütle kaybının ikinci aşaması 400-500°C arasında olmuştur. ATY içindeki polimerik malzemelerin degradasyonu %15'lik kütle kaybına neden olmuştur. Bu fraksiyona ait maksimum kütle kaybı 468°C'de gerçekleşmiştir. Plastiklerin termal bozunmasının, lignoselülozik malzemelerle kıyaslandığında daha yüksek sıcaklıklarda meydana geldiği Grammelis ve ark. [34] çalışmasında da görülmüştür. Plastik malzemeler ısıl dayanım bakımından selülozik bazlı malzemelerden daha karardır, bu nedenle daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaktadırlar. Grammelis ve ark. [34] yaptığı çalışmada plastik numunelerin termal kararlılığını dönüşüm oranı eğrilerinden türetmiş ve termal kararlılığın polikarbonat > yüksek yoğunluklu polietilen > düşük yoğunluklu polietilen > polipropilen > poliamid > polistiren > polivinilklorür olarak tespit edildiğini belirtmiştir. ATY'nin pirolizindeki kütle kaybının üçüncü aşaması 606°C-685°C arasında görülmüştür. Plastik ve kağıt üretiminde katkı maddesi olarak kullanılan karbonat kökenli inorganik bileşenlerin bu sıcaklık aralığında bozunduğu bilinmektedir [35, 36]. Bu aşamadaki bozunma yaklaşık %6,8'lik kütle kaybına neden olmuştur. Üçüncü aşamadaki bozunma hızının maksimum olduğu sıcaklık 671,6°C olarak bulunmuştur.

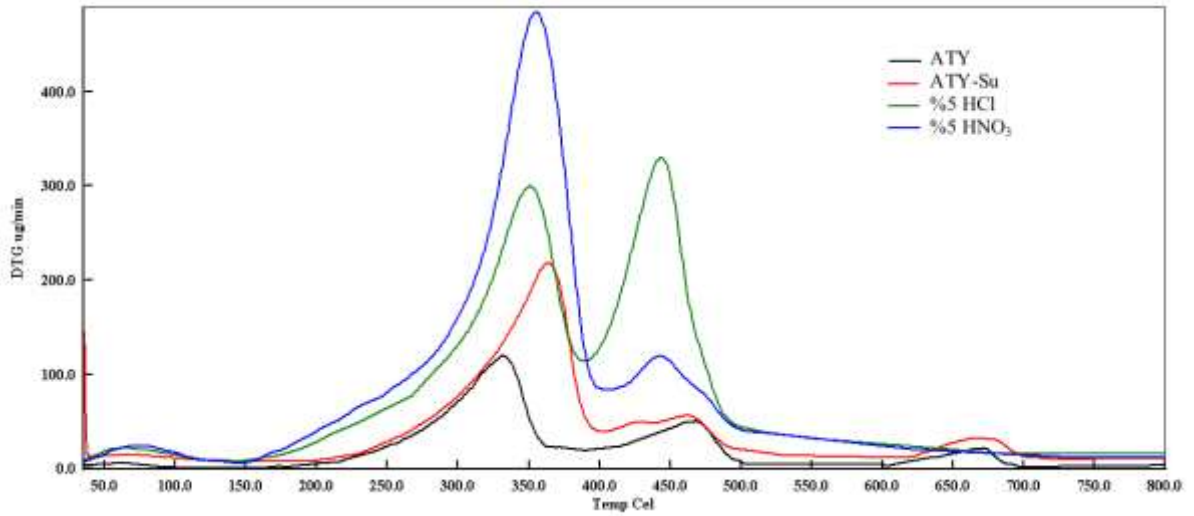
ATY ve özütlenmiş ATY'a ait piroliz profilleri Şekil 4, Şekil 5, Şekil 6'da görülmektedir. Asidik ortamda gerçekleştirilen özütlemelerde iki sonuç dikkat çekmektedir: karbonat bazlı inorganik bileşenlerin çözünmesi nedeniyle piroliz iki kademe gerçekleşmektedir (daha düşük sıcaklıklarda piroliz sonlanmaktadır), bozunma hızının maksimum olduğu pik sıcaklıklar ötelenmiştir.



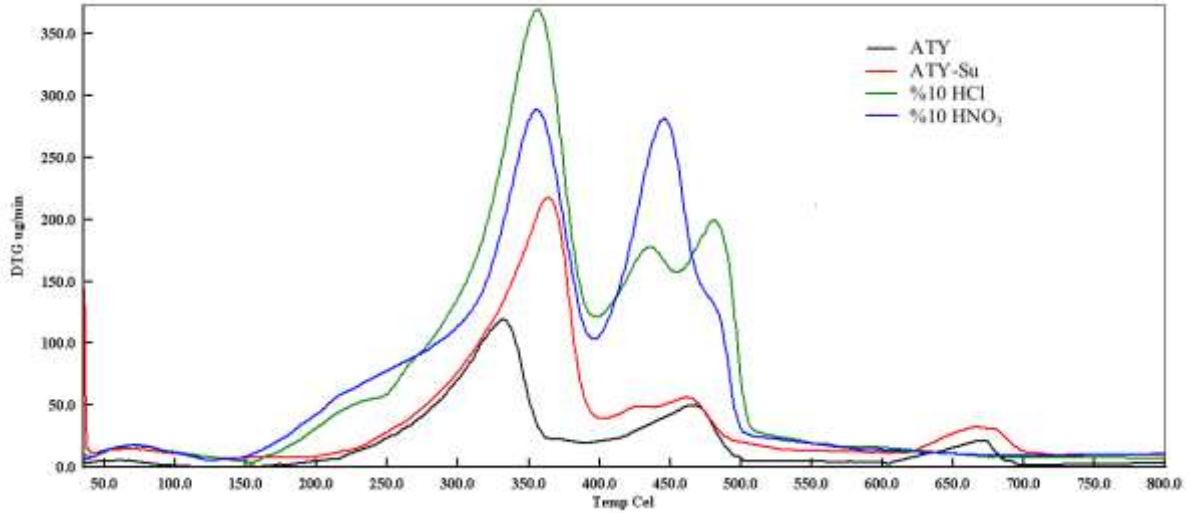
Şekil 3. ATY'nin piroliz profili



Şekil 4. Su ve %2'lik asidik çözeltilerde özütlenen ATY'ların piroliz profilleri.



Şekil 5. Su ve %5'lik asidik çözeltilerde özütlenen ATY'ların piroliz profilleri



Şekil 6. Su ve %10'luk asidik çözeltilerde özütlenen ATY'ların piroliz profilleri

1, 5 ve 24 saatlik karıştırma sürelerinde, %2 HCl ile özütlenmiş ATY'a ait piroliz dönüşüm oranları sırası ile %59,9; %62,9; %62,4 olarak hesaplanmıştır. Her üç karıştırma süresinde %2'lik HCl ile özütlenen ATY'ın pirolizinin iki kademede gerçekleştiği görülmüştür. Maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklıklara bakıldığında, 1 saatlik karıştırma süresinde bu sıcaklıkların 340°C ve 460°C; 5 saat için 348°C ve 427°C, 24 saat için 348°C ve 425°C olduğu görülmektedir. %10 HCl çözeltisi ile özütlenmiş ATY'ın piroliz dönüşüm oranı 1, 5 ve 24 saatlik karıştırma süreleri için sırasıyla %65,5; %63,8; %70,7 olduğu görülmüştür. DTG verileri incelendiğinde ise maksimum kütle kaybının görüldüğü sıcaklıkların 1 saatlik karıştırma süresi için 348°C ve 460°C; 5 saatlik karıştırma süresi için 346°C ve 460°C; 24 saat için 386°C ve 480°C'dir.

%5'lik HNO₃ çözeltisi ile özütlenmiş ATY'ların pirolizine dair toplam dönüşümler 1, 5 ve 24 saatlik karıştırma süreleri için sırasıyla %63; %68; %75 olarak hesaplanmıştır. Aynı HCl ile yapılan özütlemelerden elde edilen ATY'ların gösterdiği piroliz davranışı gibi HNO₃ ile yapılan özütleme sonucu alınan ATY'lar da iki kademede termal bozunma göstermektedir. Bu kademelere ait maksimum kütle kaybının görüldüğü pik sıcaklıkları ise sırasıyla 349°C ve 465°C, 5 saat için ilk pik 343°C, ikinci pik 460°C; 24 saat için ise 354°C ve 442°C'dir. %10'luk HNO₃ çözeltisi ile özütlenmiş ATY'ların pirolizine ait toplam dönüşümleri sırasıyla %65, %70 ve %69 olarak hesaplanmıştır. Maksimum kütle kayıplarının görüldüğü pik sıcaklıkları ise 1 saatlik karıştırma süresi için 350°C ve 423°C, 5 saatlik karıştırma süresi için 353°C ve 462°C; 24 saatlik karıştırma süresi için ilk pik 355°C ve 445°C'dir.

24 saatlik karıştırma süresi esas alınarak gerçekleştirilen özütlemelerden elde edilen ATY'ların piroliz profilleri Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6'da görülmektedir. Böylece aynı konsantrasyondaki farklı asitlerin ve su ile özütlemenin sonucunda elde edilen ATY'ların piroliz davranışını karşılaştırmak daha mümkündür. Şekil 4'e göre, %2'lik HNO₃ çözeltisinin aynı konsantrasyondaki HCl çözeltisine kıyasla daha iyi sonuç verdiği DTG piklerinin şiddetinden anlaşılmaktadır. Şekil 5'te görüldüğü üzere su ile özütleme yine inorganik dolgu malzemelerin giderilmesinde başarılı olamamıştır. Şekil 6'da görüldüğü üzere, %10'luk HCl çözeltisi özütlenen ATY'ın termal bozunması daha şiddetli olsa da devolatilizasyon %10'luk HNO₃ çözeltisi ile özütlenmiş ATY'ta daha erken başlamış ve hemen hemen benzer sıcaklıklarda reaksiyon sonlanmıştır.

24 saat karıştırma süresinin sabit olduğu özütlemelerden sonra elde edilen ATY'ların pirolizinde maksimum kütle kayıplarının görüldüğü sıcaklıklar ve pirolizin toplam dönüşümleri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. 24 saatlik işlem sonrasında piroliz profili karakteristikleri

	Maksimum Kütle Kayıp Sıcaklıkları (°C)			Toplam Dönüşüm Oranı (%)
	T ₁	T ₂	T ₃	
ATY	332	468,5	671	60
ATY-Su	363,2	461	666	72
%2 HCl *	348	425	-	62
%2 HNO ₃ *	363	437-475	-	70
%5 HCl *	350	443	-	75
%5 HNO ₃ *	354	442	-	75
%10 HCl *	356	434-480	-	71
%10 HNO ₃ *	355	445	-	70

* ATY'ların işlem gördüğü asit çözeltileri

Yanma sürecini adım adım değerlendirmek mümkündür. Bu adımlar sırasıyla nemin uzaklaşması, uçucuların oluşması ve uçucuların homojen bir şekilde yanması ve son olarak da geride kalan yarı-kokun heterojen tükenme reaksiyonu olarak söylenebilir.

Orijinal ATY'nin ve farklı şartlarda özütlenmiş ATY'ların yanma reaksiyonu birbirinden farklı profiller göstermiştir. Tablo 4, 24 saatlik sabit karıştırma süresinde farklı asitlerde ve farklı konsantrasyonlarda özütlenmiş ATY'nin yanma profillerine dair karakteristik sıcaklıkları vermektedir. T_i, tutuşma sıcaklığını; T_f ise tükenme sıcaklığını göstermektedir. Hava varlığında gerçekleştirilen termogravimetrik analiz sonuçları ve TG-DTG grafikleri kullanılarak hesaplanmış bu sıcaklıklar yanmaya dair önemli ipuçları sunmaktadırlar. Yanmanın karakteristiği tutuşma, pik (maksimum kütle kaybı sıcaklıkları) ve tükenme sıcaklıklarına bakarak tanımlanır [37, 38, 39]. Özellikle tutuşma ve tükenme sıcaklıklarının yakıtın reaktivitesini karakterize etmekte kullanıldığı belirtilmektedir [40]. Tutuşma sıcaklığı bir yakıtın ne kadar kolay tutuştuğunun bir göstergesidir [41]. Tükenme sıcaklığı ise termogramdaki kütle kaybının sabitlendiği ve hiç değişmediği sıcaklığa karşılık gelir.

Tablo 4. 24 saatlik sabit karıştırma süresinde farklı asitlerde ve farklı konsantrasyonlarda özütlenmiş ATY'nin yanma profillerine dair karakteristik sıcaklıkları ve toplam dönüşümleri

	T _i (°C)	T _f (°C)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	Toplam Dönüşüm Oranı (%)
ATY	260	680	303	464,8	664,5	75
ATY-Su	288	700	333,3	460,4	674,8	66,4
%2 HCl *	264	576	309,6	421,7	523,5	80,3
%2 HNO ₃ *	284	584	324,3	421	511,7	85
%5 HCl*	260	540	306	424,2	528,3	83
%5 HNO ₃ *	280	648	325,2	421	634	85,5
%10 HCl *	264	600	307,9	424,9	-	87
%10 HNO ₃ *	264	560	319,8	441,5	-	79

* ATY'ların işlem gördüğü asit çözeltileri

ATY'nin asidik ortamda demineralizasyonu, tutuşma sıcaklığını 4-24°C ötelemiş, tükenme sıcaklığını ise 32-140°C öne çekmiştir. Benzer şekilde uçucuların oluştuğu sıcaklık ileriye ötelenirken kokun yanmasına dair sıcaklıkların öne geldiği görülmüştür. Tutuşmanın daha geç başlaması ile demineralizasyon arasındaki ilişki farklı çalışmalarda da belirtilmiştir. Shi ve ark. [30], alkali ve toprak alkali metallerin varlığının pirinç saplarının pirolitik karakterizasyonuna etkisini araştırmış ve asitle

yikanmış, dolayısıyla K, Na, Ca ve Mg gibi alkalilerinden arınmış bir biyokütlenin termal bozunma sıcaklıklarını ileriye ötelediğini belirtmişlerdir.

4. Sonuçlar

Yapılan deneysel çalışma ile şu sonuçlara varılmıştır:

Özütleme işlemi ATY içinde bulunan çözünebilir inorganiklerin uzaklaştırılmasında etkindir. Asidik ortamda yapılan özütleme, su ile yapılan özütlemeye kıyasla daha fazla inorganik yapıyı çözmüştür.

Su ve asidik çözeltilerle yapılan özütleme işlemlerinden sonra elde edilen ATY'ların ağırlıkça karbon içeriklerinin arttığı görülmüştür. Ağırlıkça karbon yüzdesi dikkate alınırca asidik ortamda gerçekleşen özütlemenin karıştırma süresinden bağımsız olarak su ile yapılan özütlemeden daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.

Asidik çözeltilerle özütleme, ATY'lardaki kükürt miktarının azalmasında etkindir. ATY içindeki kükürt miktarının azalması, kullanılan asit çözeltilisinin konsantrasyonundan ve karıştırma süresinden etkilenmemektedir. Özütlemenin azot azaltımına hiçbir etkisi olmadığı, aksine HNO₃ kullanılan denemelerde azot konsantrasyonunun arttığı görülmüştür.

Asidik ortamda çözünebilir inorganik fraksiyonun uzaklaşması ve ATY içinde bulunan biyokütle kökenli atıkların hemiselülozik fraksiyonunun bir miktar parçalanması, ATY'ın ısı değerinde %7-10 arasında değişime neden olmuştur.

Asidin türünden bağımsız olarak asidik ortamda yapılan tüm özütlemelerden elde edilen ATY'lar su ile özütlenen ATY'lara kıyasla daha düşük kül oranına sahiptir. Orijinal ATY'ın kül içeriğine kıyasla, asidik çözeltilerle özütlenen ATY'ların yaklaşık %50 oranında daha az kül içerdiği görülmüştür.

Asit türünden, konsantrasyonundan ve karıştırma süresinden bağımsız olarak asidik ortamda gerçekleştirilen özütlemelerde karbonat bazlı inorganik bileşenlerin çözünmesi nedeniyle piroliz iki kademede gerçekleşmektedir (daha düşük sıcaklıklarda piroliz sonlanmaktadır) ve maksimum kütle kayıplarının görüldüğü sıcaklıklar ötelenmiştir.

ATY'ın asidik ortamda demineralizasyonu, tutuşma sıcaklığını 4-24°C ötelemiş, tükenme sıcaklığını ise 32-140°C öne çekmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma, Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2013/YL/024 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Garg A., Smith R., Longhurst P.J., Pollard S.J.T., Simms N., Hill, D. 2007. Comparative Evaluation of SRF and RDF Co-combustion with Coal in a Fluidized Bed Combustor. Proceedings of the Eleventh International Waste Management and Landfill Symposium, paper 411, 1-5 October, Cagliari, Italy.
- [2] Porteous A., 2005. Why Energy from Waste Incineration is an Essential Component of Environmentally Responsible Waste Management. Waste Management, 25: 451-459.
- [3] Fodor Z., Klemes J.J. 2012. Waste as Alternative Fuel-Minimising Emissions and Effluents by Advanced Design. Process Safety and Environmental Protection, 90: 263-284.
- [4] Lombardi L., Carnevale E., Corti A. 2015. A Review of Technologies and Performances of Thermal Treatment Systems for Energy Recovery From Waste. Waste Management, 37: 26-44.
- [5] Usón A.A., López-Sabirón A.M., Ferreira G., Sastresa E.L. 2013. Uses of Alternative Fuels and Raw Materials in the Cement industry as Sustainable Waste Management Options. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 23: 242-260.
- [6] Rocca S., Zomeren A., Costa G., Dijkstra J.J., Comans R.N.J., Lombardi F. 2012. Characterisation of Major Component Leaching and Buffering Capacity of RDF Incineration and Gasification Bottom Ash in Relation to Reuse or Disposal Scenarios. Waste Management, 32: 759-768.

- [7] Vekemans O., Chaouki J. 2016. Municipal Solid Waste Cofiring in Coal Power Plants: Combustion Performance. *Developments in Combustion Technology*. Chapter 5, INTECH Publishing, 117-142.
- [8] Chang N., Chang Y., Chen W.C. 1997. Evaluation of Heat Value and Its Prediction for Refuse-Derived Fuel. *The Science of the Total Environment*, 197: 139-148.
- [9] Velis C., Wagland S., Longhurst P., Robson B., Sinfield K., Wise S., Pollard S. 2012. Solid Recovered Fuel: Influence of Waste Stream Composition and Processing on Chlorine Content and Fuel Quality. *Environmental Science & Technology*, 46: 1923-1931.
- [10] Marsh R., Griffiths A.J., Williams K.P., Wilcox S.J. 2007. Physical and Thermal Properties of Extruded Refuse Derived Fuel. *Fuel Processing Technology*, 88: 701-706.
- [11] Krüger B., Mrotzek A., Wirtz S. 2014. Separation of Harmful Impurities from Refuse Derived Fuels (RDF) by a Fluidized Bed. *Waste Management*, 34: 390-401.
- [12] Ollila H.J., Moilanen A., Tiainen M.S., Laitinen R.S. 2006. SEM-EDS Characterization of Inorganic Material in Refuse-Derived Fuels. *Fuel*, 85: 2586-2592.
- [13] Davidsson K.O., Korsgren J.G., Petterson J.B.C., Jaglid U. 2002. The Effects of Fuel Washing Techniques on Alkali Release from Biomass. *Fuel*, 81: 137-142.
- [14] Baerenthaler G., Zischka M., Haraldsson C., Obernberger, I. 2006. Determination of Major and Minor Ash-forming Elements in Solid. *Biofuels, Biomass and Bioenergy*, 30: 983-997.
- [15] Deng L., Zhang T., Che D. 2013. Effect of Water Washing on Fuel Properties, Pyrolysis and Combustion Characteristics and Ash Fusibility of Biomass. *Fuel Processing Technology*, 106: 712-720.
- [16] Jensen P.A., Frandsen F.J., Hansen J., Dam-Johansen K., Henriksen N., Horlyck S. 2004. SEM Investigation of Superheater Deposits from Biomass-Fired Boilers. *Energy & Fuels*, 18: 378-384.
- [17] Jenkins B.M., Bakker R.R., Wei J.B. 1996. On the Properties of Washed Straw. *Biomass and Bioenergy*, 10 (4): 177-200.
- [18] Hsisheng T., Chou W.Y. 1998. Thermogravimetric Studies on the Kinetics of Rice Hull Pyrolysis and the Influence of Water Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37: 3806-3811.
- [19] Raveendran K., Ganesh A., Khilar K.C. 1995. Influence of Mineral Matter on Biomass Pyrolysis Characteristics. *Fuel*, 74: 1812-1822.
- [20] Blasi C.D., Branca C., D'Errico G. 2000. Degradation Characteristics of Straw and Washed Straw. *Thermochimica Acta*, 364: 133-142.
- [21] Lv D., Xu M., Liu X., Zhan Z., Li Z., Yao H. 2010. Effect of Cellulose, Lignin, Alkali and Alkaline Earth Metallic Species on Biomass Pyrolysis and Gasification. *Fuel Processing Technology*, 91: 903-909.
- [22] Fang X., Jia L. 2012. Experimental Study on Ash Fusion Characteristics of Biomass. *Bioresource Technology*, 104: 769-774.
- [23] Caputo A.C., Pelagagge P.M., 2002. RDF Production Plants: I Design and Costs. *Applied Thermal Engineering*, 22: 423-437.
- [24] Bessi C., Lombardi L., Meoni R., Canovai A., Corti A. 2016. Solid Recovered Fuel: An Experiment on Classification and Potential Applications. *Waste Management*, 47: 184-194.
- [25] Efika, E.C., Onwudili, J. A., Williams, P.T., 2015. Products from the high temperature pyrolysis of rdf at slow and rapid heating rates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112: 14-22.
- [26] Miskolczi, N., Borsodi, N., Buyong, F., Angyal, A., Williams, P.T., 2011. Production of Pyrolytic Oils by Catalytic Pyrolysis of Malaysian Refuse-Derived Fuels in Continuously Stirred Batch Reactor. *Fuel Processing Technology*, 92: 925-932.
- [27] Wagland, S.T., Kilgallon, P., Coveney, R., Garg, A., Smith, R., Longhurst, P.J., Pollard, S.J.T., Simms, N., 2011. Comparison of Coal/Solid Recovered Fuel (SRF) with Coal/Refuse Derived Fuel (RDF) in a Fluidised Bed Reactor. *Waste Management*, 31: 1176-1183.
- [28] Manya, J.J., Garcia-Ceballos, F., Azuara, M., Latorre, N., Royo, C., 2015. Pyrolysis and Char Reactivity of a Poor-Quality Refuse-Derived Fuel (RDF) from Municipal Solid Waste. *Fuel Processing Technology*, 140: 276-284.
- [29] Montane, D., Abello, S., Farriol, X., Berrueco, C., 2013. Volatilization Characteristics of Solid Recovered Fuels (SRFs). *Fuel Processing Technology*, 113: 90-96.

- [30] Shi L., Yu S., Wang F., Wang J. 2012. Pyrolytic Characteristics of Rice Straw and Its Constituents Catalyzed by Internal Alkali and Alkali Earth Metals. *Fuel*, 96: 586-594.
- [31] Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C. 2007. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. *Fuel*, 86: 1781-1788.
- [32] McKendry P. 2002. Energy Production from Biomass (Part 1): Overview of Biomass. *Bioresource Technology*, 83: 37-46.
- [33] Rao T.R., Sharma A. 1998. Pyrolysis Rates of Biomass Materials. *Energy*, 23: 973-8.
- [34] Grammelis P., Basinas P., Malliopoulou A., Sakellaropoulos G. 2009. Pyrolysis Kinetics and Combustion Characteristics of Waste Recovered Fuels. *Fuel*, 88: 195-205.
- [35] Skreiberg A., Skreiberg Ø., Sandquist J., Sorum L. 2011. TGA and Macro-TGA Characterisation of Biomass Fuels and Fuel Mixtures. *Fuel*, 90: 2182-2197.
- [36] Lai Z., Tang X., Ma Y., Lin H. 2012. Thermogravimetric Analysis of the Thermal Decomposition of MSW in N₂, CO₂ and CO₂/N₂ Atmospheres. *Fuel Processing Technology*, 102: 18-23.
- [37] Li X.G., Lv Y., Ma B.G., Jian S.W., Tan H.B. 2011. Thermogravimetric Investigation on Co-Combustion Characteristics of Tobacco Residue and High-Ash Anthracite Coal. *Bioresource Technology*, 102: 9783-9787.
- [38] Idris S.S., Rahman N.A., Ismail K. 2012. Combustion Characteristics of Malaysian Oil Palm Biomass, Sub-Bituminous Coal and Their Respective Blends via Thermogravimetric Analysis (TGA). *Bioresource Technology*, 123: 581-591.
- [39] Jayaraman K., Gökalp I. 2015. Pyrolysis, Combustion and Gasification Characteristics of Miscanthus and Sewage Sludge. *Energy Conversion and Management*, 89: 83-91.
- [40] Qin K., Thunman H. 2015. Diversity of Chemical Composition and Combustion Reactivity of Various Biomass Fuels. *Fuel*, 147: 161-169.
- [41] Haykırı-Açma H. 2003. Combustion Characteristic of Different Biomass Materials. *Energy Conversion and Management*, 44: 155-162.

Some Remarks on Positive Real Functions and Their Circuit Applications

Bülent Nafi ÖRNEK^{1*}, Timur DÜZENLİ²

¹Department of Computer Engineering, Amasya University, Amasya

²Department of Electrical and Electronic Engineering, Amasya University, Amasya
(ORCID: 0000-0001-7109-230X) (ORCID: 0000-0003-0210-5626)

Abstract

In this paper, a boundary version of the Schwarz lemma has been considered for driving point impedance functions at $s = 0$ point of the imaginary axis. Accordingly, under $Z(0) = 0$ condition, the modulus of the derivative of the $Z(s)$ function has been considered from below. Here, $Z(a)$, c_1 and c_2 coefficients of the Taylor expansion of the $Z(s) = b + c_1(s - a)^p + \dots$ function have been used in the obtained inequalities. The sharpness of these inequalities has also been proved. Using the obtained driving point impedance functions in the proposed theorems, corresponding LC circuits have been synthesized and related figures have been presented.

Keywords: Extremal function, Schwarz lemma, Positive real function, Taylor coefficients.

Pozitif Reel Fonksiyonlar ve Devre Uygulamaları Üzerine Bazı Sonuçlar

Öz

Bu çalışmada, Schwarz lemmasının bir sınır versiyonu, süren nokta empedans fonksiyonları için sanal eksen üzerindeki $s = 0$ noktasında değerlendirilmiştir. Buna göre, $Z(0) = 0$ koşulu altında, $Z(s)$ fonksiyonunun türevinin modülü aşağıdan değerlendirilmiştir. Burada, elde edilen eşitsizliklerde, $Z(s) = b + c_1(s - a)^p + \dots$ fonksiyonunun Taylor açılımındaki $Z(a)$, c_1 ve c_2 katsayıları kullanılmıştır. Aynı zamanda, bu eşitsizliklerin keskinliği ispatlanmıştır. Önerilen teoremlerde elde edilen empedans fonksiyonları kullanılarak bunlara karşılık gelen LC devreleri sentezlenmiş ve bu devrelerle ilgili figürler sunulmuştur.

Anahtar kelimeler: Kesin fonksiyon, Schwarz lemması, Pozitif gerçel fonksiyon, Taylor katsayıları.

1. Introduction

In electrical engineering, positive real function (PRFs) are used as driving point impedance function (DPIF), $Z(s)$, which depend on complex frequency parameter, s . DPIFs are mainly used in network synthesis [1], however they are also utilized in control systems [2]. DPIFs are generally utilized for representation of spectral characteristics of circuits containing inductor, capacitor or resistors. A typical DPIF is defined as in the following structure [3]:

$$Z(s) = \frac{a_n s^n + a_{n-1} s^{n-1} + \dots + a_0}{b_m s^m + b_{m-1} s^{m-1} + \dots + b_0} \quad (1)$$

where s is the complex frequency parameter, and $\{a_0, \dots, a_n, b_0, \dots, b_m\}$ are real and non-negative

*Sorumlu yazar: nafi.ornek@amasya.edu.tr

Geliş Tarihi: 05/12/2018 Kabul Tarihi: 20/05/2019

coefficients. In electrical engineering, it is essential for DPIFs to be positive real since this is required for them to be realizable in terms of circuit synthesis. Therefore, any DPIF must satisfy the conditions of PRFs. It is possible to synthesize lossless positive real DPIFs using Cauer synthesis method where it is mainly used for design of lossless electric circuits [4].

A physically realizable DPIF satisfies the properties of the PRFs which are given as follows [5], [6]:

1. $Z(s)$ is analytic in $\Re s \geq 0$.
2. $Z(s)$ has no singularities other than poles on $s = 0$.
3. $Z(\bar{s}) = \overline{Z(s)}$ (i.e. real on the real axis).
4. $\hat{A}Z(s) \geq 0, s \geq 0$.

In this study, it is aimed to carry out a boundary analysis for the derivative of the DPIFs. This also makes it possible to observe what kind of circuits will be obtained by performing boundary analysis of DPIFs. Another goal of the presented study is to find the answer of the question “what can be said about $Z_0(s)$ when it is considered at the boundary?” Motivating by this question, we investigate the Schwarz lemma at the boundary for DPIFs. In addition, the derivative of DPIFs are frequently encountered in electrical engineering, e.g. they are mainly used in network synthesis [7,8], in control systems [9], signal processing [10] and in microwave engineering [11]. We present a theorem by evaluating the derivative at the origin and assuming $Z(0) = 0$ so that a lower boundary is obtained for $|Z'(0)|$.

2. Preliminary Considerations

One of the main tool of complex functions theory is Schwarz Lemma. Its present statement has been written by Constantin Caratheodory. Schwarz Lemma is an important results which gives the estimates about the values of holomorphic functions defined from the unit disc into itself [12]. Before applying Schwarz lemma, firstly, we will exploit the following map.

Let

$$f(z) = \frac{Z(s) - \beta}{Z(s) + \beta}, z = \frac{s - \alpha}{s + \alpha}, \tag{2}$$

where $Z(s) = \beta + c_1(s - \alpha) + c_2(s - \alpha)^2 + \dots$ and α, β are positive real numbers [1, 6]. Consider the product

$$B(z) = \prod_{i=1}^n \frac{z - z_i}{1 - \bar{z}_i z}. \tag{3}$$

The function $B(z)$ is called a finite Blaschke product, where $z_1, z_2, \dots, z_n \in U$.

Let

$$p(z) = \frac{f(z)}{\prod_{i=1}^n \frac{z - z_i}{1 - \bar{z}_i z}}, z_i = \frac{s_i - \alpha}{s_i + \alpha}, i = 1, 2, \dots, n. \tag{4}$$

Here, s_1, \dots, s_n are points in right half plane and z_1, \dots, z_n are zeros of $f(z)$. Also, $p(z)$ is an analytic function in U , $p(0) = 0$ and $|p(z)| < 1$ for $|z| < 1$. So, $p(z)$ satisfy the conditions of the Schwarz lemma.

Therefore, from the Schwarz lemma, we obtain

$$p(z) = \frac{Z(\alpha \frac{1+z}{1-z}) - \beta}{Z(\alpha \frac{1+z}{1-z}) + \beta \prod_{i=1}^n \frac{z - z_i}{1 - \bar{z}_i z}} = \frac{c_1 \frac{2\alpha z}{(1-z)} + c_2 \frac{2^2 \alpha^2 z^2}{(1-z)^2} + \dots}{2\beta + c_1 \frac{2\alpha z}{(1-z)} + c_2 \frac{2^2 \alpha^2 z^2}{(1-z)^2} + \dots} \frac{1}{\prod_{i=1}^n \frac{z - z_i}{1 - \bar{z}_i z}}, \tag{5}$$

$$\frac{p(z)}{z} = \frac{c_1 \frac{2\alpha}{(1-z)} + c_2 \frac{2^2 \alpha^2 z}{(1-z)^2} + \dots}{2\beta + c_1 \frac{2\alpha z}{(1-z)} + c_2 \frac{2^2 \alpha^2 z^2}{(1-z)^2} + \dots} \frac{1}{\prod_{i=1}^n \frac{z - z_i}{1 - \bar{z}_i z}}, \tag{6}$$

and

$$|p'(0)| = \frac{\alpha}{\beta} |c_1| \frac{1}{\prod_{i=1}^n |z_i|} \leq 1. \tag{7}$$

Since $|c_1| = |Z'(\alpha)|$ and $|z_i| = \left| \frac{s_i - \alpha}{s_i + \alpha} \right|$, we take

$$|Z'(\alpha)| \leq \frac{\beta}{\alpha} \prod_{i=1}^n \left| \frac{s_i - \alpha}{s_i + \alpha} \right|. \tag{8}$$

This result is sharp and the extremal function is

$$Z(s) = \beta \frac{1 - \frac{s - \alpha}{s + \alpha} \prod_{i=1}^n \frac{\frac{s - \alpha}{s + \alpha} - \frac{s_i - \alpha}{s_i + \alpha}}{1 - \frac{s_i - \alpha}{s_i + \alpha} \frac{s - \alpha}{s + \alpha}}}{1 + \frac{s - \alpha}{s + \alpha} \prod_{i=1}^n \frac{\frac{s + \alpha}{s_i + \alpha} - \frac{s_i + \alpha}{s_i - \alpha}}{1 - \frac{s_i - \alpha}{s_i + \alpha} \frac{s - \alpha}{s + \alpha}}}, \tag{9}$$

where s_1, \dots, s_n are positive real numbers.

Since the area of applicability of Schwarz Lemma is quite wide, there exist many studies about it. Some of these studies is called the boundary version of Schwarz Lemma. An important result of Schwarz lemma was given by Osserman [12]. Also, it's still a hot topic in the mathematics literature [13-15].

3. Main Results

In this section, a boundary version of the Schwarz lemma has been considered for driving point impedance functions at $s = 0$ point. Accordingly, under $Z(0) = 0$ condition, the modulus of the derivative of the $Z(s)$ function has been considered from below. Here, $Z(a)$, c_1 and c_2 coefficients of

the Taylor expansion of the $Z(s) = b + c_1(s - a)^p + \dots$ function have been used in the obtained inequalities. We also investigate some obtained inequalities in terms of sharpness analysis.

Theorem 3.1 Let $Z(s) = \beta + c_1(s - \alpha) + c_2(s - \alpha)^2 + \dots$ be a positive real function that is also analytic at the point $s = 0$ of the imaginary axis with $Z(0) = 0$. Assume that s_1, \dots, s_n are points in the s -plane with $Z(s_i) = \beta$, $i = 1, 2, \dots, n$. Then

$$|Z'(0)| \geq \frac{\beta}{\alpha} \left(1 + \sum_{i=1}^n \frac{\Re s_i}{|s_i|^2} + \frac{2 \left(\beta \left(\prod_{i=1}^n \left| \frac{s_i - 1}{s_i + 1} \right| \right) - \alpha |c_1| \right)^2}{\beta^2 \left(\prod_{i=1}^n \left| \frac{s_i - 1}{s_i + 1} \right| \right)^2 - \alpha^2 |c_1|^2 + \prod_{i=1}^n \left| \frac{s_i - 1}{s_i + 1} \right| \left| \alpha^2 (2\beta c_2 - c_1^2) + \alpha \beta c_1 \left(1 + \sum_{i=1}^n \frac{4\Re s_i}{|s_i|^2 + 2i\Im s_i - 1} \right) \right|} \right) \tag{10}$$

The result (10) is sharp for the function given by

$$Z(s) = \beta \frac{1 + \left(\frac{s - \alpha}{s + \alpha} \right)^2 \prod_{i=1}^n \frac{\frac{s - \alpha}{s + \alpha} - \frac{s_i - \alpha}{s_i + \alpha}}{1 - \frac{s_i - \alpha}{s_i + \alpha} \frac{s - \alpha}{s + \alpha}}}{1 - \left(\frac{s - \alpha}{s + \alpha} \right)^2 \prod_{i=1}^n \frac{\frac{s + \alpha}{s_i + \alpha} - \frac{s_i + \alpha}{s_i - \alpha}}{1 - \frac{s_i - \alpha}{s_i + \alpha} \frac{s - \alpha}{s + \alpha}}}, \tag{11}$$

where s_1, s_2, \dots, s_n are positive real numbers and $n = 1, 3, 5, \dots$. Here, only odd values have been used for the n parameter since the inequality given in (10) is sharp for only odd values of n .

Proof. Let $f(z)$ be as in above. Also, let z_1, z_2, \dots, z_n be the zeros of the function $f(z)$ in U that are different from zero. The function

$$B_1(z) = z \prod_{i=1}^n \frac{z - z_i}{1 - \overline{z_i} z} \tag{12}$$

is analytic in U , $|B_1(z)| < 1$ for $|z| < 1$. By the maximum principle, for each $z \in U$, we have

$$|f(z)| \leq |B_1(z)|. \tag{13}$$

The quotient function

$$g(z) = \frac{f(z)}{B_1(z)} \tag{14}$$

is analytic in the unit disc U and $|g(z)| < 1$ for $|z| < 1$. In particular, we have

$$g(z) = \frac{Z\left(\alpha \frac{1+z}{1-z}\right) - \beta}{\left[Z\left(\alpha \frac{1+z}{1-z}\right) + \beta \right] z \prod_{i=1}^n \frac{z-z_i}{1-z_i z}} = \frac{c_1 \frac{2\alpha z}{(1-z)} + c_2 \frac{2^2 \alpha^2 z^2}{(1-z)^2} + \dots}{2\beta + c_1 \frac{2\alpha z}{(1-z)} + c_2 \frac{2^2 \alpha^2 z^2}{(1-z)^2} + \dots} \frac{1}{z \prod_{i=1}^n \frac{z-z_i}{1-z_i z}}$$

$$= \frac{c_1 \frac{2\alpha}{(1-z)} + c_2 \frac{2^2 \alpha^2 z}{(1-z)^2} + \dots}{2\beta + c_1 \frac{2\alpha z}{(1-z)} + c_2 \frac{2^2 \alpha^2 z^2}{(1-z)^2} + \dots} \frac{1}{\prod_{i=1}^n \frac{z-z_i}{1-z_i z}},$$

(15)

$$|g(0)| = \frac{\alpha |c_1|}{\beta \prod_{i=1}^n |z_i|}$$

(16)

and

$$|g'(0)| = \frac{\left| \alpha^2 (2\beta c_2 - c_1^2) + \alpha \beta c_1 \left(1 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{1-|z_i|^2}{z_i} \right) \right) \right|}{\beta^2 \prod_{i=1}^n |z_i|}.$$

(17)

In addition, it can be seen that

$$\frac{cf'(c)}{f(c)} = |f'(c)| \geq |B_1'(c)| = \frac{cB_1'(c)}{B_1(c)}, c \in \partial E.$$

(18)

The auxiliary function

$$h(z) = \frac{g(z) - g(0)}{1 - g(0)g(z)}$$

(19)

is an analytic function in the unit disc U , $|h(z)| < 1$ for $z \in U$, $|h(0)| = 0$ and $|h(c)| = 1$ for $c = -1 \in \partial U$.

From Osserman [12], we obtain

$$\frac{2}{1+|h'(0)|} \leq |h'(-1)| = \frac{1-|g(0)|^2}{|1-g(0)g(-1)|^2} |g'(-1)| \leq \frac{1+|g(0)|}{1-|g(0)|} \left| \frac{f'(-1)}{B_1(-1)} - \frac{f(-1)B_1'(-1)}{B_1^2(-1)} \right| = \frac{1+|g(0)|}{1-|g(0)|} \left(|f'(-1)| - |B_1'(-1)| \right).$$

(20)

Since

$$h'(z) = \frac{1-|g(0)|^2}{(1-g(0)g(z))^2} g'(z),$$

(21)

$$|h'(0)| = \frac{|g'(0)|}{1-|g(0)|^2} = \frac{\beta^2 \prod_{i=1}^n |z_i|}{1 - \left(\frac{\alpha |c_1|}{\beta \prod_{i=1}^n |z_i|} \right)^2} = \frac{\left| \alpha^2 (2\beta c_2 - c_1^2) + \alpha \beta c_1 \left(1 + \sum_{i=1}^n \frac{1-|z_i|^2}{z_i} \right) \right|}{\beta^2 \left(\prod_{i=1}^n |z_i| \right)^2 - \alpha^2 |c_1|^2} \tag{22}$$

$$= \prod_{i=1}^n |z_i| \frac{\left| \alpha^2 (2\beta c_2 - c_1^2) + \alpha \beta c_1 \left(1 + \sum_{i=1}^n \frac{1-|z_i|^2}{z_i} \right) \right|}{\beta^2 \left(\prod_{i=1}^n |z_i| \right)^2 - \alpha^2 |c_1|^2}$$

and

$$|B_1'(-1)| = 1 + \sum_{i=1}^n \frac{1-|z_i|^2}{|1+z_i|^2}, \tag{23}$$

we obtain

$$\frac{2}{1 + \prod_{i=1}^n |z_i|} \frac{\left| \alpha^2 (2\beta c_2 - c_1^2) + \alpha \beta c_1 \left(1 + \sum_{i=1}^n \frac{1-|z_i|^2}{z_i} \right) \right|}{\beta^2 \left(\prod_{i=1}^n |z_i| \right)^2 - \alpha^2 |c_1|^2} \leq \frac{1 + \frac{\alpha |c_1|}{\beta \prod_{i=1}^n |z_i|}}{1 - \frac{\alpha |c_1|}{\beta \prod_{i=1}^n |z_i|}} \left(\frac{\alpha}{\beta} |Z'(0)| - 1 - \sum_{i=1}^n \frac{1-|z_i|^2}{|1+z_i|^2} \right) = \frac{\beta \prod_{i=1}^n |z_i| + \alpha |c_1|}{\beta \prod_{i=1}^n |z_i| - \alpha |c_1|} \left(\frac{\alpha}{\beta} |Z'(0)| - 1 - \sum_{i=1}^n \frac{1-|z_i|^2}{|1+z_i|^2} \right), \tag{24}$$

$$\frac{2 \left(\beta^2 \left(\prod_{i=1}^n |z_i| \right)^2 - \alpha^2 |c_1|^2 \right)}{\beta^2 \left(\prod_{i=1}^n |z_i| \right)^2 - \alpha^2 |c_1|^2 + \prod_{i=1}^n |z_i| \left| \alpha^2 (2\beta c_2 - c_1^2) + \alpha \beta c_1 \left(1 + \sum_{i=1}^n \frac{1-|z_i|^2}{z_i} \right) \right|} \leq \frac{\beta \prod_{i=1}^n |z_i| + \alpha |c_1|}{\beta \prod_{i=1}^n |z_i| - \alpha |c_1|} \left(\frac{\alpha}{\beta} |Z'(0)| - 1 - \sum_{i=1}^n \frac{1-|z_i|^2}{|1+z_i|^2} \right) \tag{25}$$

and

$$\frac{2 \left(\beta \left(\prod_{i=1}^n |z_i| \right) - \alpha |c_1| \right)^2}{\beta^2 \left(\prod_{i=1}^n |z_i| \right)^2 - \alpha^2 |c_1|^2 + \prod_{i=1}^n |z_i| \left| \alpha^2 (2\beta c_2 - c_1^2) + \alpha \beta c_1 \left(1 + \sum_{i=1}^n \frac{1-|z_i|^2}{z_i} \right) \right|} \leq \frac{\alpha}{\beta} |Z'(0)| - 1 - \sum_{i=1}^n \frac{1-|z_i|^2}{|1+z_i|^2}. \tag{26}$$

Thus, for $z_i = \frac{s_i - 1}{s_i + 1}$, we obtain inequality given in (10).

Let's show equality in (10). Let

$$Z\left(\alpha \frac{1+z}{1-z}\right) = \beta \left(1 + \frac{2z^2 \prod_{i=1}^n \frac{z-z_i}{1-z_i z}}{1-z^2 \prod_{i=1}^n \frac{z-z_i}{1-z_i z}} \right). \tag{27}$$

Then, we obtain

$$\begin{aligned} \frac{2\alpha}{(1-z)^2} Z'\left(\alpha \frac{1+z}{1-z}\right) &= 2\beta \frac{\left(2z \prod_{i=1}^n \frac{z-z_i}{1-z_i z} + z^2 \sum_{i=1}^n \frac{1-|z_i|^2}{(1-z_i z)(z-z_i)} \prod_{i=1}^n \frac{z-z_i}{1-z_i z} \right) \left(1 - z^2 \prod_{i=1}^n \frac{z-z_i}{1-z_i z} \right)}{\left(1 - z^2 \prod_{i=1}^n \frac{z-z_i}{1-z_i z} \right)^2} \\ &+ 2\beta \frac{\left(2z \prod_{i=1}^n \frac{z-z_i}{1-z_i z} + z^2 \prod_{i=1}^n \frac{z-z_i}{1-z_i z} \sum_{i=1}^n \frac{1-|z_i|^2}{(1-z_i z)(z-z_i)} \right) z^2 \prod_{i=1}^n \frac{z-z_i}{1-z_i z}}{\left(1 - z^2 \prod_{i=1}^n \frac{z-z_i}{1-z_i z} \right)^2}. \end{aligned} \tag{28}$$

For $z = -1$, we get

$$Z'(0) = 4 \frac{\beta}{\alpha} \frac{-\prod_{i=1}^n \frac{1+z_i}{1+z_i} \left(-2 - \sum_{i=1}^n \frac{1-|z_i|^2}{(1+z_i)} \frac{1}{1+z_i} \right)}{\left(1 + \prod_{i=1}^n \frac{1+z_i}{1+z_i} \right)^2}. \tag{29}$$

Since z_1, z_2, \dots, z_n are positive real numbers, we have

$$|Z'(0)| = \frac{\beta}{\alpha} \left(2 + \sum_{i=1}^n \frac{1 - \frac{s_i - 1}{s_i + 1}}{1 + \frac{s_i - 1}{s_i + 1}} \right) = \frac{\beta}{\alpha} \left(2 + \sum_{i=1}^n \frac{1}{s_i} \right). \tag{30}$$

Moreover, since $|c_1| = 0$ and $|c_2| = \frac{\beta}{2\alpha^2} \prod_{i=1}^n \frac{|s_i - 1|}{|s_i + 1|}$, inequality (10) holds.

The general equation for the obtained DPIF, $Z(s)$, in Theorem 3.1 can be rewritten as follows:

$$Z(s) = \frac{b_0 s^{n+2} + b_1 s^n + \dots + b_{\frac{n+1}{2}} s}{a_0 s^{n+1} + a_1 s^{n-1} + \dots + a_{\frac{n+1}{2}}}. \tag{31}$$

where $b_0 = 1$ for any n value. Other coefficients are obtained using the parameter, n . The general circuit model for this DPIF can be designed as shown in Fig. 1.

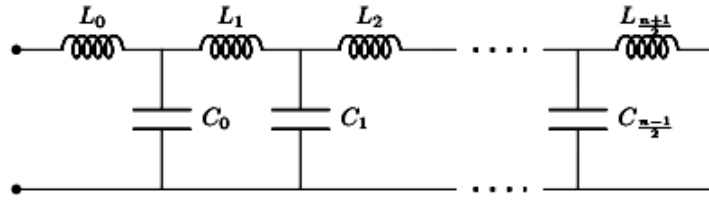


Figure 1. The schematics for the circuit corresponding to the general $Z(s)$ function obtained in Theorem 3.1.

As an example, let us consider the case where $n = 1$. For $n = 1$, the $Z(s)$ function is given as

$$Z_1(s) = \frac{s^3 + (\alpha^2 + 2\alpha s_1)s}{(2\alpha + s_1)s^2 + \alpha^2 s_1} \tag{32}$$

and the corresponding circuit is given as in Fig.2.

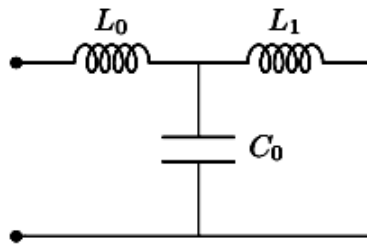


Figure 2. Corresponding circuit for $n = 1$ in Theorem 3.1 where $L_0 = \frac{1}{2\alpha + s_1}$ H, $C_0 = \frac{1}{2\alpha} \left(\frac{2\alpha + s_1}{\alpha + s_1} \right)^2$ F

and $L_1 = 2(\alpha + s_1)^2 / \alpha s_1 (2\alpha + s_1)$ H.

In $Z_1(s)$, α and s_1 are arbitrary positive real numbers. Let us assume that $\alpha = s_1 = 1$. Then,

$$Z_1(s) = \frac{s^3 + 3s}{3s^2 + 1} \tag{33}$$

For $\alpha = s_1 = 1$; $L_0 = 0.333$ H, $C_0 = 1.125$ F and $L_1 = 2.667$ H. Accordingly, $Z_1(s)$ function has poles at $w = \pm 0.5774$ rad/sec and zeros at $w = \pm 1.7321$ rad/sec. We would like to state that the zeros at negative frequencies and zero at $w = 0$ rad/sec cannot be shown in logarithmic scale. Thus, zeros and poles at the positive frequency locations are shown in Fig. 3.

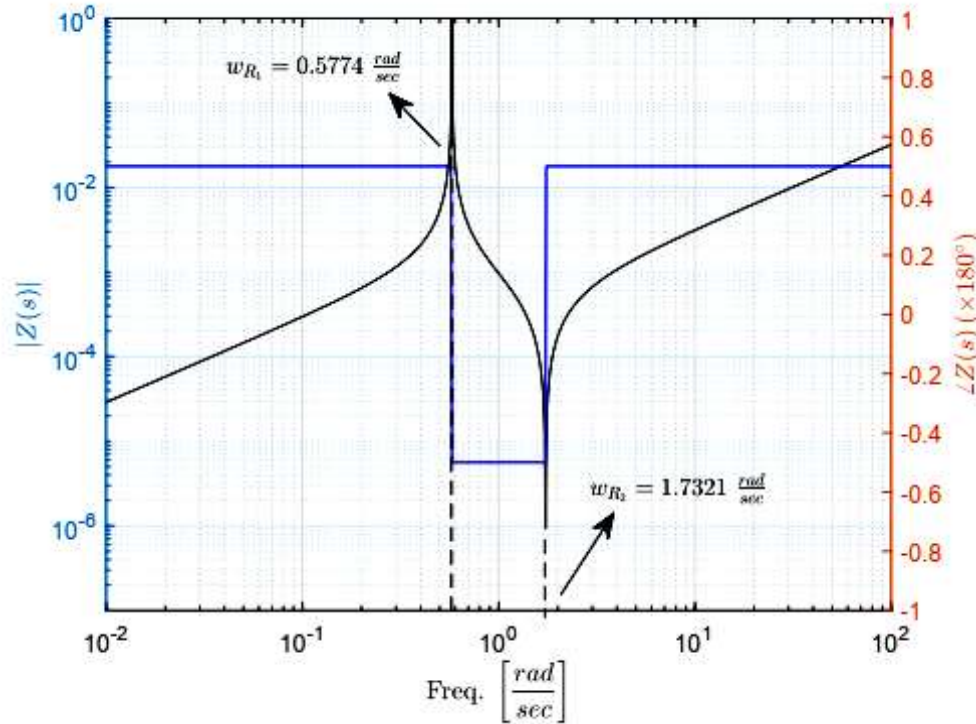


Figure 3. Frequency and phase responses for $n = 1$ in Theorem 3.1 where $L_0 = 0.333$ H, $C_0 = 1.125$ F and $L_1 = 2.667$ H.

For another example, assume that $n = 3$. For $n = 3$, $Z(s)$ function can be determined via analyzing the the general $Z(s)$ function.

The corresponding circuit for $n = 3$ can be designed using the general circuit schematics which was given in Fig. 1. Accordingly, the circuit for $Z_3(s)$ is shown in Fig. 4.

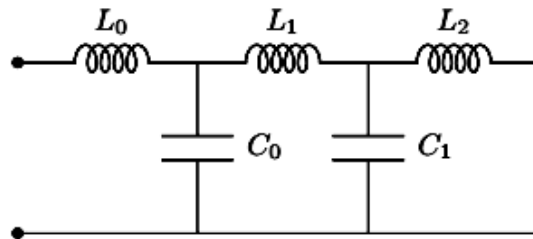


Figure 4. Corresponding circuit for $n = 3$ in Theorem 3.1.

For simplicity, consider that $s_1 = s_2 = s_3 = \alpha = 1$. Then, the $Z_3(s)$ function can be rewritten as follows:

$$Z_3(s) = \frac{s^5 + 10s^3 + 5s}{5s^4 + 10s^2 + 1},$$

$$(34)$$

where $L_0 = 0.2$ H, $C_0 = 0.625$ F, $L_1 = 1.1429$ H, $C_1 = 1.9141$ F and $L_2 = 3.6571$ H in the corresponding circuit given in Fig. 4. According to coefficients of $Z_3(s)$, there are four poles at ± 0.3249 rad/sec and ± 1.3764 rad/sec. Also, there are five zeros at ± 0.7265 rad/sec, ± 3.0777 rad/sec and 0 rad/sec, respectively. Zeros and poles located at positive frequency bins are shown in Fig. 5.

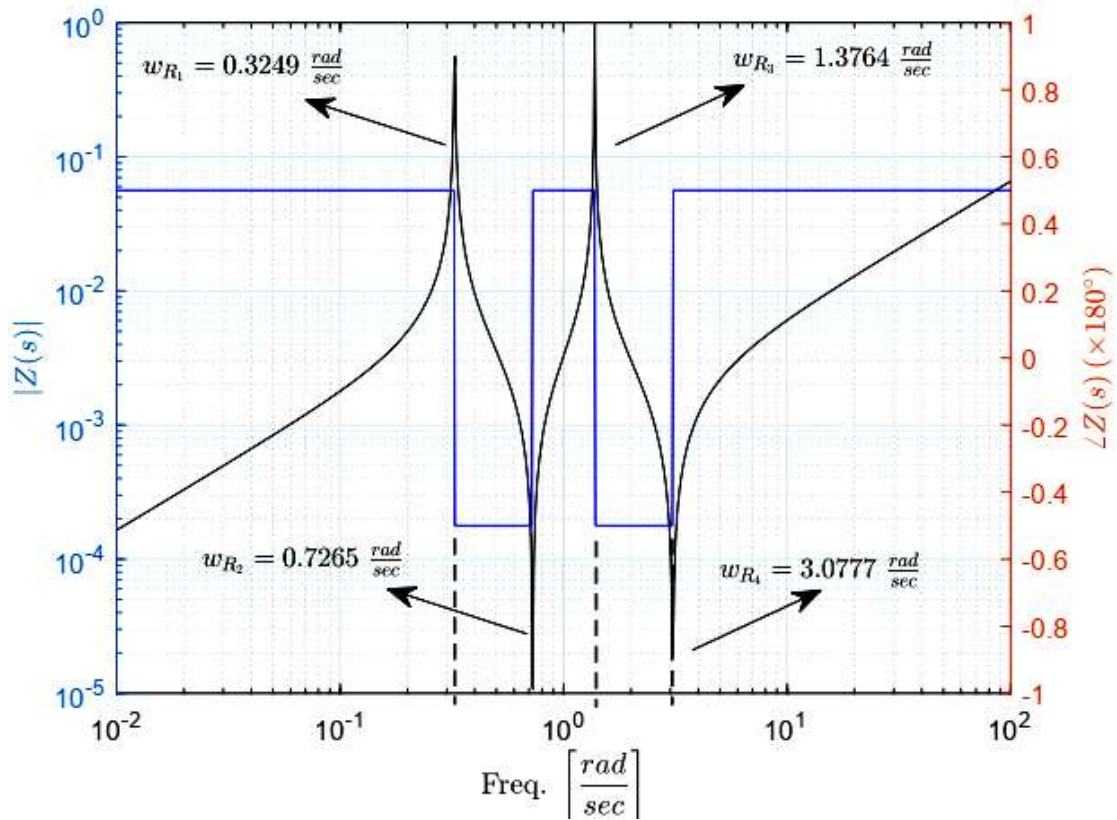


Figure 5. Frequency and phase responses for $n = 3$ in Theorem 3.1 where where $L_0 = 0.2$ H, $C_0 = 0.625$ F, $L_1 = 1.1429$ H, $C_1 = 1.9141$ F and $L_2 = 3.6571$ H.

According to Fig. 2 through Fig.5, it is possible to say that the $Z(s)$ function and the corresponding circuit become more complex as n parameter increases. However, increasing the n parameter makes it possible to design multi-notch filters.

4. Conclusions

In this study, boundary analysis for the DPIFs has been presented using the Schwarz lemma. It is assumed that $Z(s)$ is zero at $s = 0$ and it is given in the form of $Z(s) = \beta + c_1(s - \alpha) + c_2(s - \alpha)^2 + \dots$ where α and β are a positive real numbers. The theorem presented in this study gives a lower bound for the modulus of the derivative of $Z(s)$ evaluated at zero, $|Z'(0)|$. A specific $Z(s)$ function has been obtained by proving the sharpness of the resulting inequality of the presented theorem. After obtaining this specific $Z(s)$ function, the corresponding circuit has been synthesized and it has been graphically analyzed to understand the behaviour its behaviour in frequency domain. According to obtained results, a filter with multiple notches at the frequency domain can be determined by changing the n parameter.

References

- [1] Sharma A., Soni T. 2017. A Review on Passive Network Synthesis Using Cauer Form. World Journal of Wireless Devices and Engineering, 1 (1): 39-46.
- [2] Bakshi M., Sule V., Baghini M. S. 2016. Stabilization Theory for Active Multi Port Networks. arXiv preprint (aXiv:1606.03194)
- [3] Örnek B.N., Düzenli T. 2019. Schwarz lemma for driving point impedance functions and its circuit applications. Int J Circ Theor Appl., 1- 12. DOI: 10.1002/cta.2616

- [4] Rao S. 2012. A minimal state map for strictly lossless positive real behaviors. *IEEE Transactions on Automatic Control*, 57 (7): 1696-1708.
- [5] Reza F. 1962. A Bound for the Derivative of Positive Real Functions, *SIAM Review*, 4 (1): 40–42.
- [6] Richards P.I. 1947. A Special Class of Functions with Positive Real Part in a Half-Plane. *Duke Mathematical Journal*, 14 (3): 777-786.
- [7] Tavazoei M.S. 2017. Passively Realizable Impedance Functions by Using Two Fractional Elements and Some Resistors, *IET Circuits, Devices & Systems*, 12 (3): 280-285.
- [8] Mukhtar F., Kuznetsov Y., Russer P. 2011. Network Modelling with Brune's Synthesis. *Advances in Radio Science*, 9: 91-94.
- [9] Hu J.S., Tsai M.C. 2004. Robustness Analysis of a Practical Impedance Control System. *IFAC Proceedings Volumes*, 37 (11): 725-730.
- [10] Khilari S.S. 2007. Transfer Function and Impulse Response Synthesis using Classical Techniques, MSc Thesis, University of Massachusetts Amherst, USA.
- [11] Sengül M. 2013. Foster Impedance Data Modeling via Singly Terminated LC Ladder Networks, *Turkish Journal of Electrical Engineering & Computer Sciences*, 21 (3): 785-792.
- [12] Osserman R. 2000. A Sharp Schwarz Inequality on the Boundary. *Proceedings of the American Mathematical Society*, 128 (12): 3513-3517.
- [13] Dubinin V. 2004. The Schwarz Inequality on the Boundary for Functions Regular in the Disk. *Journal of Mathematical Sciences*, 122 (6): 3623-3629.
- [14] Azeroğlu T.A., Örnek B.N. 2013. A Refined Schwarz Inequality on the Boundary. *Complex Variables and Elliptic Equations*, 58 (4): 571-577.
- [15] Örnek B.N. 2013. Sharpened Forms of the Schwarz Lemma on the Boundary. *Bulletin of the Korean Mathematical Society*, 50 (6): 2053-2059.

Araştırma Makalesi / Research Article

Static Analysis of Orthotropic Euler-Bernoulli and Timoshenko Beams With Respect to Various Parameters

Mustafa Halûk SARAÇOĞLU*, Gökhan GÜÇLÜ, Fethullah USLU

*Kütahya Dumlupınar University, Department of Civil Engineering, Kütahya
(ORCID:0000-0003-3842-5699) (ORCID:0000-0003-2931-9501) (ORCID:0000-0001-8057-5119)*

Abstract

In this study, deflections of orthotropic beams along the beam length are calculated by using static analysis according to Euler-Bernoulli and Timoshenko beam theories. Since the mechanical properties of the materials change as the orientation angle of fibers changes, the formulation is carried out using the equivalent Young's modulus and the equivalent shear modulus. Orthotropic beams are modeled as isotropic beams by using equivalent moduli. Governing equations are derived. Two numerical examples with different orthotropic materials are given for different boundary and loading conditions. The effect of changing the orientation angle of the fibers on the deflection values is also considered. Orientation angle, material properties, length to depth ratio has been considered as parameters in the static analysis of orthotropic beams. Results are also compared with steel which is an isotropic material and presented in the form of tables and graphs which may be useful.

Keywords: Euler-Bernoulli Beam Theory, Timoshenko Beam Theory, Fiber Reinforced Composites, Equivalent Young's and Shear Moduli, Orthotropic Beams, Static Analysis.

Çeşitli Parametrelere Göre Ortotrop Euler-Bernoulli ve Timoshenko Kirişlerinin Statik Analizi

Öz

Bu çalışmada kiriş uzunluğu boyunca ortotrop kirişlerin çökmeleri Euler-Bernoulli ve Timoshenko kiriş teorilerine göre statik analiz yapılarak hesaplanmıştır. Malzemelerin mekanik özellikleri, liflerin oryantasyon açısına bağlı olarak değiştiği için, yönetici denklemlerin türetilmesi, eşdeğer elastisite modülü ve eşdeğer kayma modülü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ortotrop kirişler eşdeğer modüller kullanılarak izotrop kirişler olarak modellenmiştir. Farklı ortotrop malzemelerden oluşan iki sayısal örnek farklı sınır koşulları ve yükleme durumları için verilmiştir. Liflerin oryantasyon açılarının değişiminin çökme değerlerine etkisi de ele alınmıştır. Ortotrop kirişlerin statik analizinde oryantasyon açısı, malzeme özellikleri, uzunluk-derinlik oranı parametreler olarak alınmıştır. Sonuçlar ayrıca izotrop olan çelik malzemesi ile karşılaştırılmış ve faydalı olabilecek tablo ve grafikler şeklinde sunulmuştur.

Anahtar kelimeler: Euler-Bernoulli Kiriş Teorisi, Timoshenko Kiriş Teorisi, Lifli Kompozitler, Eşdeğer Elastisite ve Kayma Modülleri, Ortotrop Kirişler, Statik Analiz.

1. Introduction

Areas of use of beams aren't limited to only structures. It also finds extensive use in different disciplines such as mechanical and space engineering. For instance aircraft wings, helicopter propellers, robot arms are also analysed as beam elements.

Many theories have been developed for the analysis of beams. Euler-Bernoulli beam theory (EBT) and Timoshenko beam theory (TBT) are the most prominent of these theories. In the literature it is possible to come across many studies on this subject.

*Sorumlu yazar: mhaluk.saracoglu@dpu.edu.tr

Geliş Tarihi: 11.12.2018, Kabul Tarihi: 29.04.2019

Labuschagne et al. [1] have compared three different models for the dynamic analysis of a cantilever beam. Reddy [2] rearranged classical and first order beam and plate theories by using Von Karman's nonlinear strains and Eringen's nonlocal differential constitutive relations. Sayyad [3] compared various improved beam theories for a simply supported thick isotropic beam in terms of bending and free vibration analysis. For a fixed beam loaded with uniformly distributed load; Aykanat [4] examined the behavior of the beam's strain and deformation by using nonlocal elasticity theory. Carrera and Giunta [5] proposed several axiomatic refined theories for the linear static analysis of isotropic beams. Elshafei [6] analysed isotropic and orthotropic beams using first order shear deformation theory and developed a finite element model. Whitney [7] analysed orthotropic beams under single loads according to the classical elasticity theory. With a new approach Li [8] investigated the static and dynamic behavior of Timoshenko and Euler-Bernoulli beams that have functionally graded material. De Rosa and Franciosi [9] applied the Mohr theory to the computation of displacements and rotations of carbon nanotubes, and they derive some formula which allows the direct generalization of the Mohr theory to the nonlocal Euler-Bernoulli and Timoshenko beam theories in their paper. Palmeri and Cicirello [10] analysed cracked beams under static loads and they offer a novel and physically-based modelling of slender Euler-Bernoulli beams and short Timoshenko beams with cracks, conducting in both cases to exact closed-form solutions. Saracoglu et al. [11] investigated orthotropic beams with different boundary conditions and different loads and also they modeled on computer analytically with Mathematica, Matlab software programs.

In this paper deflections of orthotropic beams along beam length are calculated by using static analysis according to EBT and TBT. Unlike other studies; while static analysis are performed orthotropic beams are modeled as isotropic beams. The formulations are derived by using equivalent Young's modulus and the equivalent shear modulus. The following materials which shows orthotropic character are studied: graphite-epoxy, glass-epoxy, boron-epoxy. Also steel which is an isotropic material is studied for comparison. As examples; simply supported beam with a uniformly distributed load and cantilever beam loaded by a vertical single load applied at the free tip are considered. Deflections are calculated for different orientation angles of the fibers.

2. Beam Theories

The most commonly used beam theory is EBT which is also called classical beam theory. In cases where the shear deformations cannot be neglected, TBT is widely used.

Positive load directions, coordinate system, displacements and parametric dimensions used in this study are given in Figure 1.

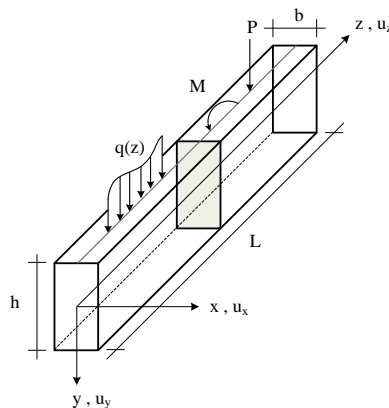


Figure 1. Beam geometry, coordinate system, displacements, dimensions

Orthotropic and composite materials have high strength, low weight and high rigidity. They are widely used in disciplines such as civil, mechanical and space engineering. For orthotropic and composite materials; the ratio of E/G is generally much greater than those of isotropic materials.

The developed beam models have made it possible to solve a large number of engineering problems. Figure 2 shows the displacement of a point on the beam and the shape of the plane cross-section after the deformations in EBT and TBT.

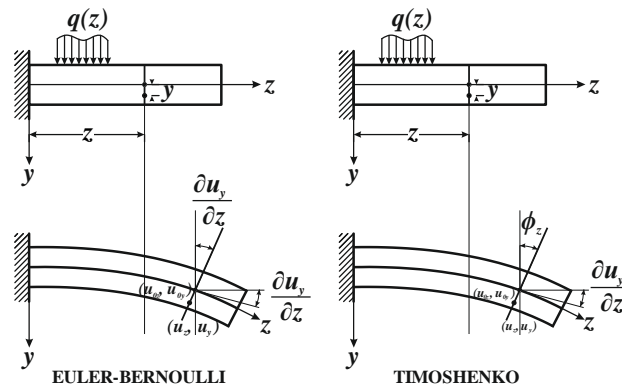


Figure 2. Displacement of a point and shape of the cross section after deformation

2.1. Euler-Bernoulli Beam Theory

This theory, first suggested in the 1700, was not accepted until the 19th century Eiffel tower and Ferris wheel constructions. The displacement of a selected point on the beam according to the EBT is as given in Figure 2.

The assumptions made by the EBT are; plane sections remain plane and normal to the axis of the beam after deformation.

Under these assumptions we can write

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial}{\partial x} u_x = 0, \quad \varepsilon_{yy} = \frac{\partial}{\partial y} u_y = 0, \quad \gamma_{xy} = \frac{\partial}{\partial y} u_x + \frac{\partial}{\partial x} u_y = 0 \quad (1)$$

Functional expressions of displacements in Eq. (2) can be defined in the form of $u_x(x, y, z) = u_{x1}(z)$, $u_y(x, y, z) = u_{y1}(z)$ and $u_z(x, y, z) = u_{z1}(z)$ [12].

The displacement field of the EBT is;

$$\begin{aligned} u_x &= u_{x1} \\ u_z &= u_{z1} - y \frac{\partial}{\partial z} u_{y1} \\ u_y &= u_{y1} \end{aligned} \quad (2)$$

2.1. Timoshenko Beam Theory

The displacement of a selected point on the beam according to the TBT is shown in Figure 2. The basic assumptions for TBT are identical to EBT assumptions except for the second assumption of the EBT. Instead of that, in TBT; plane cross sections, will remain plane after deformation assumption is made [13]. This assumption differs from EBT which presumes that plane cross sections remains normal to the axis of the beam after deformation. For Timoshenko beams, plane cross sections will rotate due to shear forces. Accordingly, ε_{xz} , γ_{xz} and γ_{zy} strains are non-zero and must be calculated.

Displacements for TBT can be given as in Eq. (3)

$$\begin{aligned} u_x(x, y, z) &= u_{x1}(z) \\ u_z(x, y, z) &= u_{z1}(z) - x \phi_y(z) + y \phi_x(z) \\ u_y(x, y, z) &= u_{y1}(z) \end{aligned} \quad (3)$$

Here ϕ_x and ϕ_y denotes the angles of rotation relative to x and y axes respectively. Their mathematical expressions are,

$$\phi_x = -\frac{\partial}{\partial z} u_{y1} \ , \quad \phi_y = \frac{\partial}{\partial z} u_{x1} \tag{4}$$

2.3. Equivalent Moduli

The material constants to be used for the static analysis of orthotropic beams are not the same as isotropic ones. For fiber-reinforced orthotropic materials, the constants can be converted to an equivalent modulus using the orientation angle of the fibers.

The angle between the beam axis and the fiber axis called orientation angle (θ); is shown in Figure 3.

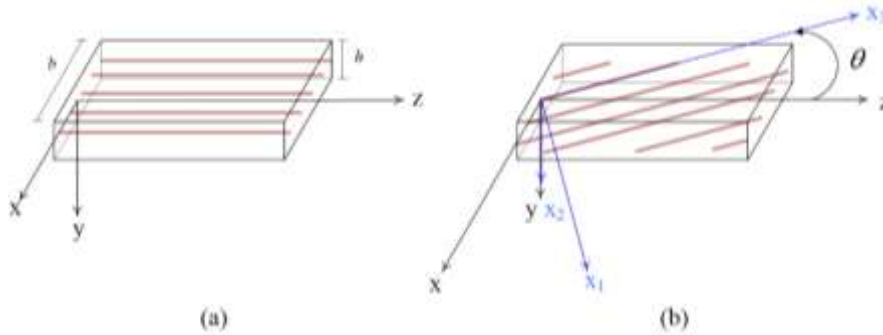


Figure 3. Orientation angle of fibers; a) 0 degree, b) θ degree

2.3.1. Equivalent Young's modulus

The equivalent Young's modulus of a fiber reinforced orthotropic element can be defined as in Eq. (5) depending on the material properties [14].

$$E_{eq} = \frac{12}{h^3 D_{11}^*} \tag{5}$$

where

$$D_{11}^* = \frac{(D_{22}D_{66} - D_{26}D_{26})}{(D_{11}(D_{22}D_{66} - D_{26}D_{26}) + D_{12}(D_{16}D_{26} - D_{12}D_{66}) + D_{16}(D_{12}D_{26} - D_{22}D_{16}))} \tag{6}$$

here D_{ij} are calculated according to the material properties and the direction of the fibers.

$$\begin{aligned}
 D_{ij} &= \frac{h^3}{12} \bar{Q}_{ij} \\
 \bar{Q}_{11} &= Q_{11} \cos^4 \theta + 2(Q_{12} + 2Q_{66}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + Q_{22} \sin^4 \theta \\
 \bar{Q}_{12} &= (Q_{11} + Q_{22} - 4Q_{66}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + Q_{12} (\sin^4 \theta + \cos^4 \theta) \\
 \bar{Q}_{22} &= Q_{11} \sin^4 \theta + 2(Q_{12} + 2Q_{66}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + Q_{22} \cos^4 \theta \\
 \bar{Q}_{16} &= (Q_{11} - Q_{12} - 2Q_{66}) \sin \theta \cos^3 \theta + (Q_{12} - Q_{22} + 2Q_{66}) \sin^3 \theta \cos \theta \\
 \bar{Q}_{26} &= (Q_{11} - Q_{12} - 2Q_{66}) \sin^3 \theta \cos \theta + (Q_{12} - Q_{22} + 2Q_{66}) \sin \theta \cos^3 \theta \\
 \bar{Q}_{66} &= (Q_{11} + Q_{22} - 2Q_{12} - 2Q_{66}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + Q_{66} (\sin^4 \theta + \cos^4 \theta) \\
 Q_{11} &= \frac{E_1}{1 - \nu_{12} \nu_{21}}, \quad Q_{12} = \frac{\nu_{12} E_2}{1 - \nu_{12} \nu_{21}} = \frac{\nu_{21} E_1}{1 - \nu_{12} \nu_{21}}, \quad Q_{22} = \frac{E_2}{1 - \nu_{12} \nu_{21}}, \quad Q_{66} = G_{12}
 \end{aligned} \tag{7}$$

2.3.2. Equivalent shear modulus

The equivalent shear modulus of a fiber reinforced orthotropic element can be defined as in the Eq. (8) depending on the material properties [14].

$$G_{eq} = \frac{1}{h A_{55}^*} \tag{8}$$

In this equation A_{55}^* can be calculated from;

$$\begin{aligned}
 A_{55}^* &= \frac{A_{44}}{(A_{44} A_{55} - A_{45} A_{45})}, \quad A_{ij} = h \bar{Q}_{ij} \\
 \bar{Q}_{44} &= Q_{44} \cos^2 \theta + Q_{55} \sin^2 \theta, \quad \bar{Q}_{45} = (Q_{55} - Q_{44}) \sin \theta \cos \theta \\
 \bar{Q}_{55} &= Q_{44} \sin^2 \theta + Q_{55} \cos^2 \theta, \quad Q_{44} = G_{23}, \quad Q_{55} = G_{13}
 \end{aligned} \tag{9}$$

angles of the fibers.

2. Theoretical Formulation

In this study, two beams are investigated with different loading and boundary conditions. As can be seen from Figure 4; the first one is a cantilever beam loaded by a vertical single load applied at the free tip. The second one is a simply supported beam with a uniformly distributed load.

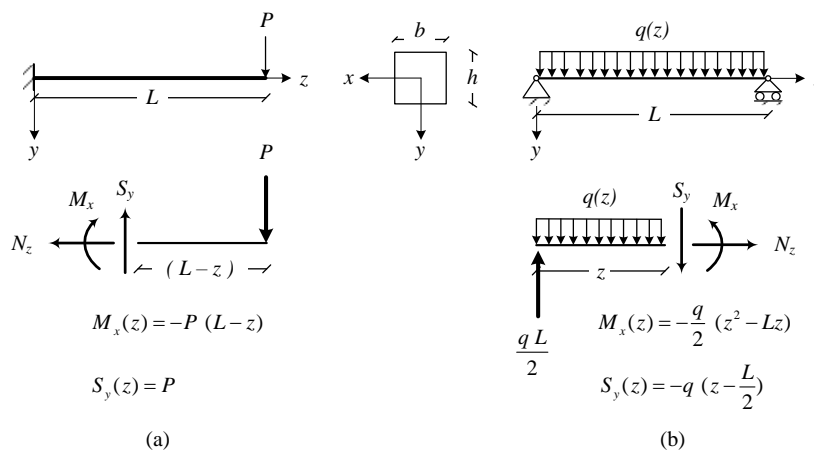


Figure 4. Internal forces in orthotropic beam examples; (a) Cantilever beam (b) Simply supported beam

3.1. Cantilever Beam Solution Based on EBT

Moment-curvature relationship for the orthotropic prismatic cantilever beams of length L and has constant flexural rigidity as given in Figure 4a is according to the EBT as follows;

$$\frac{\partial^2 u_{y1}}{\partial z^2} = -\frac{M_x(z)}{E_{eq} I_x} = \frac{1}{E_{eq} I_x} (-Pz + PL) \quad (10)$$

Boundary conditions for this beam are as follows;

$$\left. \frac{\partial u_{y1}}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad u_{y1} \Big|_{z=0} = 0 \quad (11)$$

Deflection formula along the axis of the orthotropic cantilever beam is obtained as;

$$u_{y1} = \frac{1}{E_{eq} I_x} \left(-\frac{P}{6} z^3 + \frac{PL}{2} z^2 \right) \quad (12)$$

Maximum deflection occurs at the tip of the beam and its value is;

$$u_{y1} \Big|_{z=L} = \frac{PL^3}{3E_{eq} I_x} \quad (13)$$

3.2. Simply Supported Beam Solution Based on EBT

Moment-curvature relationship for the orthotropic prismatic simply supported beam of length L and has constant flexural rigidity as given in Figure 4b is according to the EBT as;

$$\frac{\partial^2 u_{y1}}{\partial z^2} = -\frac{M_x(z)}{E_{eq} I_x} = \frac{1}{E_{eq} I_x} \left(-\frac{q}{2} z^2 + \frac{qL}{2} z \right) \quad (14)$$

This beam satisfies the boundary conditions of,

$$u_{y1} \Big|_{z=0} = 0, \quad u_{y1} \Big|_{z=L} = 0 \quad (15)$$

Deflection formula of a point along the axis of the orthotropic simply supported beam is,

$$u_{y1} = \frac{q}{E_{eq} I_x} \left(\frac{1}{24} z^4 - \frac{L}{12} z^3 + \frac{L^3}{24} z \right) \quad (16)$$

Maximum deflection occurs at the midlength of the beam. Calculated value of the maximum deflection is,

$$u_{y1} \Big|_{z=L/2} = \frac{5qL^4}{384E_{eq} I_x} \quad (17)$$

3.3. Cantilever Beam Solution Based On TBT

As an example, in the case of the orthotropic cantilever beam of length L and has constant flexural rigidity as given in Figure 4a, rotation of a point along the axis of the beam can be calculated according to the TBT as [12],

$$\frac{\partial u_{y1}}{\partial z} = -\frac{S_y(z)}{\kappa G_{eq} A_{xy}} - \phi_x \quad (18)$$

The κ in this equation is the shear correction factor that depends on the geometry of the cross section. Boundary conditions for this beam are as follows;

$$\left. \frac{\partial u_{y1}}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad u_{y1} \Big|_{z=0} = 0 \quad (19)$$

Deflection for the orthotropic prismatic cantilever beam of length L as given in Figure 4a can be calculated according to the TBT as follows [12];

$$u_{y1} = \frac{1}{E_{eq} I_x} \left(-\frac{P}{6} z^3 + \frac{PL}{2} z^2 \right) + \frac{1}{\kappa G_{eq} A_{xy}} (Pz) \quad (20)$$

If $z = L$ is substituted into Eq. (20), maximum deflection value is obtained as,

$$u_{y1} \Big|_{z=L} = \frac{PL^3}{3E_{eq} I_x} + \frac{PL}{\kappa G_{eq} A_{xy}} \quad (21)$$

3.4. Simply Supported Beam Solution Based on TBT

For example, in the case of the orthotropic simply supported beam which carries a uniformly distributed load of intensity q and has constant flexural rigidity, rotation of a point along the axis of the beam can be calculated according to the TBT as,

$$\frac{\partial u_{y1}}{\partial z} = -\frac{S_y(z)}{\kappa G_{eq} A_{xy}} - \phi_x \quad (22)$$

Boundary conditions for prismatic orthotropic simply supported beams loaded with uniformly distributed load are,

$$u_{y1} \Big|_{z=0} = 0, \quad u_{y1} \Big|_{z=L} = 0, \quad \left. \frac{\partial u_{y1}}{\partial z} \right|_{z=L/2} = 0 \quad (23)$$

Deflection formula of a point along the axis of the orthotropic simply supported beam is,

$$u_{y1} = \frac{q}{E_{eq} I_x} \left(\frac{1}{24} z^4 - \frac{L}{12} z^3 + \frac{L^3}{24} z \right) + \frac{q}{\kappa G_{eq} A_{xy}} \left(-\frac{1}{2} z^2 + \frac{L}{2} z \right) \quad (24)$$

Maximum deflection occurs at the midlength of the beam and its value is,

$$u_{y1} \Big|_{z=L/2} = \frac{5}{384} \frac{qL^4}{E_{eq} I_x} + \frac{q}{\kappa G_{eq} A_{xy}} \left(\frac{L^2}{8} \right) \quad (25)$$

4. Numerical Results

In this study, two orthotropic beam examples are solved according to EBT and TBT. In these examples different orthotropic materials are used and the results are presented in tables and graphs. By using equivalent moduli orthotropic beams are modeled as if isotropic beams. The results obtained by using isotropic steel material and the results obtained by using orthotropic materials are also compared. The mechanical properties of the materials used in the examples are given in Table 1 [13-15].

Table 1. Mechanical properties of materials used in the examples

	Graphite– Epoxy	Glass – Epoxy	Boron – Epoxy	Steel
E_1	137.90 GPa	53.78 GPa	206.85 GPa	206.182 GPa
E_2	8.96 GPa	17.93 GPa	20.69 GPa	206.182 GPa
ν_{12}	0.3	0.25	0.3	0.29
G_{12}	7.10 GPa	8.96 GPa	6.90 GPa	79.434 GPa
G_{13}	7.10 GPa	8.96 GPa	6.90 GPa	79.434 GPa
G_{23}	6.21 GPa	3.45 GPa	4.14 GPa	79.434 GPa

The geometry of the orthotropic beam as given in Figure 1 has a unit cross sectional area and its cross sectional dimensions are taken as $b=1, h=1$. The length of the example beam is taken as $L_1=10, L_2=20$ and $L_3=100$ respectively [14]. A unit vertical load of $P=1$ is applied at the tip of the orthotropic cantilever beam. For the orthotropic simply supported beam, intensity of the applied uniformly distributed load is $q=1$. The maximum deflection values of orthotropic beams are calculated by carrying out static analysis based on different beam theories. Firstly; equivalent Young’s modulus depending on material properties, is calculated using Eq. (5). For static analysis of orthotropic beams according to the TBT also equivalent shear modulus is needed. Equivalent shear modulus, depending on the material properties are calculated using Eq. (8). Calculated equivalent modulus are given in Table 2. The values on the left in Table 2 represent equivalent Young’s moduli and the values on the right represent equivalent shear moduli.

Table 2. Equivalent Young’s / Shear Moduli of the materials

θ	Graphite – Epoxy (GPa)	Glass – Epoxy (GPa)	Boron – Epoxy (GPa)	Steel (GPa)
0^0	137.90 / 7.10	53.78 / 8.96	206.85 / 6.90	206.18 / 79.43
30^0	27.29 / 6.85	30.19 / 6.40	30.89 / 5.91	206.18 / 79.43
45^0	15.67 / 6.63	22.64 / 4.98	20.49 / 5.18	206.18 / 79.43
60^0	11.26 / 6.41	19.34 / 4.08	18.48 / 4.60	206.18 / 79.43
90^0	8.96 / 6.21	17.93 / 3.45	20.69 / 4.14	206.18 / 79.43

When the moment of inertia of the related beams is calculated by the equation $I_x = bh^3/12 = 1 \times 1^3/12$ then $I_x = 1/12$. In this case, according to the EBT, the maximum deflections can be calculated for the cantilever beam and for the simply supported beam respectively as,

$$u_{y1}|_{z=L} = \frac{PL^3}{3E_{eq}I_x} = \frac{1 \times L_i^3}{3E_{eq}(1/12)} = 4 \times \frac{L_i^3}{E_{eq}}$$

$$u_{y1}|_{z=L/2} = \frac{5qL^4}{384E_{eq}I_x} = \frac{5 \times 1 \times L_i^4}{384E_{eq}(1/12)} = \frac{5}{32} \times \frac{L_i^4}{E_{eq}} \tag{26}$$

The deflections are put in a dimensionless form by using Eq. (27) for the cantilever beam and simply supported beam respectively as;

$$\hat{u}_{y1} = u_{y1} \times \frac{E_2 \times b \times h^3}{P \times L^3} \times 100$$

$$\hat{u}_{y1} = u_{y1} \times \frac{E_2 \times b \times h^3}{q \times L^4} \times 100 \tag{27}$$

Using the values given in Table 2, the maximum deflection values for the cantilever beam according to EBT are calculated and given in Table 3a.

Table 3a. Maximum dimensionless deflection values along the axis of the cantilever beam according to the EBT.

θ	Graphite – Epoxy	Glass – Epoxy	Boron – Epoxy	Steel
0 ⁰	25.990	133.358	40.010	400.000
30 ⁰	131.343	237.595	267.896	400.000
45 ⁰	228.796	316.781	403.856	400.000
60 ⁰	318.348	370.916	447.891	400.000
90 ⁰	400.000	400.000	400.000	400.000

The maximum deflection values for the simply supported beam according to EBT are calculated and given in Table 3b.

Table 3b. Maximum dimensionless deflection values along the axis of the simply supported beam according to the EBT.

θ	Graphite – Epoxy	Glass – Epoxy	Boron – Epoxy	Steel
0 ⁰	1.015	5.209	1.563	15.625
30 ⁰	5.131	9.281	10.465	15.625
45 ⁰	8.937	12.374	15.776	15.625
60 ⁰	12.436	14.489	17.496	15.625
90 ⁰	15.625	15.625	15.625	15.625

Since the example cantilever beam has a rectangular cross section, its shear correction factor is $\kappa = 5/6$. Cross sectional area is $A = 1 \times 1 = 1$. In this case, according to the TBT, the maximum deflections can be calculated for the cantilever beam and for the simply supported beam respectively as,

$$u_{y1} \Big|_{z=L} = \frac{PL^3}{3E_{eq} I_x} + \frac{\alpha PL}{G_{eq} A_{xy}} = \frac{1 \times L_i^3}{3E_{eq} (1/12)} + \frac{1,2 \times 1 \times L_i}{G_{eq} (1)} = \left(4 \times \frac{L_i^3}{E_{eq}}\right) + \left(1,2 \times \frac{L_i}{G_{eq}}\right)$$

$$u_{y1} \Big|_{z=L/2} = \frac{5 q L^4}{384 E_{eq} I_x} + \frac{\alpha q L^2}{8 G_{eq} A_{xy}} = \frac{5 \times 1 \times L_i^4}{384 E_{eq} (1/12)} + \frac{1,2 \times 1 \times L_i^2}{8 G_{eq} (1)} = \frac{5}{32} \times \frac{L_i^4}{E_{eq}} + \frac{1,2}{8} \times \frac{L_i^2}{G_{eq}} \tag{28}$$

Using the values given in Table 2, the maximum deflection values at the tip of the cantilever beam according to the TBT are calculated and are given in Table 4a. The length / depth ratio (L/h) for each composite material is calculated for 10, 20 and 100, respectively.

Table 4a. Maximum dimensionless deflection values along the axis of the cantilever beam according to the TBT.

Material	L/h	θ				
		0^0	30^0	45^0	60^0	90^0
Graphite – Epoxy	10	27.504	132.912	230.419	320.026	401.731
	20	26.368	131.735	229.202	318.768	400.433
	100	26.005	131.359	228.812	318.365	400.017
Glass – Epoxy	10	135.759	240.955	321.100	376.194	406.237
	20	133.958	238.435	317.861	372.236	401.559
	100	133.382	237.629	316.825	370.969	400.062
Boron – Epoxy	10	43.608	272.094	408.654	453.288	405.997
	20	40.909	268.945	405.055	449.240	401.499
	100	40.046	267.938	403.904	447.945	400.060
Steel	10	403.115	403.115	403.115	403.115	403.115
	20	400.779	400.779	400.779	400.779	400.779
	100	400.000	400.000	400.000	400.000	400.000

The maximum deflection values for the simply supported beam according to TBT are calculated and given in Table 4b.

Table 4b. Maximum dimensionless deflection values along the axis of the simply supported beam according to the TBT

Material	L/h	θ				
		0^0	30^0	45^0	60^0	90^0
Graphite – Epoxy	10	1.205	5.327	9.140	12.645	15.841
	20	1.063	5.180	8.988	12.488	15.679
	100	1.017	5.133	8.939	12.438	15.627
Glass – Epoxy	10	5.509	9.701	12.914	15.149	16.405
	20	5.284	9.386	12.509	14.654	15.820
	100	5.212	9.285	12.380	14.496	15.633
Boron – Epoxy	10	2.013	10.989	16.375	18.170	16.375
	20	1.675	10.596	15.926	17.664	15.812
	100	1.567	10.470	15.782	17.503	15.633
Steel	10	16.014	16.014	16.014	16.014	16.014
	20	15.722	15.722	15.722	15.722	15.722
	100	15.629	15.629	15.629	15.629	15.629

Maximum dimensionless deflection values along the axis of the cantilever beam by using Table 3a and Table 4a are given graphically in Figure 5.

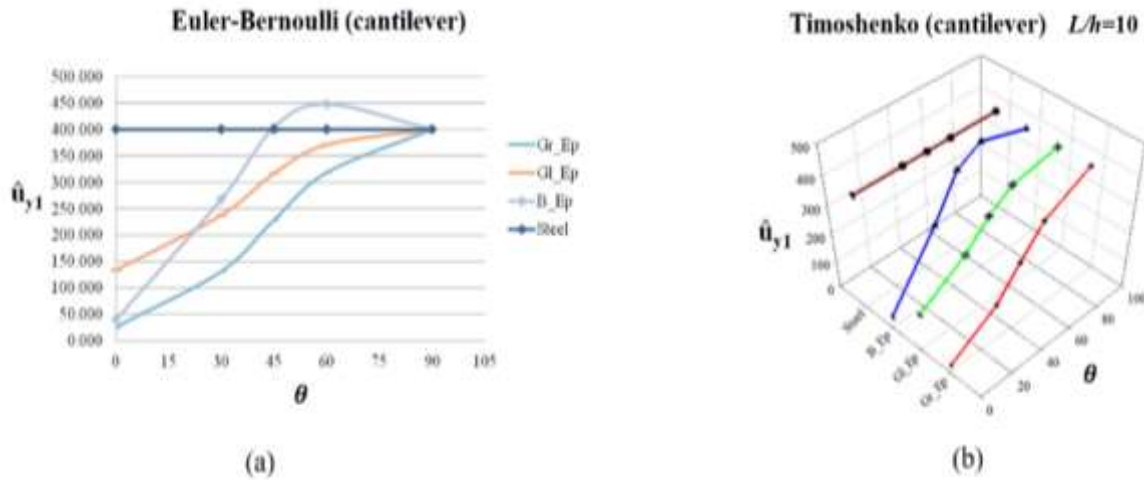


Figure 5. Maximum dimensionless deflection values of the cantilever beam (a) according to EBT (b) according to TBT.

Maximum dimensionless deflection values along the axis of the simply supported beam by using Table 3b and Table 4b are given graphically in Figure 6.

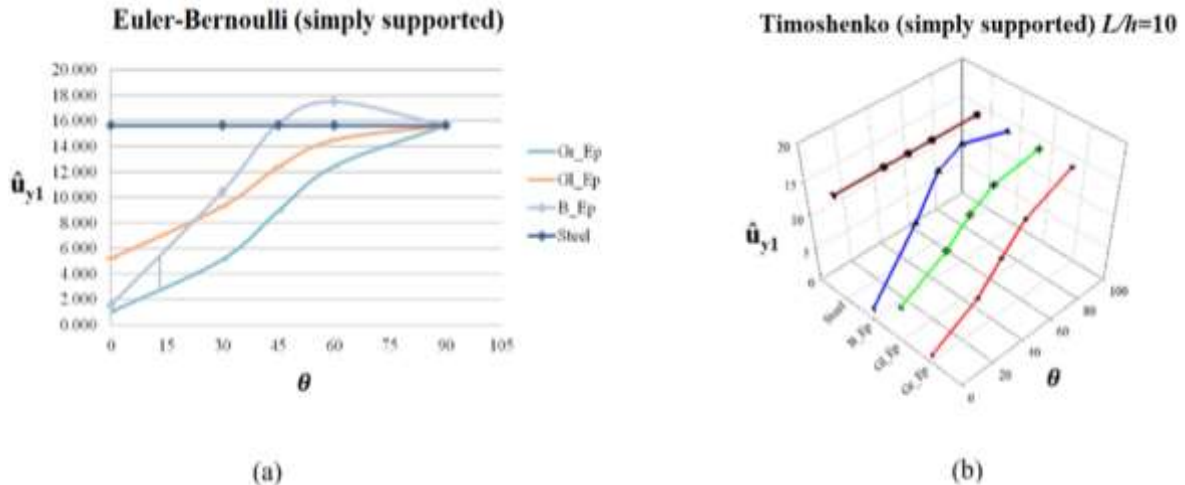


Figure 6. Maximum dimensionless deflection values of the simply supported beam (a) according to EBT (b) according to TBT.

Deflections for a simply supported and a cantilever orthotropic beam for orientation angles of $\theta = 0^\circ$ and $\theta = 60^\circ$ with $L = 20$ is given in Figure 7.

When the orientation angle θ increases deflection values for orthotropic beams also increases as seen in Figure 7. Also deflection values for orthotropic beams with TBT are greater than EBT. It could be easily seen from Figure 7; deflection values for isotropic beam produced from steel material are greater than orthotropic beams produced from composite materials for $\theta = 0^\circ$. When the orientation angle $\theta = 60^\circ$, beams produced with Boron-Epoxy composite material has the maximum deflection value and beams produced with Graphite Epoxy composite material has the minimum displacement value.

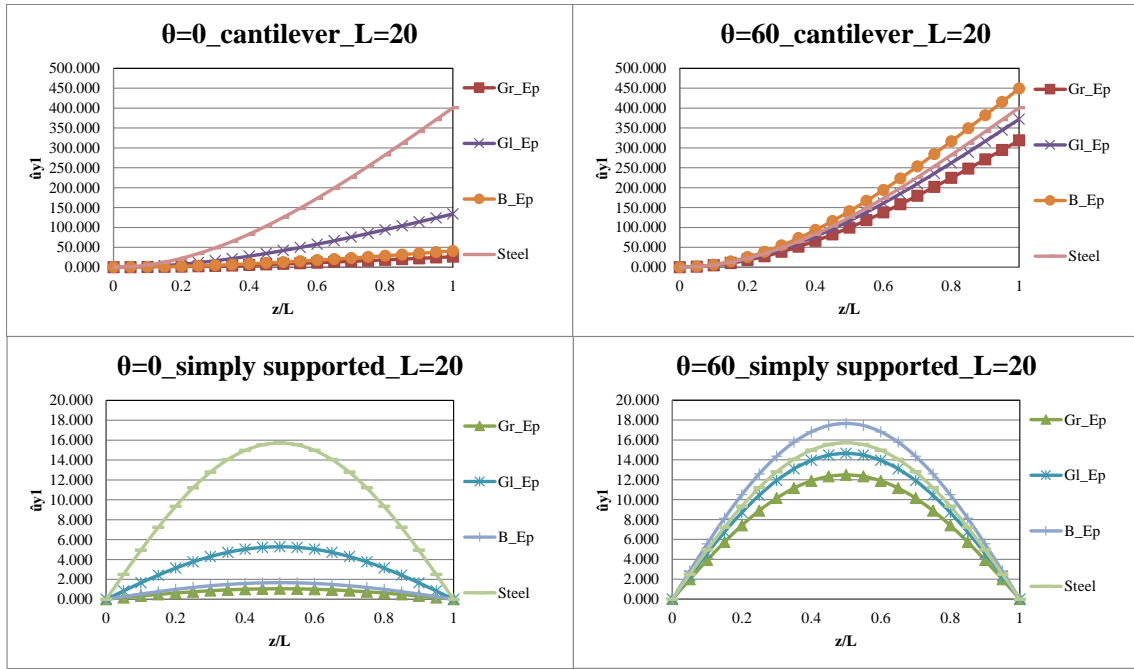


Figure 7. Displacements for simply supported and cantilever orthotropic beams for orientation angle $\theta = 0^\circ$ and $\theta = 60^\circ$ with $L = 20$ according to Timoshenko Beam Theory

4.1. Verification

The suitability of the presented approach (isotropic solution using the Equivalent Module) has been verified by comparing the solution of one case with finite element analysis software ANSYS.

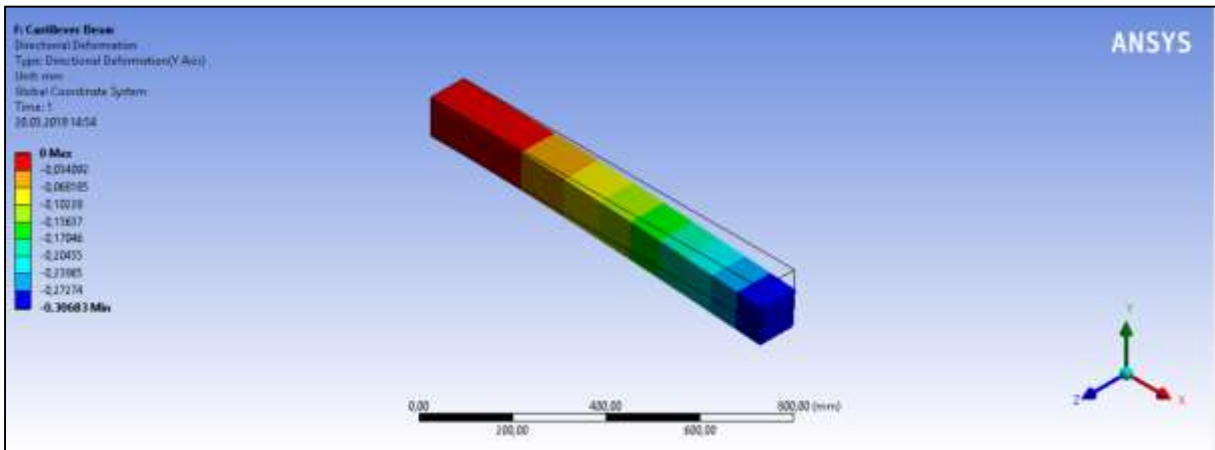


Figure 8. ANSYS solution for cantilever Graphite-Epoxy beam for orientation angle $\theta = 0^\circ$ with $L/h = 10$

In ANSYS program, discussed sample is modeled as orthotropic Graphite-Epoxy material as seen in Figure 8. Cross sectional dimensions of the cantilever beam are taken as $b = 100$ mm, $h = 100$ mm. The length of the example beam is taken as $L_1 = 1000$ mm, $L_2 = 2000$ mm and $L_3 = 10000$ mm respectively. A vertical load of $P = 1000$ N is applied at the tip of the orthotropic cantilever beam. After calculating the maximum deflection values along the axis of the cantilever beam according to the EBT, the deflections are put in a dimensionless form by using Eq. (27). Dimensionless deflection calculation results for $L/h = 10$ is 27.492 , for $L/h = 20$ is 26.358 and for $L/h = 100$ is 26.001 . Fair agreement was obtained between the results calculated from this study and ANSYS software.

5. Conclusion

In this study, by developing computer programs orthotropic beams are analysed statically according to EBT and TBT. According to the EBT and TBT, the deflection values of the orthotropic beam are calculated and presented in the form of tables and graphs.

Equivalent Young's modulus and equivalent shear modulus values are calculated since the mechanical properties of orthotropic material, such as Young's modulus and shear modulus, changes depending on the direction. By using these calculated values, a static analysis of a cantilever beam loaded by a vertical force applied at the free tip and a simply supported beam with a uniformly distributed load is performed. In the analysis, three different orthotropic materials and an isotropic steel material, namely graphite-epoxy, glass-epoxy, boron-epoxy and steel are considered. Calculations are made for different orientation angles of these materials.

The problems are considered separately according to the EBT and the TBT. In the calculations made according to the EBT, it is seen that the dimensionless maximum deflection value increases as the orientation angle in the orthotropic composite cantilever beam increases. If the orientation angle is 0° the fibers are parallel to the beam axis. In this case, the values of dimensionless deflection values are almost the same for all but glass-epoxy material. For glass-epoxy material this has a greater value. The authors believe that this is due to the fact that the E_1 value of the glass-epoxy material is lower than the others. If the angle of orientation is 90° the fibers are perpendicular to the axis of the beam, and all materials have the same dimensionless deflection value. This value is the maximum dimensionless deflection value for non-boron-epoxy materials. For the boron-epoxy material, the maximum dimensionless value of deflection is obtained at the angle of orientation of 60° .

In the calculations made according to the TBT, it is seen that as the orientation angle increases, the maximum dimensionless deflection value also increases. For the four different materials, calculations are made separately for the length / depth ratio (L/h) of 10, 20 and 100 respectively. For the materials, in the case of fibers parallel to the beam axis, the values of the dimensionless deflection values are almost the same except for the glass-epoxy material. When the fibers are perpendicular to the beam axis, the dimensionless deflection values of all materials are approximately the same. As the length / depth ratio decreases, the dimensionless deflection values increase. Thus the difference between the deflection results obtained from TBT and EBT are more significant. In this study, an orthotropic cantilever and simply supported beam with different materials are treated and the results are examined. Analyses can also be made using beams with other boundary conditions and different materials.

References

- [1] Labuschagne A., van Rensburg N.F.J., van der Merwe A.J. 2009. Comparison of linear beam theories. *Mathematical and Computer Modelling*, 49: 20-30.
- [2] Reddy J.N. 2010. Nonlocal nonlinear formulations for bending of classical and shear deformation theories of beams and plates. *International Journal of Engineering Science*, 48: 1507–1518.
- [3] Sayyad A.S. 2011. Comparison of various refined beam theories for the bending and free vibration analysis of thick beams. *Applied and Computational Mechanics*, 5: 217–230.
- [4] Aykanat B.A. 2007. Investigation of a Cantilevered Bar Subjected to Uniformly Distributed Force in Nonlocal Elasticity. Master Thesis, Istanbul Technical University, Graduate School of Science Engineering and Technology, 29pp, Istanbul.
- [5] Carrera E., Giunta G. 2010. Refined beam theories based on a unified formulation. *International Journal of Applied Mechanics*, 2: 117–143.
- [6] Elshafei M.A. 2013. FE modeling and analysis of isotropic and orthotropic beams using first order shear deformation theory. *Materials Sciences and Applications*, 4: 77–102.
- [7] Whitney J.M. 1985. Elasticity analysis of orthotropic beams under concentrated loads. *Composites Science and Technology*, 22: 167–184.
- [8] 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: 1210–1229.

- [9] De Rosa M.A., Franciosi C. 2013. A simple approach to detect the nonlocal effects in the static analysis of euler-bernoulli and timoshenko beams. *Mechanics Research Communications*, 48: 66-69.
- [10] Palmeri A., Cicirello, A. 2011 Physically-based dirac's delta functions in the static analysis of multi-cracked euler-bernoulli and timoshenko beams. *International Journal of Solids and Structures*, 48 (14-15), 2184-2195
- [11] Saraçoğlu M.H., Güçlü G. Uslu F. 2017 Static analysis of orthotropic beams by different beam theories. in Proc. 20th National Mechanical Congress pp 351-361 05-09 September 2017 Bursa.
- [12] Carrera E., Giunta G., Petrolo M. 2011. *Beam Structures: Classical and Advanced Theories* 1st ed., John Wiley & Sons, New Delhi, India.
- [13] Haque A. 2016 <http://www.clearlyimpossible.com/ahaque/timoshenko.pdf> (Date of access: 30.01.2018)
- [14] Reddy J.N. 2004. *Mechanics of Laminated Composite Plates and Shells: theory and analysis* 2nd ed., CRC Press, Florida, USA.
- [15] Jones R.M. 1999. *Mechanics of Composite Materials* 2nd ed., Taylor & Francis, Philadelphia, USA.

Araştırma Makalesi / Research Article

Gaziantep-Kahramanmaraş Bölgesinde Meydana Gelen Deprem ve Taş Ocağı Patlatmalarının Zaman ve Frekans Ortamı Yöntemleri ile Sınıflandırılması

Evrım YAVUZ*, Fadime SERTÇELİK, Hamdullah LİVAOĞLU, T. Serkan IRMAK

Kocaeli Üniversitesi, Jeofizik Mühendisliği Bölümü, Kocaeli
(ORCID: 0000-0002-9175-8962) (ORCID: 0000-0002-4549-7941)
(ORCID: 0000-0002-7947-4107) (ORCID: 0000-0002-4504-6286)

Öz

Gaziantep-Kahramanmaraş bölgesi, Türkiye'nin güneydoğusunda tektonik yönden aktif bir alanda yer almaktadır. Bölgede, maden ve taş ocakları yaygın bir şekilde bulunmaktadır. Bunlara ait işletmelerde malzeme temini için patlayıcılar kullanılmaktadır. Dolayısıyla bölgede sadece tektonik olaylar değil yapay kaynaklı patlatmalar da sismik istasyonlar tarafından kayıt edilebilmektedir. Yapay ve doğal kaynaklı sarsıntı kayıtlarının sismik kataloglarda meydana getirdiği karmaşıklık, sismoloji çalışmaları için büyük sorun teşkil etmektedir. Bu çalışmanın amacı, inceleme bölgesindeki doğal ve yapay kaynaklı olayların ayırt edilerek kataloglardaki tanımlamanın net olarak ortaya konulmasıdır. Bu çalışmada, Boğaziçi Üniversitesi Kandilli Rasathanesi Deprem Araştırma Enstitüsü Bölgesel Deprem-Tsunami İzleme Merkezi (KRDAE-BDTİM) tarafından işletilen GAZ sismik istasyonunun kayıtları kullanılmıştır. Lokal büyüklüğü en fazla 3.0 olan ve Ocak 2013-Nisan 2016 yılları arasında meydana gelen 95 adet sismik olay kayıtlarının sadece yatay bileşenleri kullanılmıştır. Genlik oranı, karmaşıklık ve Sürekli Dalgacık Dönüşümü (SDD) yöntemleri ile analizler yapılmıştır. Sınıflandırmada istatistiksel yaklaşım olarak lineer ve karesel ayırma fonksiyonları (LAF-KAF) kullanılmıştır. Genlik oranı yöntemine göre, LAF ile 69 adet ve KAF ile 70 adet deprem ayırılmıştır. Karmaşıklık yöntemine göre ise 24 patlatma kaydı yine aynı fonksiyonlar ile kategorize edilmiştir. Sürekli Dalgacık Dönüşümü analizine göre ise tüm olaylar %100 başarı ile sınıflandırılmıştır. Sonuçlar, ilk gözlem ile kıyaslandığında KAF'ın LAF'a ve genlik oranı yönteminin karmaşıklık yöntemine göre daha iyi bir sınıflandırma sunduğu ve SDD'nin ise diğer yöntemlere göre daha başarılı ayırma yaptığı şeklinde yorumlanmıştır. Ayrıca, Sürekli Dalgacık Dönüşümü analizi ile de olaylar % 100 başarı ile sınıflandırılmıştır.

Anahtar kelimeler: Ayırma, deprem, istatistiksel yaklaşımlar, Sürekli Dalgacık Dönüşümü, taş ocağı patlatması.

Classification of Quarry Blasts and Tectonic Events with Time and Frequency Domain Methods in Gaziantep-Kahramanmaraş Region, Turkey

Abstract

Gaziantep-Kahramanmaraş region is located on the tectonically active area and the southeastern part of Turkey. In this region, mining and quarry companies are widely scattered and the explosives are being used for material supply. Therefore, not only the tectonic events but also the artificial explosions could have been recorded by the seismic stations in the region. The complexity of the catalogues through the recordings of artificial and natural seismic events is a major problem for the seismological studies. The aim of this study is to distinguish between natural and artificial sources in the investigated area and to provide a clear definition in catalogs. The recorded signals were provided from the earthquake station GAZ, operating by Bogazici University Kandilli Observatory and Earthquake Research Institute Regional Earthquake-Tsunami Monitoring Center (KOERI-RETMC). Only the vertical components of the seismograms of 95 seismic events with up to 3.0 local magnitude in between January 2013-April 2016 were used. The analyses were done with amplitude ratio, complexity and Continuous Wavelet

*Sorumlu yazar: evrim.yavuz@kocaeli.edu.tr
Geliş Tarihi: 12.12.2018, Kabul Tarihi: 07.05.2019

Transform (CWT) methods. The statistical approaches that the linear and quadratic discriminant functions (LDF-QDF) were used for classification of the events. About an amplitude ratio method, 69 and 70 earthquakes were determined with LDF and QDF, respectively. On the complexity method, 24 quarry blasts were discriminated with the same functions. According to the Continuous Wavelet Transform analysis, all events were categorized with the accuracy of 100%. As the results, QDF could classify the events better than LDF and these functions are more successful in the amplitude ratio method rather than complexity through the comparison with first visual inspection, also CWT is able to classify more successfully than other methods. In addition, all events were discriminated through the Continuous Wavelet Transform analysis with a success rate as 100%.

Keywords: Discrimination, earthquake, statistical approaches, Continuous Wavelet Transform, quarry blast.

1. Giriş

Gaziantep ve Kahramanmaraş illeri arasında kalan çalışma alanı, sol yanal doğrultu atımlı Doğu Anadolu Fay Zonu'na ve Bitlis-Zagros Bindirme Zonu'na yakın bir bölgedir. Tektonik karmaşanın içerisinde kalan bu bölgede, doğal kaynaklı olaylara sıkça rastlanmaktadır. Ayrıca taş, kaya, mıcır gibi malzeme ihtiyacından dolayı bölge içerisinde kurulan taş ocağı işletmelerinde malzemeyi koparabilmek amacıyla dinamit, ANFO, vb. patlayıcılar kullanılmaktadır. Bunun sonucunda ise yapay kaynaklı bu sarsıntılar deprem kayıt istasyonlarında da kaydedilebilmektedir. Mikro-ölçekli bu sarsıntılar bölgede olan küçük depremler ile birlikte sismik kataloglarda karmaşıklıklara neden olabilmektedirler. Farklı kaynak yapılarına sahip olayların birbirinden ayırmaştırılarak kataloglanması işlemi, deprensellik gibi çalışmalar üzerinde büyük öneme sahiptir. Aksi takdirde bu veriler, bölgede yapılabilecek detaylı sismolojik çalışmalar için yanlış yönlendirme teşkil edebilmektedirler.

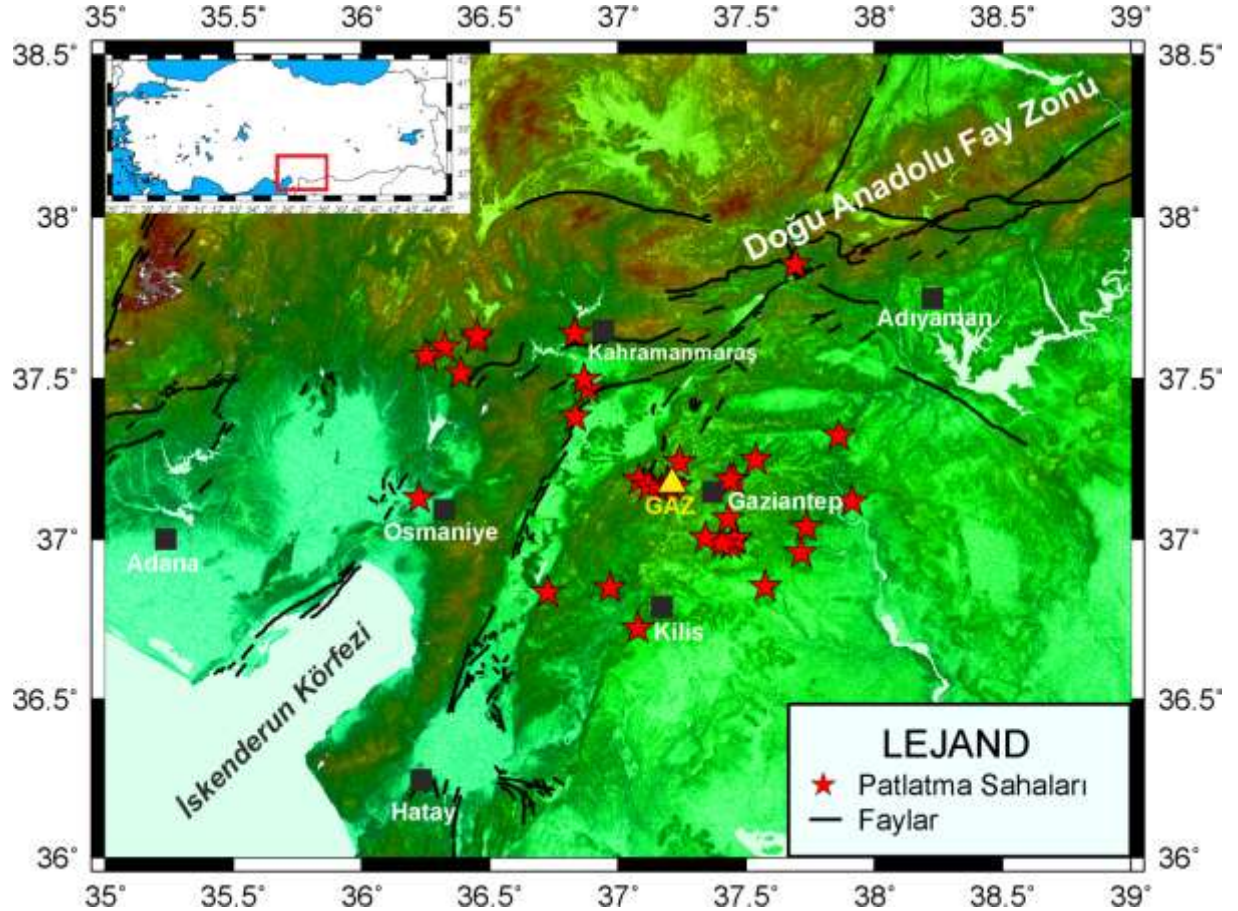
Doğal ve yapay kaynaklı sarsıntıları birbirinden ayırt edebilmek için geçmişten günümüze çeşitli yöntemler tercih edilmiştir. Su ve arkadaşları [1] ilk olarak koda dalgalarını kullanmış ve sinyallerin güç yoğunluğu hesabı ile ayırmaştırma yapmıştır. Aki [2] ise lokal uzaklıklardaki koda dalgalarını kullanarak doğal-yapay sarsıntı ayırmaştırma uygulamıştır. Güney Rusya'da Pg/Lg büyüklük oranı hesaplanarak bir ayırmaştırma çalışması gerçekleştirilmiştir [3]. İsrail'in sahip olduğu yoğun sismik ağ kullanılarak Orta Doğu için doğal ve yapay kaynaklı sarsıntı ayırmaştırma genlik oranı yöntemi ile yapılmıştır [4]. P ve S dalgalarının yer değiştirme spektrumlarından köşe frekansı tespiti yapıp patlatmalar depremlerden ayırmaştırılmıştır [5]. Ayrıca yapay sinir ağları kullanılarak taş ocağı patlatmalarının sınıflandırma analizi gerçekleştirilmiştir [6]. Armutlu Yarımadası ve yakın civarı için yapılan ayırmaştırma analizinde beş ayrı metod kullanılmış ve bunların kendi aralarındaki başarı oranı kıyaslanmıştır [7]. Genel olarak P ve S dalgalarının en büyük genliklerinin oranı (genlik oranı yöntemi), karmaşıklık analizi ile birlikte bazı istatistiksel yaklaşımlar kullanılarak ve Sürekli Dalgacık Dönüşümü ile ayırmaştırma analizleri yapılmaktadır [8-21].

Çalışma sahasında daha önce doğal-yapay sarsıntı ayırmaştırma çalışması yapılmamıştır. Böyle bir çalışmanın eksikliği sismik kataloglarda karmaşıklığa ve böylece yapılacak sismolojik çalışmalarda yanlış yorumlamalara neden olacaktır. Bu çalışmada, Gaziantep-Kahramanmaraş bölgesi civarında gerçekleşmiş olan olayların kaynak tipleri genlik oranı, karmaşıklık ve Sürekli Dalgacık Dönüşümü analizleri kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Lineer ve karesel ayırmaştırma fonksiyonları yardımı ile de iki ayrı tipte meydana gelen sarsıntıların sınıflandırılması amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçların sismik kataloglardaki patlatma kayıtlarını ayırmada, deprensellik analizlerinde ve buna benzer sismolojik çalışmalarda yardımcı olabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmanın bir kısmı IMASCON-2018'de sözlü olarak sunulmuştur.

2. Bölgenin Aktif Tektoniği

Bölge, Arap Levhası'nın kuzeye doğru hareketiyle Anadolu Levhası'nı sıkıştırması sonucu oluşan tektonik karmaşanın etkisindedir. Bu karmaşanın en büyük oluşumu ise sol yanal doğrultu atımlı Doğu Anadolu Fay Zonu ile birlikte Bitlis-Zagros Bindirme Zonu'dur [22-23] (Şekil 1). Ayrıca bu karmaşadan dolayı da bölge içerisinde irili ufaklı lokal fayların hakimiyeti de göz önündedir. Böylece bölgedeki depremlerin yaratacağı önemli etki çok önemlidir.

Bölgenin genel jeolojisine; Eosen ve Miyosen yaşlı kireç taşlarının, Mesozoyik yaşlı ultrabazik kayaların ve Üst Miyosen yaşlı bazaltların hakim olduğu gözükmetedir [24]. Ayrıca bölge; Sakçagöz, Narlı, Amanos ve Pazarcık Segmetleri çevresinde bulunmaktadır [25].



Şekil 1. Bölgenin aktif tektoniği ve sadece çalışma bölgesi çevresindeki mevcut patlatma sahaları. Sarı üçgen ile GAZ deprem istasyonu gösterilmiştir. Faylar, [25]'e dayanılarak çizdirilmiştir.

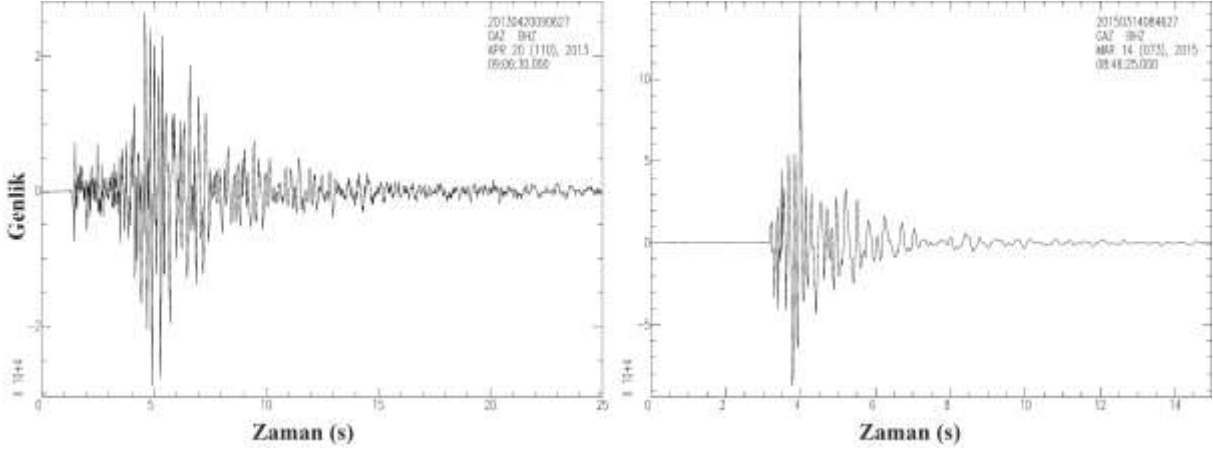
3. Veri Özellikleri

Doğal ve yapay sarsıntıların sınıflandırılması amacıyla Boğaziçi Üniversitesi Kandilli Rasathanesi Deprem Araştırma Enstitüsü (KRDAE) Bölgesel Deprem-Tsunami İzleme Merkezi (BDTİM) tarafından işletilen GAZ sismik istasyonu kullanılmıştır. Bu istasyon hem bölgede meydana gelen sismik olaylara yakın (en fazla 25 km) hem de sinyal/gürültü oranı yüksek kayıtlara sahiptir. Üç bileşeni bulunan sahip bu hız kayıtçısının sadece düşey bileşeni (Z) ayırma analizi için kullanılmıştır. Ocak 2013 ile Nisan 2016 yılları arasında meydana gelmiş lokal büyüklüğü (M_L) 3.0'dan daha küçük olan 95 adet veri analiz edilmiştir. Özel durumlar hariç patlatmaların göl, nehir ve deniz gibi su içeriğine sahip bölgelerde oluşmadığı bilindiği için, sadece kara sınırları içerisinde yer alan olaylar kullanılmıştır. Ayrıca yasalar gereği taş ocağı patlatmalarının gece yapılmayacağından dolayı GMT saat diliminde 06:00 ile 17:00 arasında meydana gelen olaylar tercih edilmiştir. Bölge içerisinde bu uzun süre zarfında çok daha fazla olay olmasına rağmen bazı sismik kayıtlar GAZ istasyonunda meydana gelen teknik problemlerden (enerji kaybı, kayıt edilemeyen sinyal, gürültülü kayıt, vb.) dolayı bu çalışmada kullanılamamıştır.

4. Yöntem

Bu çalışmada, üç farklı yöntem ile birlikte iki farklı istatistiksel yaklaşım GAZ istasyonunun 95 adet sismik kaydına uygulanmıştır. Patlatma kayıtlarında P dalgası ilk hareket yönünün yukarı yönlü olması, S dalgasının genliğinin düşük olması, P dalgası genliğinin yüksek olması ve Rg fazının gözlemlenmesi

gibi durumlara göre analizin ilk aşamasında göz ile tespit yapılmıştır (Şekil 2). Bu gözlemsel tespitin amacı, istatistiksel olarak ayırım yapılabilmesi için ilk girdi verisinin tanımlanmasından dolayıdır. Burada, genlik ve karmaşıklık yöntemi ile elde edilen sonuçlar, ilk gözlemsel tespit ile kıyaslanıp birbirleri arasındaki hata oranını vermektedir.



Şekil 2. Sol tarafta 20.04.2013 tarihli 09:06:27 (GMT) saatli bir deprem kaydının GAZ istasyonunun düşey bileşen sismogramı. Sağ tarafta 14.03.2015 tarihli 08:46:27 (GMT) saatli bir patlatma kaydının GAZ istasyonunun düşey bileşen sismogramı.

4.1. Genlik oranı yöntemi

Bu yöntem, düşey bileşende gözlenen en yüksek P ve S dalgası genliklerin birbirlerine oranını ve buna karşılık en yüksek genlikli S dalgasının logaritmasını karşılaştırmaktadır [8-9]. Genelde, depremlerde S dalgası genliği P dalgasına nazaran daha yüksek gözlemlenirken yapay kaynaklı olaylarda bu durum tam tersine dönmektedir. Yöntem, zaman ortamında kayıt edilen verilere uygulandığı için herhangi bir ortam dönüşümü yapılmaz. Ayrıca sadece genlik okumalarına ihtiyaç duyulduğu için de analizi basit bir yöntem olarak literatürde yerini almıştır. Çabuk ve uygulanması kolay olduğundan dolayı da doğal-yapay olay ayırma çalışmaları yaygınca kullanılmaktadır.

4.2. Karmaşıklık yöntemi

Bu yöntemde ilk olarak sismogram iki ayrı pencereye ayrılmaktadır (t_0, t_1, t_1, t_2). Bu pencereler arasında kalmış sinyallerin güçleri $s^2(t)$ hesaplanmaktadır. İki ayrı pencerenin de oranı alınarak bulunan bu değere, karmaşıklık (C) adı verilir (Denklem 1). Sonrasında ise yüksek ve alçak olmak üzere iki ayrı frekans bandında (h_1-h_2, l_1-l_2) veriye filtre işlemi uygulanarak sinyalin spektral genliği $a(f)$ hesaplanır. İki ayrı filtrenin spektral genlikleri birbirine oranlanır ve elde edilen bu değere de spektral oran (Sr) adı verilir (Denklem 2) [10-11].

$$C = \int_{t_1}^{t_2} s^2(t) dt / \int_{t_0}^{t_1} s^2(t) dt \quad (1)$$

$$Sr = \int_{h_1}^{h_2} a(f) df / \int_{l_1}^{l_2} a(f) df \quad (2)$$

4.3. Sürekli Dalgacık Dönüşümü (SDD) yöntemi

Sürekli Dalgacık Dönüşümü, Kısa Zamanlı Fourier Dönüşümü, Haar Dönüşümü, Ayrık Dalgacık Dönüşümü, Daubechies Dönüşümü gibi frekans ortamında yapılan bu dönüşümler zaman ortamında kaydedilen sinyallerin zaman ve frekans ortamındaki genlik değerlerini vermektedir. Sürekli Dalgacık Dönüşümü (SDD) de zaman ve frekansın iki boyutlu bir fonksiyon olarak eşlenişini gösterir. Bu çalışmada kullanılan SDD yöntemi, jeofizik çalışmalarda sismik dalgaların nitelendirilmesinin yanı sıra kaynaktaki enerji karakteristiğinin belirlenmesinde ve deprem patlatma ayırım analizlerinde de kullanılmaktadır [26]. [12] sismik dalgaların türlerine ayrılmasında dalgacık dönüşümünü kullanmıştır.

Depremlerdeki sismik dalgalar daha uzun bir zaman penceresinde farklı frekanslara ve genliklere sahipken, patlatmalarda ise bu zaman aralığının daha dar olduğu çalışmalarda gözlemlenmiştir [16-20-21-27]. SDD yöntemi Denklem 3'te gösterilmiştir.

$$SDD(\alpha, \tau) = \frac{1}{\sqrt{|\alpha|}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \cdot \delta\left(\frac{t-\tau}{\alpha}\right) dt \quad (3)$$

Burada $\delta((t-\tau)/\alpha)$, fonksiyonu dalgacık veya çekirdek dalgacığı olarak adlandırılır. Fonksiyonun zaman eksenini boyunca kaymasını sağlayan “ τ ” etmeninin yanı sıra farklı olarak fonksiyonu ölçekleyen bir “ α ” etmenini de kapsamaktadır. Bunlardan τ , kaydırma etmeni; α ise ölçekleme etmeni olarak adlandırılır. Dalgacık, her τ ve α değeri için bilimsel olarak aynı, ancak α etmenine bağlı olarak farklı ölçüdedir [26]. Örneğin; [12] sismik dalgaların türlerine ayrılmasında Morlet dalgacığı kullanmıştır (Denklem 4).

$$M(f) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-w_0^2 \left(\frac{f}{f_i} - 1\right)^2} m \quad (4)$$

Denklemde, m dalgacık parametresi olarak adlandırılır ve zaman-frekans çözünürlükleri arasındaki değişimi kontrol eder. Örneğin m değerinin artması daha iyi frekans çözünürlüğü sağlarken zaman çözünürlüğünü azaltır. f_i ise dalgacığın merkez frekansını temsil eder. Çalışmada m değeri 10, merkez frekansı da 1 Hz olarak hesaplamalar yapılmıştır. Ayrıca w_0 değeri olarak 6 seçilmiştir. Sismik kayıtların, frekans ortamında Morlet dalgacığı ile çarpılarak elde edilen 2-boyutlu zaman-frekans haritaları sayesinde enerji dağılımları genliklerin değişimleri olarak incelenmiştir. Böylece zamanın bir fonksiyonu olarak elde edilen baskın frekans bandındaki değişimler ile deprem ve patlatma ayırımı analizleri yapılmıştır.

4.4. İstatistiksel yaklaşımlar

Ayrıştırma analizi, farklı normal (Gaussian) dağılımlar ile oluşturulmuş farklı gruplardaki verilerin sınıflandırılması için yapılmaktadır. Bir sınıflandırıcı oluşturabilmek için, ayrıştırma fonksiyonu her bir gruba ait normal dağılımın parametrelerine yaklaşım yapmaktadır. Ayrıştırma fonksiyonları, en küçük sınıflandırma hatası neticesinde ilk olarak girilen veri gruplarının sonrasında yeni veri sınıflarına ait bir sınıflandırma yapmaktadır. Bu çalışmada, hem genlik oranı hem de karmaşıklık yöntemleri bulgularına, lineer ve karesel ayrıştırma fonksiyonları ile sınıflandırma uygulanmıştır [28-29-30]. Lineer ayrıştırma fonksiyonu (LAF) (Denklem 5) tüm gruplara ait tek kovaryans matrisi sağlarken, karesel ayrıştırma fonksiyonu (KAF) (Denklem 6) ise aynı kovaryans matrisini her bir gruba sağlamaktadır.

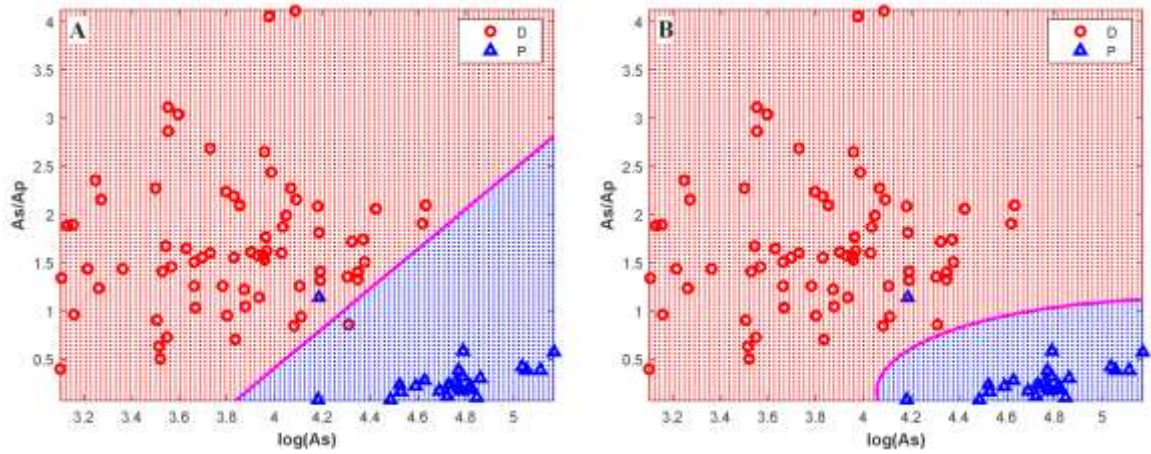
$$F_{LAF} = K + L(1) * x + L(2) * y \quad (5)$$

$$F_{KAF} = K1 + [x \ y] * L1 + \sum\{([x \ y] * Q1) * [x \ y]\} \quad (6)$$

Burada K , sınır denkleminin sabit terimidir. L değerleri sınır denkleminin lineer katsayıları iken Q değeri ise sınır denkleminin karesel katsayısıdır.

5. Bulgular

Bölgede meydana gelen 95 adet olayın doğal-yapay sarsıntı ayırımı yapılmıştır. İlk olarak göz ile tanımlanmış verilere genlik oranı ve karmaşıklık yöntemleri uygulanmıştır. Bu yöntemlerin kendi içlerinde ayrıştırma yapabilmesi için de Lineer ve Karesel Ayrıştırma Fonksiyonları'na (LAF-KAF) başvurulmuştur. Genlik oranı yöntemi bakıldığında LAF ve KAF için 24 adet patlatma kaydı ayırt edilmiştir. LAF ve KAF için sırasıyla 69 ve 70 adet deprem kaydı ayrıştırılırken yine sırasıyla 2 ve 1 tane olay ise sınıflandırılmamıştır (Şekil 3A, 3B). Genlik oranı yöntemine göre hesaplanan LAF Denklem 7'de KAF ise Denklem 8'de verilmiştir.

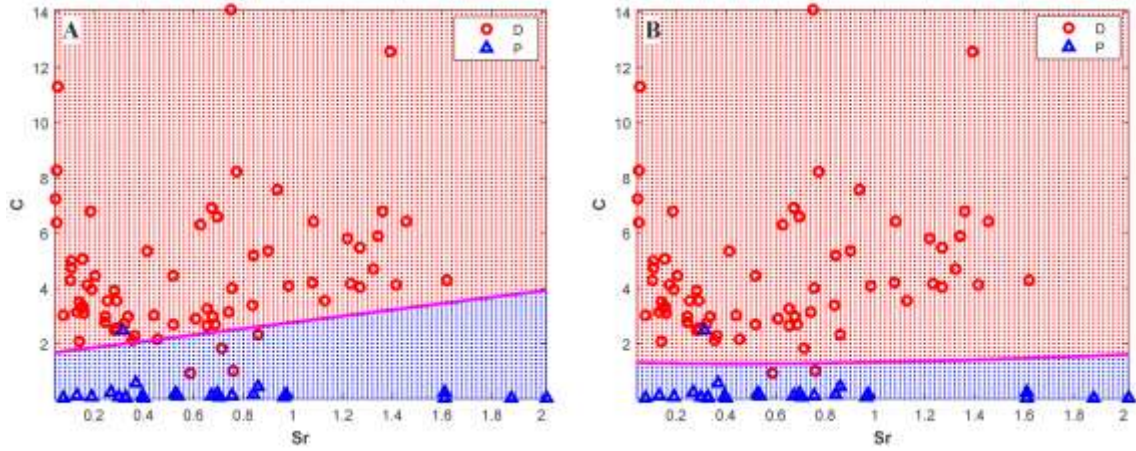


Şekil 3. (A) Genlik oranı yöntemi LAF sonuçları, (B) Genlik oranı yöntemi KAF sonuçları.

$$F_{LAF} = 31.7124 + (-8.3404) * \log A_s + (4.0508) * A_s/A_p \quad (7)$$

$$F_{KAF} = (143.2941) + [\log A_s \quad A_s/A_p] * \begin{bmatrix} -56.1535 \\ -6.9694 \end{bmatrix} + \Sigma \left\{ ([\log A_s \quad A_s/A_p] * \begin{bmatrix} 5.1489 & 0.4909 \\ 0.4909 & 9.2625 \end{bmatrix}) * [\log A_s \quad A_s/A_p] \right\} \quad (8)$$

Karmaşıklık yöntemi için LAF ve KAF kullanıldığında da ise 24 adet patlatma kaydı ayırt edilmiştir. Fakat bu yöntem için sırasıyla 66 ve 68 tane deprem LAF ve KAF ile ayrımlaştırılırken, yine sırasıyla 5 ve 3 adet olay sınıflandırılmamıştır (Şekil 4A, 4B). Karmaşıklık yöntemi için elde edilen LAF Denklem 9'da ve KAF Denklem 10'da ifade edilmiştir. Tüm sonuçlar Tablo 1'de sayısal olarak verilmiştir.



Şekil 4. (A) Karmaşıklık yöntemi LAF sonuçları, (B) Karmaşıklık yöntemi KAF sonuçları.

$$F_{LAF} = -1.657 + (-1.1549) * \log A_s + (1.0139) * A_s/A_p \quad (9)$$

$$F_{KAF} = (-2.5424) + [\log A_s \quad A_s/A_p] * \begin{bmatrix} -0.288 \\ -0.7954 \end{bmatrix} + \Sigma \left\{ ([\log A_s \quad A_s/A_p] * \begin{bmatrix} -0.9352 & 0.4444 \\ 0.4444 & 2.0587 \end{bmatrix}) * [\log A_s \quad A_s/A_p] \right\} \quad (10)$$

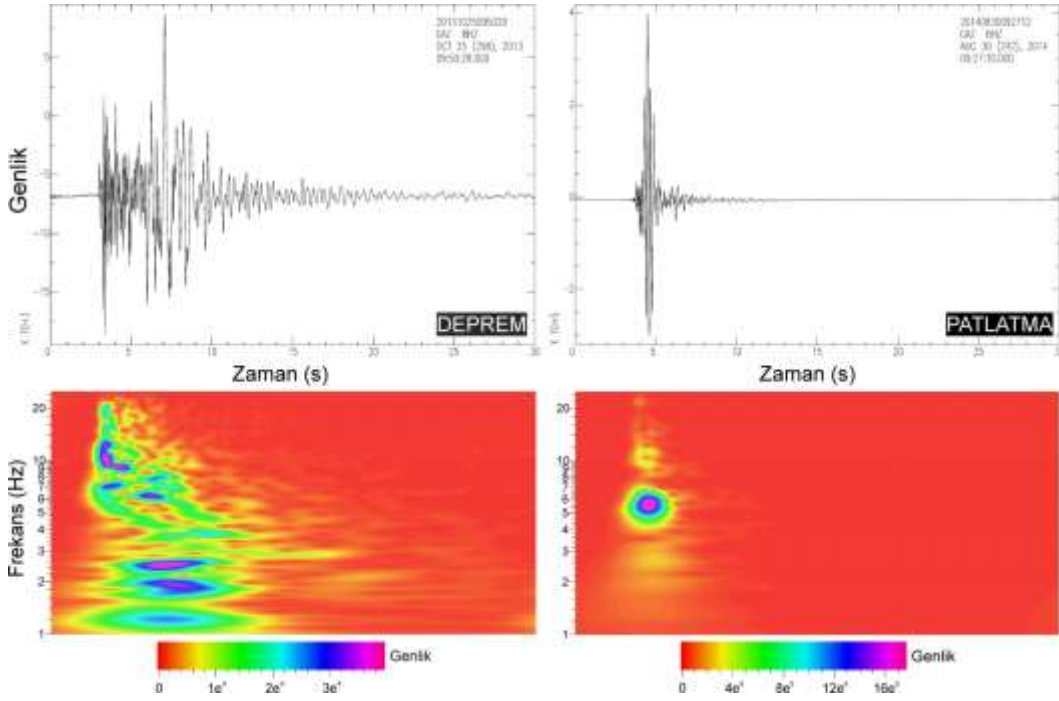
Bu iki yöntem arasında en başarılı çalışan yöntem, genlik oran yöntemi olarak gözükmektedir. Ayrıca istatistiksel yaklaşımlar da kendi içerisinde değerlendirildiğinde KAF sonuçlarının LAF'a göre daha başarılı olduğu tespit edilmiştir. Bu veri setine göre yapılan iki analiz ve istatistiksel yaklaşımlar arasında en uygun olarak genlik oranı yöntemine göre yapılan Karesele Ayrımlaştırma Fonksiyonu'dur. Bu sınıflandırma denklemi ilk yapılan gözleme göre sadece tek bir olayı ayrımlaştırmayarak diğerlerine göre daha sağlıklı sonuçlar vermiştir (%98.94) (Tablo 1).

SDD analizi ile deprem ve patlatmaların frekans içeriklerinden dolayı ayrımlaştırma daha belirgin bir şekilde yapılabilmektedir (Şekil 5). SDD yöntemi kullanıldığında olayların tamamının birbirinden ayırt edildiği gözlemlenmiştir (%100) (Tablo 1). Depremlerin ve patlatmaların 06:00-17:00

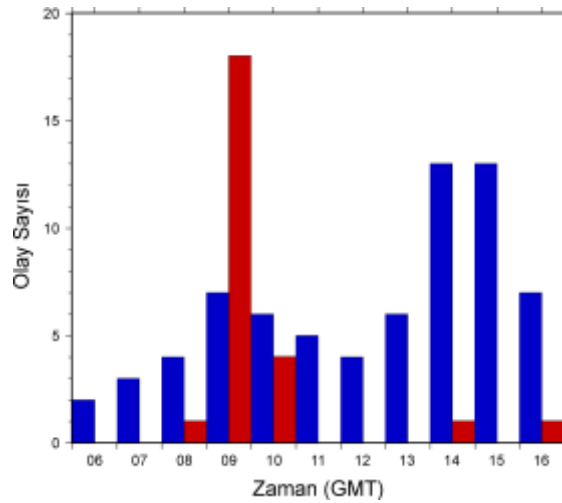
(GMT) saat aralığındaki dağılımı Şekil 6'daki histogramda verilmiştir. Buna göre patlatmaların büyük çoğunluğunun 09:00-10:00 (GMT) saatlerinde gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. SDD ile kaynak tipi tespit edilen olayların dağılımı da Şekil 7'de gösterilmektedir.

Tablo 1. 95 adet olayın ayırım yöntemlerine ve istatistiksel yaklaşımlara göre sınıflandırma sonuçları.

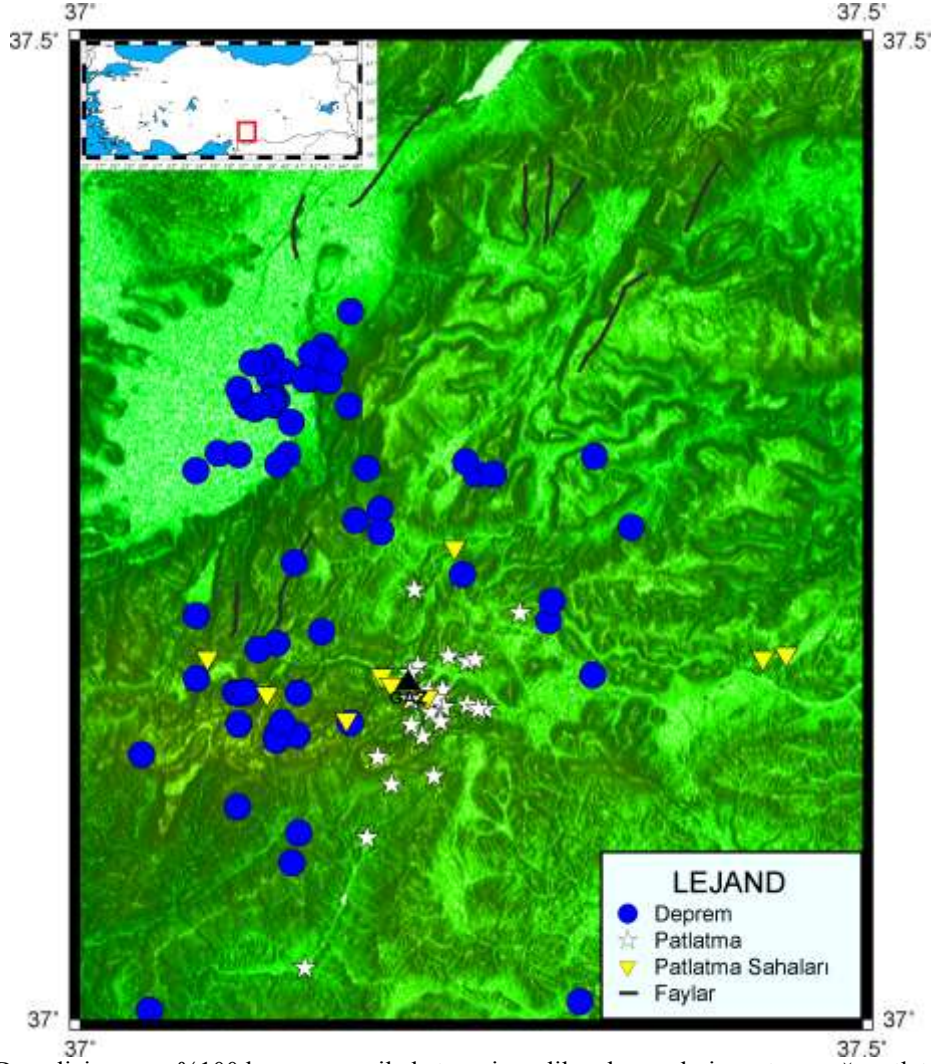
Yöntem	İstatistiksel Yaklaşım	Deprem	Patlatma	Sınıflandırılmayan Olay	Başarı Oranı (%)
Genlik Oranı	LAF	69	24	2	97.89
	KAF	70	24	1	98.94
Karmaşıklık	LAF	66	24	5	94.74
	KAF	68	24	3	96.84
SDD	-	70	25	0	100



Şekil 5. Sol tarafta 25.10.2013 tarihli 09:50:29 (GMT) saatli bir deprem kaydının GAZ istasyonunun düşey bileşen sismogramı ve ona ait SDD analizi uygulanmış skalogramı. Sağ tarafta 30.08.2014 tarihli 09:27:12 (GMT) saatli bir patlatma kaydının GAZ istasyonunun düşey bileşen sismogramı ve ona ait SDD analizi uygulanmış skalogramı.



Şekil 6. SDD analizi sonuçlarına göre sınıflandırılan depremler (mavi bar) ve patlatmaların (kırmızı bar) GMT zamanı içerisindeki dağılımları.



Şekil 7. SDD analizine göre %100 başarı oranı ile kategorize edilen depremlerin ve taş ocağı patlatmalarının dış merkez dağılımlarını gösterir harita. Faylar, [25]'e dayanılarak çizdirilmiştir.

6. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada Gaziantep-Kahramanmaraş bölgesinde bulunan GAZ sismik istasyonunun verileri kullanarak doğal-yapay kaynaklı sarsıntılarının ayırma analizi yapılmıştır. Ocak 2013 ile Nisan 2016 yılları arasında meydana gelmiş $M_L < 3.0$ olan 95 adet veri analiz edilmiştir. 06:00 ile 17:00 (GMT) saatleri arasında, sadece karada oluşan sarsıntılarının verileri analiz edilmiştir. Genlik oranı ve karmaşıklık yöntemleri için Lineer ve Karesel Ayırma Fonksiyonları kullanılarak sınıflandırma işlemi yapılmıştır. Genlik oranı yöntemi için LAF kullanılarak 69 adet deprem ayırt edilirken KAF kullanılarak 70 tane deprem sınıflandırılmıştır. Karmaşıklık analizinde ise iki istatistiksel yaklaşım sonucunda 24 adet patlatma kaydı ayırılmıştır. İki yöntem arasında en iyi sonucun genlik oranı yönteminde kullanılan Karesel Ayırma Fonksiyonu'nun sağladığı %98.94 başarı oranı ile gözlemlenmiştir. Ayrıca tüm verilere SDD analizi de yapılmış ve 70 adet deprem ile 25 adet patlatma kayıtlarının ayırımı %100 başarı ile gerçekleşmiştir. SDD yöntemi ile bulunan sonuçlar ilk değerlendirme ile de kıyaslandığında tam bir uyum içerisinde olduğu gözlemlenmiştir. Böylece SDD'nin diğer iki yöntemle göre daha başarılı ayırma yaptığı tespit edilmiştir. Bu gibi kaynak tipi ayırma çalışmalarında sağlıklı sonuçlar elde edebilmek için yöntem sayısının artırılması ve birçok yöntemin bir arada kullanılması önerilmektedir. Bölge için mevcut sismik katalogların yeniden gözden geçirilmesi ile birlikte doğal-yapay sarsıntı ayırma çalışmaları gelecekte yapılacak bilimsel çalışmaların hata paylarının azalmasına önemli katkılar sağlayacaktır.

Kaynaklar

- [1] Su F., Aki K., Biswas N.N. 1991. Discriminating quarry blasts from earthquakes using coda waves. *Bull Seism Soc Am.*, 81: 162-178.
- [2] Aki K. 1995. Discriminating underground explosions from earthquakes using seismic coda waves. University of Southern California Los Angeles Center for Earth Sciences.
- [3] Kim W.Y., Aharonian V., Lerner-Lam A.L., Richards P.G. 1997. Discrimination of earthquakes and explosions in southern Russia using regional high-frequency three-component data from the IRIS/JSP Caucasus network. *Bull Seism Soc Am.*, 87: 569-588.
- [4] Gitterman Y., Pinsky V., Shapira A. (1998) Spectral classification methods in monitoring small local events by the Israel seismic network. *J Seismol.*, 2: 237-256.
- [1] Ataeva G., Gitterman Y., Shapira A. 2017. The ratio between corner frequencies of source spectra of P-and S-waves—a new discriminant between earthquakes and quarry blasts. *J Seismol.*, 21: 209-220.
- [5] Yıldırım E., Gülbağ A., Horasan G., Doğan E. 2011. Discrimination of quarry blasts and earthquakes in the vicinity of Istanbul using soft computing techniques. *Comput Geosci.*, 37: 1209-1217.
- [6] Yavuz E., Sertçelik F., Livaoğlu H., Woith H., Lühr B-G. 2018. Discrimination of quarry blasts from tectonic events in the Armutlu Peninsula, Turkey. *J Seismol.*, 23: 59-76.
- [7] Baumgardt D.R., Young G.B. 1990. Regional seismic waveform discriminants and case-based event identification using regional arrays. *Bull Seism Soc Am.*, 80: 1874-1892.
- [8] Wüster J. 1993. Discrimination of chemical explosions and earthquakes in central Europe—a case study. *Bull Seism Soc Am.*, 83: 1184-1212.
- [9] Gitterman Y., Shapira A. 1993. Spectral discrimination of underwater explosions. *Isr J Earth Sci.*, 42: 37-44.
- [11] Arai N., Yosida Y. 2004. Discrimination by short-period seismograms. International Institute of Seismology and Earthquake Engineering, Building Research Institute (IISEE). Lecture Note, Global Course, Tsukuba, Japan, p. 10.
- [12] Roueff A., Chanussot J., Mars J.I., Nguyen M.Q. 2004. Unsupervised separation of seismic waves using the watershed algorithm on time scale images. *Geophysical Prospecting*, 52 (4): 287-300.
- [13] Horasan G., Güney A.B., Küsmezer A., Bekler F., Ögütçü Z., Musaoğlu N. 2009. Contamination of seismicity catalogs by quarry blasts: An example from Istanbul and its vicinity, northwestern Turkey. *J Asian Earth Sci.*, 34: 90-99.
- [14] Sertçelik F., Başer O. 2010. Güney Ege Bölgesi'nde yapay ve doğal kaynaklı titreşimlerin ayırt edilmesi. *Yerbilimleri*, 31: 233-245.
- [15] Kekovalı K., Kalafat D., Deniz P. 2012. Spectral discrimination between mining blasts and natural earthquakes: Application to the vicinity of Tunçbilek mining area, Western Turkey. *Int J Phys Sci.*, 7: 5339-5352.
- [16] Yılmaz Ş., Bayrak Y., Çınar H. 2013. Discrimination of earthquakes and quarry blasts in the eastern Black Sea region of Turkey. *J Seismol.*, 17: 721-734.
- [17] Kuyuk H.S., Yıldırım E., Dogan E., Horasan G. 2014. Clustering seismic activities using linear and nonlinear discriminant analysis. *J Earth Sci.*, 25: 140-145.
- [18] Sertçelik F., Irmak T.S., Livaoğlu H., Yavuz E., Sertçelik İ., Kurtuluş C. 2016. Spectral analysis of recent Ankara (Turkey) terrorist attacks. 5th Annual International Conference on Geological and Earth Sciences, Full Proceedings, 1: 41-47.
- [19] Budakoğlu E., Horasan G. 2018. Classification of seismic events using linear discriminant function (LDF) in the Sakarya region, Turkey. *Acta Geophysica*, 66 (5): 895-906.
- [20] Livaoğlu H., Yavuz E., Sertçelik F., Irmak T.S., Sertçelik İ., Kurtuluş C. 2018. Seismic characterization of the blast occurred in Istanbul (Turkey) by the end of 2016. *Disaster Science and Engineering*, 4 (1): 46-53.
- [21] Yavuz E., Livaoğlu H., Irmak T.S., Sertçelik F. 2018. Mersin Akkuyu Nükleer Güç Santrali Civarındaki Sismik Olayların Sınıflandırılması. Türkiye Ulusal Jeodezi ve Jeofizik Birliği Bilimsel Kongresi, 30 Mayıs-2 Haziran 2018, İzmir, Türkiye. 438-441.
- [22] McClusky S., Reilinger R., Mahmoud S., Sari D.B., Tealeb A. 2003. GPS constraints on Africa (Nubia) and Arabia plate motions. *Geophys J Int.*, 155: 126-138.

- [23] Reilinger R., McClusky S., Vernant P., Lawrence S., Ergintav S., Cakmak R., Ozener H., Kadirov F., Guliev I., Stepanyan R., Nadariya M., Hahubia G., Mahmoud S., Sakr K., ArRajehi A., Paradissis D., Al-Aydrus A., Prilepin M., Guseva T., Evren E., Dmitrotsa A., Filikov S.V., Gomez F., Al-Ghazzi R., Karam G. 2006. GPS constraints on continental deformation in the Africa-Arabia- Eurasia continental collision zone and implications for the dynamics of plate interactions *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 111: 9983-9999.
- [24] Akbaş B., Akdeniz N., Aksay A., Altun İ., Balcı V., Bilginer E., Bilgiç T., Duru M., Ercan T., Gedik İ., Günay Y., Güven İ.H., Hakyemez H.Y., Konak N., Papak İ., Pehlivan Ş., Sevin M., Şenel M., Tarhan N., Turhan N., Türkecan A., Ulu Ü., Uğuz M.F., Yurtsever A. 2011. Türkiye Jeoloji Haritası Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Yayını. Ankara, Türkiye.
- [25] Emre Ö., Duman T.Y., Özalp S., Elmacı H., Olgun Ş., Şaroğlu F. 2013. 1/1.125.000 Ölçekli Türkiye Diri Fay Haritası, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Özel Yayınlar Serisi, Ankara, Türkiye.
- [26] Başokur A.T. 2007. Spektral analiz ve sayısal süzgeçler. TMMOB Jeofizik Mühendisleri Odası Eğitim Yayınları.
- [27] Sertçelik F., Irmak T.S., Livaoglu H., Yavuz E., Sertçelik İ., Kurtuluş C. 2017. Seismological Analysis of May 12, 2016 Diyarbakir (SE Turkey) Blast, International Conference on Innovative Trends in Engineering, Technology, Computer and Applied Sciences (ITETCAS), Full Proceedings, 2 (7).
- [28] Krzanowski W.J. 1988. Principles of multivariate analysis: a user's perspective. Clarendon.
- [29] Seber G.A.F. 1984. Multivariate Observations. Hoboken, John Wiley & Sons, Inc.
- [30] MATLAB Release 2015b. The Mathworks, Inc, Natick, Massachusetts, United States.

Araştırma Makalesi / Research Article

Böbrek-ilhamlı Algoritma ile Ayarlanan PID Kontrolör Kullanarak DC Motor Hız Kontrolü

Baran HEKİMOĞLU*

*Batman Üniversitesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, 72100, Batman, Türkiye
(ORCID: 0000-0002-1839-025X)*

Öz

DC motor hız kontrol sistemlerinin birçok endüstriyel uygulamasında, çoğunlukla oransal-integral-türevsel (PID) kontrolörler kullanılmaktadır. Bu çalışmada, DC motor hız kontrolünün en uygun PID kontrolör parametreleri, yani oransal (K_p), integral (K_i) ve türev (K_d) kazançları, etkin ve hızlı bir ayar yöntemi olan böbrek-ilhamlı algoritma (Kidney-inspired Algorithm - KA) ile belirlenmektedir. Kontrol sisteminin tasarımında, kontrolör parametrelerinin KA tarafından optimize edilebilmesi için zaman bölgesi tabanlı bir performans ölçütü kullanılmıştır. Bu amaç fonksiyonu ile önerilen yaklaşımın performansını değerlendirmek için son yıllarda yayımlanmış gri kurt optimizasyon (Grey Wolf Optimization - GWO) algoritması, istilacı ot optimizasyon (Invasive Weed Optimization - IWO) algoritması ve stokastik fraktal arama (Stochastic Fractal Search - SFS) algoritması gibi diğer modern sezgisel-üstü optimizasyon algoritmalarına dayalı yaklaşımlarla karşılaştırmalar yapılmıştır. Simülasyon sonuçlarından, DC motorun hız kontrolü için tasarlanan KA tabanlı PID (KA-PID) kontrolörün kapalı çevrim sisteminin aşım, yerleşme zamanı ve yükselme zamanı gibi sistem karakteristiklerini en az iterasyonla önemli ölçüde iyileştirdiği görülmüştür. KA-PID kontrolör yaklaşımının gürbüzlük analizi de, DC motor parametrelerindeki değişikliklerle gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: DC Motor, PID Kontrolör, Böbrek-ilhamlı Algoritma, Parametre Ayarlaması.

Speed Control of DC Motor Using PID Controller Tuned via Kidney-inspired Algorithm

Abstract

In many industrial applications of DC motor speed control systems, mostly proportional-integral-differential (PID) controllers are used. In this study, the optimal PID controller parameters that is proportional (K_p), integral (K_i) and differential (K_d) gains of DC motor speed control are determined by an effective and fast adjustment method, the kidney-inspired algorithm (KA). In the design of the control system, a time domain-based performance criterion was used to optimize the controller parameters by KA. In order to evaluate the performance of the proposed approach with this objective function, comparisons were made with approaches based on some modern meta-heuristic optimization algorithms published in recent years such as grey wolf optimization (GWO), invasive weed optimization (IWO), and stochastic fractal search (SFS) algorithms. From the simulation results it has been shown that the KA-based PID (KA-PID) controller, which is designed for the speed control of the DC motor, has significantly improved the closed loop system characteristics such as overshoot, settling time, and rise time with minimal number of iterations. The robustness analysis of KA-PID controller approach has also been carried out with variations in the parameters of DC motor.

Keywords: DC Motor, PID Controller, Kidney-inspired Algorithm, Parameter Tuning.

1. Giriş

Son zamanlarda DC motorlar, hareket kontrolünde ya robotik gibi doğrudan tahrik uygulamalarında ya da proses otomasyonu ve bilgisayar çevresel birimleri uygulamalarında aktüatör olarak

*Sorumlu yazar: baran.hekimoglu@batman.edu.tr
Geliş Tarihi: 13.12.2018, Kabul Tarihi: 17.05.2019

kullanılmaktadır. DC motorların bu uygulamalarda kullanılması, basit kontrol edilebilir özelliklerinden ve ürettikleri momentin sürekli olmasından dolayıdır. Bu nedenle, DC motorların hız kontrolü üzerine yapılan çalışmalar önemlidir. Tüm endüstriyel ve robotik süreçlerde, doğası gereği doğrusal olmayan özelliklere sahip birçok sistem vardır. Bu özellikler bilinmemekle birlikte zamanla değişkendir. Basitliği, etkinliği ve sağlamlığı nedeniyle, oransal-integral-türevsel (PID) kontrolörler, endüstriyel ve robotik proseslerde en yaygın kullanılan kontrolörlerdir. Proses parametrelerindeki değişiklikler ve bozucu etkiler sistemi kararsız hale getirir [1].

Son yıllarda, tesislerdeki proseslerin karmaşıklığındaki artış nedeniyle, kararlılık ve iyi geçici rejim cevabı elde etmek için bir PID kontrolörün parametrelerinin ayarlanmasında bazı zorluklar ortaya çıkmaktadır. Öncelikle, her tür endüstride PID parametrelerinin ayarlama işlemi manuel olarak gerçekleştirilir ve bu tür manuel ayarlamalar zaman alıcı bir süreçtir. Ziegler-Nichols ayarlama yöntemi yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir, ancak bu yöntem, kontrol edilen sisteme ait modelin önceden bilinmesini gerektirir. Otomatik ayarlama prosedürleri sistemi kararlı hale getirmek için önemlidir. Literatüre göre, manuel ayarlama, Ziegler-Nichols, kazanç-faz marjı ve Cohen-Coon yöntemleri gibi klasik PID kontrolör ayarlama yöntemleri, optimum performansa ulaşmak için karmaşık yüksek mertebeden süreçleri ayarlayamaz [2].

Geçen son yirmi yılda, optimizasyon için sezgisel ve sezgisel-üstü teknikler, araştırmacılar arasında oldukça popüler hale gelmiştir. Bu tekniklerin çoğu, fiziksel olayların yanı sıra, kuşların ve diğer hayvanların davranışlarından da ilham almaktadır. Bu algoritmaların geleneksel tekniklere kıyasla ana avantajları, basitlik, esneklik, rastgele arama yapabilme ve yerel optimadan kaçınılabilmektedir [3, 4]. Bazı popüler sezgisel ve sezgisel-üstü teknikler, genetik algoritma (GA) [5], yapay arı kolonisi (Artificial Bee Colony - ABC) algoritması [6], Jaya optimizasyon algoritması (JOA) [7], istilacı ot optimizasyon (Invasive Weed Optimization - IWO) algoritması [8], stokastik fraktal arama (Stochastic Fractal Search - SFS) algoritması [9], parçacık sürüsü optimizasyonu (Particle Swarm Optimization - PSO) algoritması [8] ve gri kurt optimizasyonu (Grey Wolf Optimization - GWO) algoritmasıdır [10] ki literatürde bu algoritmaların DC motor hız kontrolü için PID kontrolör parametrelerini ayarlama kullanıldıklarına dair çalışmalar zaten mevcuttur. Öte yandan, DC motor hız kontrol sistemi için en uygun çözümü bulabilen kesin bir algoritma yoktur. Bu nedenle, bir DC motor hız kontrol sistemindeki PID kontrolörün optimal parametrelerini tanımlamak için yeni bir sezgisel-üstü optimizasyon algoritmasının çalışılması araştırmacılar için gözlemlenebilir bir problemdir.

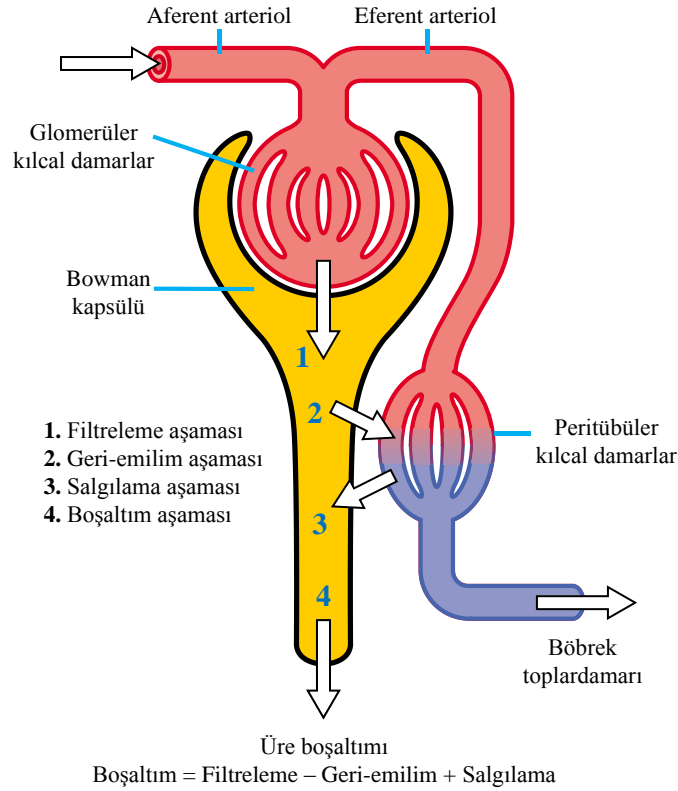
İlk olarak 2017 yılında Jaddi ve arkadaşları tarafından önerilen böbrek-ilhamlı algoritma (Kidney-inspired Algorithm - KA), böbreklerin üriner sisteminin fizyolojik yapısındaki dört çalışma fonksiyonunu (filtreleme, geri-emilim, salgılama ve boşaltım) taklit eder [11,12]. Yapılan ön çalışmalar, KA tekniğinin optimizasyon yeteneğinin GA, PSO ve diğer optimizasyon algoritmalarına nazaran daha etkin ve verimli olduğunu göstermiştir [11]. Bu algoritmanın en göze çarpan belirgin özelliği keşif (küresel arama) safhası ve sömürü (yerel arama) safhası arasındaki uyumlu dengedir. Bu özelliği sayesinde iyi bir yakınsama performansı gösterir [11]. Yeni bir algoritma olmasından ötürü, birkaç mühendislik uygulaması [13-17] haricinde birçok araştırma alanına henüz uygulaması yapılmamıştır. Bu makalenin amacı ve literatüre katkısı aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Bir DC motor hız kontrol sistemindeki PID kontrolör parametrelerinin en iyi ayarı için güçlü bir küresel optimizasyon algoritması olan KA tekniğinin ilk kez kullanımı önerilmiştir.
- DC motorun hız kontrolü için önerilen KA tabanlı PID (KA-PID) kontrolörünün performansını ve işe yararlığını ölçmek için literatürdeki diğer çalışmalarda önerilmiş olan GWO-PID [10], IWO-PID [8] ve SFS-PID [9] kontrolörleriyle karşılaştırmalar yapılarak hem geçici rejim cevabı analizi ve hem de gürbüzlük analizi yapılmıştır.

Bu çalışmanın bundan sonraki bölümleri aşağıdaki gibi organize edilmiştir: 2. bölümde böbrek-ilhamlı algoritmanın tanıtımı, 3. bölümde DC motor modelinin çıkarımı, 4. bölümde önerilen KA tekniğinin kapalı çevrim PID kontrollü DC motor sistemine uygulanması, 5. bölümde yapılan analizler için elde edilen simülasyon sonuçları ve tartışma ve son olarak 6. bölümde sonuç verilmiştir.

2. Böbrek-ilhamlı Algoritma

Böbrekler, insan biyolojik yapısının üriner sistemlerinde, aşırı su ve atıkların idrar yoluyla giderilmesi ve kandaki iyon miktarlarının ayarlanması yoluyla kanın filtrelenmesi gibi hayati fonksiyonları olan çok önemli organlardır. Bu nedenle, kan kimyasından, sıvı dengesinden ve dolayısıyla insan vücudunun genel sağlık durumundan sorumludurlar. Böbrek süreci, dört adımla özetlenebilen tekrarlanan bir süreçtir: filtreleme, geri-emilim, salgılama ve boşaltım. Filtreleme, çözünen maddelerin, hem Bowman kapsülünün basıncı hem de kan basıncı altında tüplere aktarıldığı glomerüler kılcal damarlarda başlar. Ardından, çözünen maddeler içindeki yararlı maddeleri tüplerden kan dolaşımına geri döndürmek için geri-emilim uygulanır. Çözünen maddelerin renal tüplere doğru hareketi ise salgılamadır. En son süreç ise idrardaki fazla maddelerin (su, atık ve iyonlar) atıldığı boşaltımdır. Şekil 1’de böbreğin temel fizyolojik mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 1. Böbreğin temel fizyolojik mekanizması [13]

İnsan vücudundaki böbreklerin yukarıda belirtilen işlevlerini temel alan ve onları simüle eden böbrek-ilhamlı algoritma (KA) ilk olarak Jaddi vd. (2017) tarafından önerilmiştir [11,12]. KA'nın başlangıç aşamasında, diğer popülasyon tabanlı algoritmalarda olduğu gibi olası çözünenlerin keyfi bir popülasyonu üretilerek bunlara ait amaç fonksiyonları hesaplanır. Her bir çözünen, biyolojik böbrek sistemindeki su parçacıkları ve plazmada çözünmüş maddeler olarak kabul edilebilir. Her iterasyonda, şimdiye kadar elde edilen en iyi çözüneneye doğru hareket edilecek şekilde tüm çözünenlerin her biri için yeni bir çözünen yaratılır. Bu algoritmada bir çözünenin hareketi aşağıdaki gibi formüle edilir [11]:

$$S_{i+1} = S_i + rand(S_{best} - S_i) \quad (1)$$

Burada S popülasyondaki bir çözüneni, S_i i .nci iterasyondaki bir çözüneni, $rand$ sıfır ile verilen bir sayı arasında rasgele seçilen bir sayıyı ve S_{best} önceki iterasyonlarda bulunan şimdiye kadar elde edilmiş en iyi çözüneni temsil etmektedir. Filtreleme operatörünü uygulayarak, daha yüksek kalitede olan popülasyondaki çözünenler filtrelenmiş kana (FB) aktarılırken geriye kalan çözünenler atığa (W) taşınır. Bu amaçla, KA'da her iterasyonda hesaplanan ve güncellenen bir filtreleme oranı kullanılır.

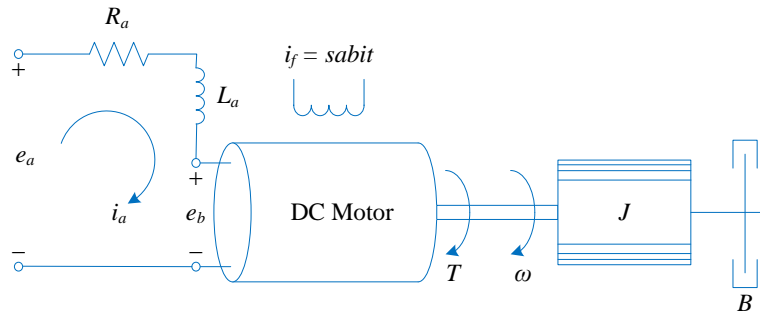
Filtreleme oranı (fr) biyolojik böbrek sistemindeki glomerüler filtreleme hızına benzerdir ve aşağıdaki gibi hesaplanır [11]:

$$fr = \alpha \sum_i^p f(x_i) / p \quad (2)$$

Burada α (0,1] aralığında sabit bir sayıdır, $f(x_i)$ i . iterasyonda x çözüneninin amaç fonksiyonudur, p popülasyon büyüklüğüdür. Bir çözünenin, FB veya W üyesi olarak kabul edilip edilmeyeceğini belirlemek için izlenecek kural şudur: eğer çözünenin kalitesi fr 'den büyükse, çözünen FB 'nin bir üyesi olarak kabul edilir, aksi takdirde, W 'nin bir üyesi olarak kabul edilir. Eğer W 'ye bir çözünen konursa, geri emilim operatörü çözüneni, kendisini geliştirip FB 'nin bir parçası haline gelebilmesi için bir şans daha verir. Bu ancak, Eşitlik (1)'deki hareket operatörünün tekrar uygulanmasından sonra çözünenin filtreleme oranını karşılamasıyla gerçekleşebilir. Bu, biyolojik böbrek sisteminde, yararlı parçacıkların kan dolaşımına geri emilimine benzer. Eğer bu şans değerlendirilemezse, çözünen W 'den dışarı atılır ve bunun yerine W 'ye başka bir rastgele çözünen eklenir. Ayrıca, filtreleme işleminden sonra, FB 'ye yerleştirilen bir çözünen FB 'deki en kötü çözünenen daha iyi ise, o zaman en kötü çözünen FB 'den salgılanır (çıkarılır). Ancak, eğer bu çözünen FB 'deki en kötü çözünenen daha iyi değilse, o zaman çözünenin kendisi salgılanır. Bu, biyolojik böbrek sisteminde kan dolaşımındaki zararlı parçacıkların salgılanmasına benzer. Bundan sonra, şimdiye kadar elde edilen en iyi çözüneni güncellemek için FB 'deki çözünenler sıralanır. Son olarak, yeni bir popülasyon oluşturmak için FB ve W birleştirilir ve filtreleme oranı güncellenir. Bu süreçler, sonlandırma kriterine ulaşılan kadar tekrarlanır. Rastgele çözünenlerin eklenmesi, biyolojik böbrek sisteminde glomerüler kılcal damarlara su ve çözünen maddelerin sürekli olarak eklenmesi olarak düşünülebilir.

3. DC Motor Modeli

DC motorlar harici ve kendinden uyarımlı türler olarak sınıflandırılır. Bu makalede, armatür geriliminin kontrolü üzerinden hız kontrolü için harici uyarımlı bir DC motor düşünülmüştür. DC motor hız kontrol sisteminin eşdeğer devresi Şekil 2'de gösterilmiştir [18].



Şekil 2. DC motor eşdeğer devresi

Bu şekildeki R_a armatür direncini, L_a armatür endüktansını, i_a armatür akımını, i_f alan akımını, e_a uygulanan armatür gerilimini, e_b ters elektromotor kuvvetini, T motor momentini, ω motor mili açılmal hızını, J motorun eylemsizlik momentini, K_b elektromotor kuvveti sabitini, K motor momenti sabitini ve B motor sürtünme sabitini temsil etmektedir.

Sabit bir akı için endüklenen gerilim e_b açılmal hız $\omega = d\theta/dt$ ile doğru orantılıdır.

$$e_b = K_b \frac{d\theta}{dt} = K_b \omega \quad (3)$$

Armatür-kontrollü bir DC servo motorun hızı, armatür gerilimi e_a ile kontrol edilir. Armatür devresi için diferansiyel denklem aşağıdaki gibidir.

$$e_a = L_a \frac{di_a}{dt} + R_a i_a + e_b \quad (4)$$

Armatür akımı, eylemsizlik momenti ile sürtünmeye karşılık gelen momenti üretir, yani,

$$T = J \frac{d\omega}{dt} + B\omega = K i_a \quad (5)$$

Tüm başlangıç koşullarının sıfır olduğu kabul edilerek (3)-(5) eşitliklerinin Laplace dönüşümleri alınır, aşağıdaki eşitlikler elde edilir:

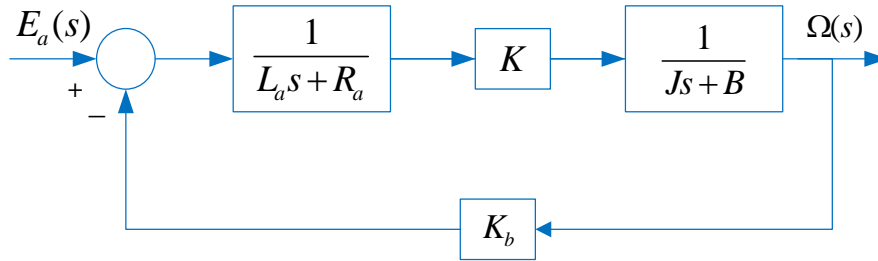
$$E_b(s) = K_b \Omega(s) \quad (6)$$

$$E_a(s) = (L_a s + R_a) I_a(s) + E_b(s) \quad (7)$$

$$T(s) = (J s + B) \Omega(s) = K I_a(s) \quad (8)$$

Şekil 3, bir DC motor sistemine ait blok şemayı göstermektedir. DC motor hızının giriş gerilimine göre transfer fonksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$G(s) = \frac{\Omega(s)}{E_a(s)} = \frac{K}{(L_a s + R_a)(J s + B) + K_b K} \quad (9)$$



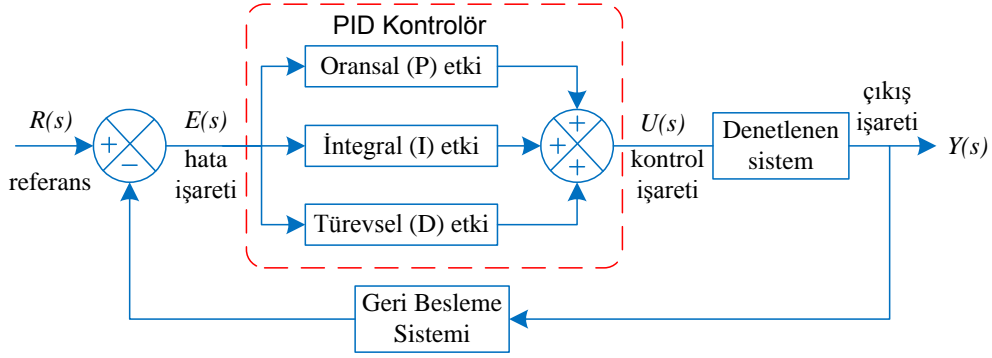
Şekil 3. DC motor eşdeğer devresi

4. KA Tekniğinin DC Motor Sistemine Uygulanması

PID kontrolörler, basitliklerinden ve kolay uygulanabilmelerinden dolayı endüstriyel kontrol sistemlerinde en yaygın kullanılan kontrolör türüdür. Aşımı azaltarak ve yerleşme süresini kısaltarak denetlenen sistemin geçici rejim cevabını iyileştirir. Ayrıca, integral alma yoluyla kalıcı hal hatalarını yok etme özelliğine sahiptir. PID kontrolör için transfer fonksiyonu şu şekilde ifade edilmiştir [19]:

$$G_{PID}(s) = K_p + \frac{K_i}{s} + K_d s \quad (10)$$

Yukarıdaki eşitlikte K_p , K_i ve K_d sırasıyla oransal, integral ve türevsel kazançlar olarak tanımlanır. PID kontrolör kullanılarak denetlenen sisteme ilişkin blok şema Şekil 4'te gösterilmiştir [20]. PID kontrolörlerin manuel olarak ayarlanması iyi performans sağlamaz, zaman alır ve zordur. Bu makalede, PID kazançlarının ayarlanma süreci KA algoritması üzerinden gerçekleştirilmiştir.

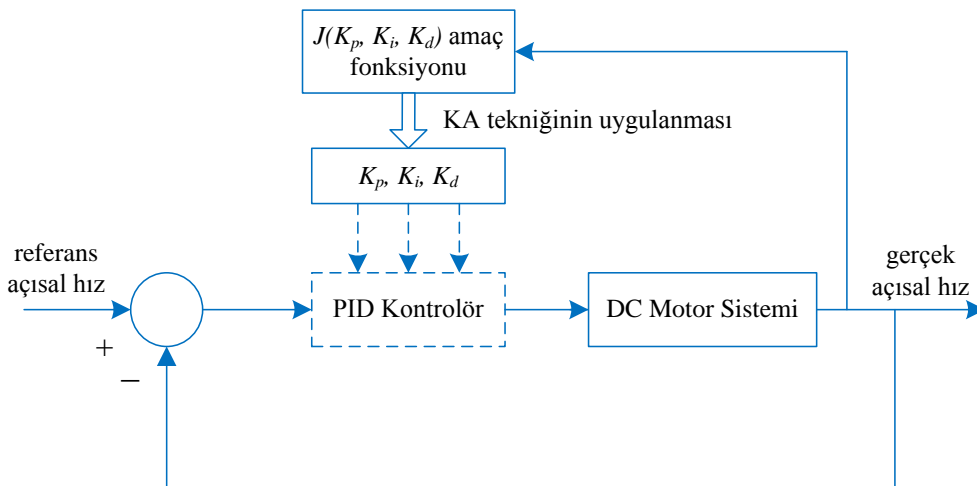


Şekil 4. PID kontrolör ile denetlenen sistem [20]

Kontrolörleri analiz etmek ve tasarlamak için literatürde farklı performans ölçütleri bulunmaktadır. En bilinenleri, mutlak hatanın integrali (*IAE*), zaman-ağırlıklı mutlak hatanın integrali (*ITAE*), karesel hatanın integrali (*ISE*) ve zaman-ağırlıklı karesel hatanın integralidir (*ITSE*). Tüm bu performans ölçütlerinin kendilerine göre avantaj ve dezavantajları vardır. Örneğin *IAE* ve *ISE* kullanarak küçük aşımalar elde edilebilir fakat yerleşme zamanından feragat edilmiş olur. *ITSE* ve *ITAE* gibi zaman ağırlıklı ölçütler ise daha fazla hesap süresi gerektiren daha karmaşık bir hesaplama süreci ile bu sorunu çözebilir ancak bu ölçütlerin hiçbiri gerekli olan kararlılık sınırını garanti edemez. Bu makalede, Eşitlik (11)'de verilen ve zaman cevabı kalite ölçütlerini içeren bir zaman bölgesi performans ölçütü düşünülmüştür [21].

$$J(K_p, K_i, K_d) = (1 - e^{-\beta})(M_p + E_{ss}) + e^{-\beta}(t_s - t_r) \quad (11)$$

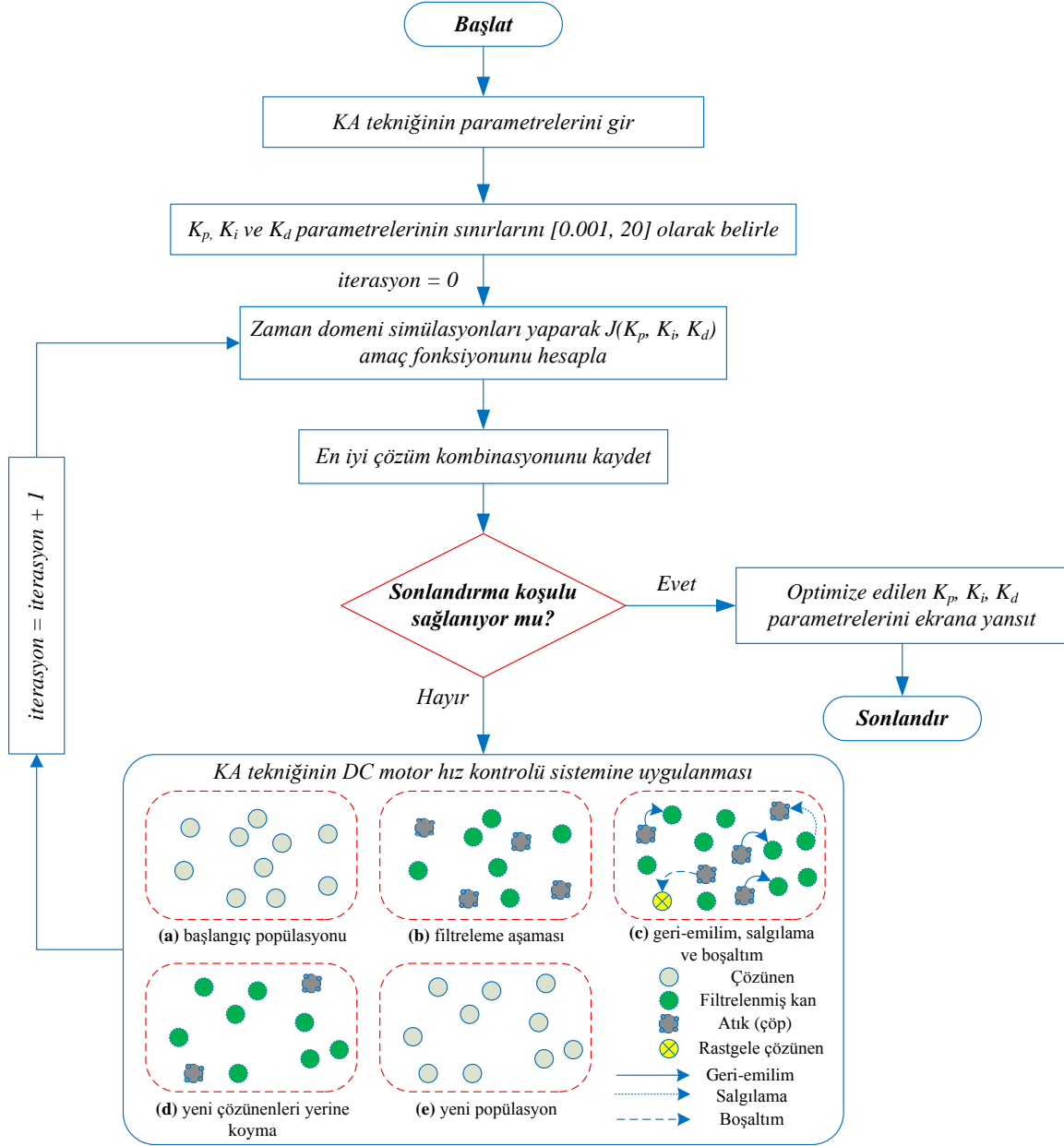
Burada, β [0,5, 1,5] aralığında bir ağırlık çarpanıdır ve bu makalede 1,0 olarak seçilmiştir [22]. Bu çalışmada, DC motor sistemi için PID kontrolörün optimal parametrelerini KA algoritması aracılığıyla belirleyen bir kendiliğinden ayarlama yöntemi önerilmiştir. Önerilen algoritmanın verimliliğini doğrulamak için kendiliğinden ayarlanan PID kontrolör tabanlı DC motor hız kontrol sistemi Şekil 5'te gösterilmiştir. Önerilen KA algoritmasına dayalı parametre ayarlama yönteminin detaylı akış şeması ise Şekil 6'da gösterilmiştir. KA algoritmasının simülasyonu için kullanılan parametreler Tablo 1'de verilmiştir. Tüm analizler, simülasyonlar ve KA algoritmasına ilişkin kodlamalar, Intel® i7 2,50 GHz işlemci ve 16 GB RAM özelliğine sahip kişisel bir bilgisayar üzerinden MATLAB/Simulink yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. Önerilen PID kontrolör tabanlı DC motor hız kontrol sistemi

Tablo 1. KA tekniği için kullanılan parametreler

Parametre	Değeri
Çözünen sayısı (sürü büyüklüğü)	50
Maksimum iterasyon sayısı	30
Alt sınırlar	[0.001 0.001 0.001]
Üst sınırlar	[20 20 20]

**Şekil 6.** DC motor hız kontrolünde kullanılan KA tekniğinin akış şeması

5. Simülasyon Sonuçları ve Tartışma

Mevcut simülasyonda kullanılan DC motorun parametreleri Tablo 2’de verilmiştir [8-10]. Bu parametreler ile bulunan DC motorun açık çevrim transfer fonksiyonu aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

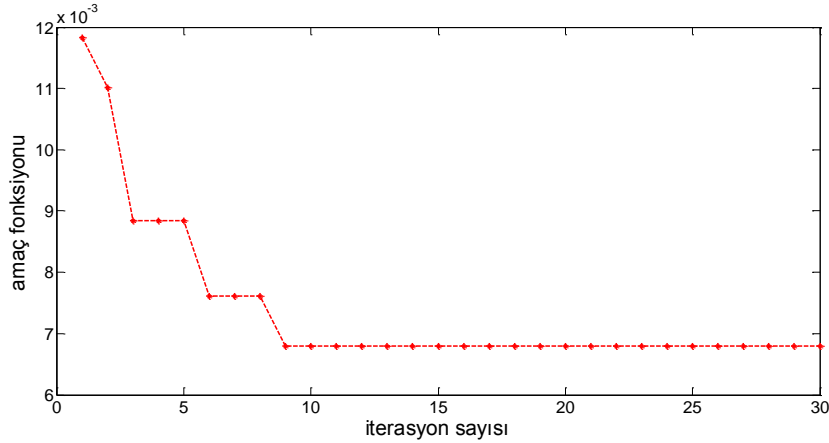
$$G(s) = \frac{0.015}{0.00108s^2 + 0.0061s + 0.00163} \quad (12)$$

Tablo 2. DC motor parametreleri

Parametre	Değeri
R_a	0.4 Ω
L_a	2.7 H
J	0.0004 kg.m ²
B	0.0022 N.m.s/rad
K	0.015 N.m/A
K_b	0.05 V.s

Tablo 1 ve Tablo 2'deki verileri kullanmak suretiyle DC motorun hız kontrolü için KA algoritması çalıştırıldığında optimizasyon süreci sonunda elde edilen PID kontrolör parametrelerinin optimal değerleri Tablo 3'deki gibi elde edilmiştir. Amaç fonksiyonun yakınsaması ve KA tarafından elde edilen amaç fonksiyonu değeri Şekil 7'de gösterilmektedir. Şekilden görüleceği gibi, KA algoritması hızlı bir şekilde 9. iterasyonda yakınsama göstermektedir. KA-PID tabanlı DC motorun kapalı çevrim transfer fonksiyonu Eşitlik (13)'te verilmiştir.

$$T_{KA-PID} = \frac{0.05588s^2 + 0.2681s + 0.09728}{0.00108s^3 + 0.06198s^2 + 0.2697s + 0.09728} \quad (13)$$

**Şekil 7.** KA-PID için amaç fonksiyonunun yakınsaması ve elde edilen amaç fonksiyonu değeri

Ayrıca önerilen KA-PID kontrolörün üstünlüğünü ve etkinliğini göstermek amacıyla literatürde aynı DC motor sistem parametrelerini kullanan GWO-PID [10], IWO-PID [8] ve SFS-PID [9] kontrolörler ile geçici rejim cevabı üzerinden performans karşılaştırması yapılmıştır.

GWO algoritması, Mirjalili ve arkadaşları tarafından gri kurtların doğadaki yaşama ve avlanma davranışlarından ilham alınarak geliştirilmiştir [23]. Liderlik hiyerarşisini simüle etmek için alfa, beta, delta ve omega gibi dört gri kurt türünü kullanır. GWO algoritması, diğer sürü zekâsına sahip tekniklerden daha üstün arama ve sömürme özelliklerine sahip olduğunu gösteren standart test fonksiyonları ile test edilmiştir. Ayrıca, GWO çeşitli mühendislik optimizasyon problemlerini çözmek için başarıyla uygulanmıştır.

IWO algoritması, 2006 yılında Mehrabian ve Lucas tarafından, tarımdaki yaygın bir fenomen olan istilacı yabancı otların kolonileşmesinden esinlenilerek önerilmiştir. Algoritma, basit bir yapıya, daha az parametreye, güçlü sağlamlığa, anlaşılması ve programlanması kolay özelliklere sahiptir [24].

SFS optimizasyon algoritması ise bir büyüme sürecini taklit etmek için Salimi tarafından geliştirilmiştir [25]. İşlemdeki parçacıklar, arama alanı içinde büyümesini arttırmaya çalışır. Bu sezgisel-üstü algoritma, kısa hesaplama süresi ile ümit verici sonuçlar göstermiştir. Bu algoritmanın en büyük avantajı, daha az parametre ayarı ile arama işlemine başlamasıdır.

Yukarıda kısaca tanıtımı yapılan bu algoritmalara dayalı kontrolörlere ilişkin PID kontrolör parametreleri ise Tablo 3'te listelenmiştir. GWO, IWO ve SFS için PID kontrollü ve birim geri-beslemeli DC motorun kapalı çevrim transfer fonksiyonları aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir.

$$T_{GWO-PID} = \frac{0.01394s^2 + 0.1035s + 0.008439}{0.00108s^3 + 0.02004s^2 + 0.1051s + 0.008439} \quad (14)$$

$$T_{IWO-PID} = \frac{0.0007215s^2 + 0.02367s + 0.006558}{0.00108s^3 + 0.006822s^2 + 0.0253s + 0.006558} \quad (15)$$

$$T_{SFS-PID} = \frac{0.003592s^2 + 0.02447s + 0.004197}{0.00108s^3 + 0.009693s^2 + 0.0261s + 0.004197} \quad (16)$$

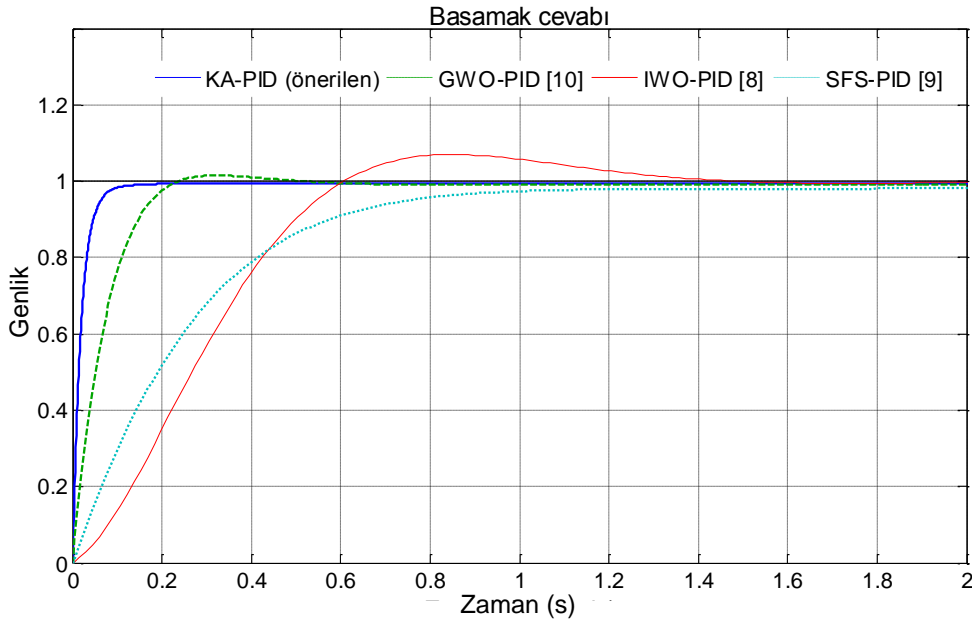
Tablo 4'te önerilen KA-PID yaklaşımının GWO-PID [10], IWO-PID [8] ve SFS-PID [9] ile geçici rejim cevabı ölçütleri açısından karşılaştırmalı analizi gösterilmiştir. En iyi değerler (en az olanlar) kalın yazı tipi ile vurgulanmıştır. (13)-(16) Eşitlikleri için basamak cevaplarının karşılaştırılması Şekil 8'de gösterilmiştir. Geçici rejim cevabı analiz sonuçlarını yansıtan Tablo 4 ve Şekil 8'den de anlaşılacağı üzere, önerilen KA-PID kontrolör, yüzdelik aşım (% M_p), ± 5 'lik tolerans bandı için yerleşme zamanı (t_s), yükselme zamanı (t_r) ve $J(K_p, K_i, K_d)$ amaç fonksiyonu değerleri bakımından diğer algoritmalarla ayarlanan kontrolörlere göre daha üstündür ve mükemmel bir performansa sahiptir.

Tablo 3. KA, GWO, IWO ve SFS ile elde edilen PID kontrolör parametreleri

Algoritma-Kontrolör	K_p	K_i	K_d
KA-PID (önerilen)	17.8728	6.4852	3.7256
GWO-PID [10]	6.8984	0.5626	0.9293
IWO-PID [8]	1.5782	0.4372	0.0481
SFS-PID [9]	1.6315	0.2798	0.2395

Tablo 4. Geçici rejim cevabı ölçütlerinin karşılaştırılması

Algoritma-Kontrolör	Aşım (%)	Yerleşme zamanı (± 5)	Yükselme zamanı (0.1→0.9)	$J(K_p, K_i, K_d)$ amaç fonksiyonu
KA-PID (önerilen)	Aşım yok	0.0629	0.0445	0.0068
GWO-PID [10]	1.5062	0.1769	0.1388	0.0236
IWO-PID [8]	6.9759	1.0500	0.4189	0.2763
SFS-PID [9]	Aşım yok	0.7517	0.5436	0.0766

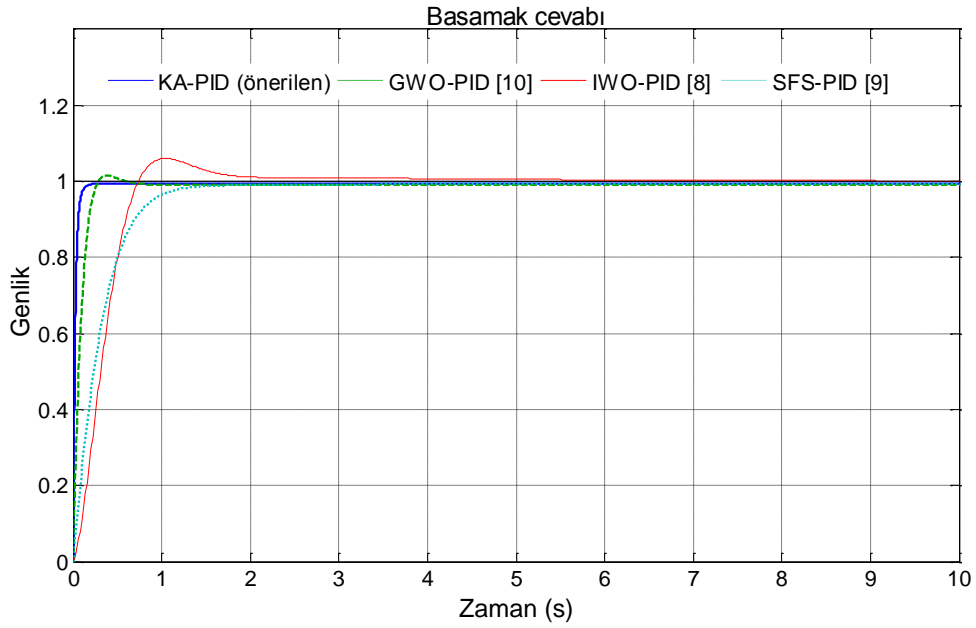


Şekil 8. DC motor hızlarının karşılaştırılması

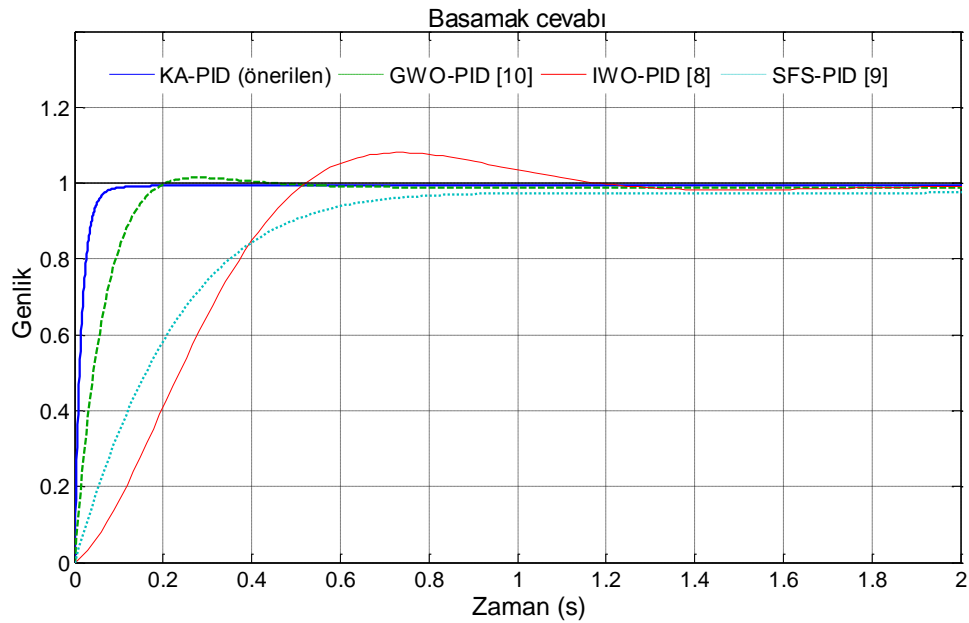
Son olarak önerilen yaklaşımın etkinliğini ve üstünlüğünü vurgulamak amacıyla Tablo 5’te verilen DC motorun elektriksel direnç (R_a) ve K parametresindeki değişimlere göre gürbzlük analizi yapılmıştır. GWO-PID [10], IWO-PID [8], SFS-PID [9] ve önerilen KA-PID kontrolörlerinin geçici rejim cevap parametreleri açısından karşılaştırmalı analizi Tablo 6’da verilmiştir. Ayrıca her iki senaryo için karşılaştırmalı hız cevapları ise Şekil 9 ve Şekil 10’da gösterilmiştir. Tablo ve şekillerdeki sonuçlardan görüleceği üzere önerilen KA-PID kontrolör DC motor parametrelerinin değişiminden etkilenmemiştir ve karşılaştırma için seçilen GWO-PID, IWO-PID ve SFS-PID kontrolörlere kıyasla en iyi geçici rejim cevap performansı göstermiştir.

Tablo 5. DC motor çalışma noktaları

Senaryo No	R_a	K
1	0.3	0.012
2	0.5	0.018



Şekil 9. Senaryo 1 için DC motor hızlarının karşılaştırılması



Şekil 10. Senaryo 2 için DC motor hızlarının karşılaştırılması

Tablo 6. Farklı çalışma noktaları için geçici rejim cevabı ölçütlerinin karşılaştırılması

Senaryo	Senaryo 1			Senaryo 2		
	Aşım (%)	Yerleşme zamanı ($\pm\%5$)	Yükselme zamanı (0.1→0.9)	Aşım (%)	Yerleşme zamanı ($\pm\%5$)	Yükselme zamanı (0.1→0.9)
KA-PID (önerilen)	Aşım yok	0.0796	0.0561	Aşım yok	0.0520	0.0369
GWO-PID [10]	1.5195	0.2138	0.1683	1.4479	0.1515	0.1185
IWO-PID [8]	6.0408	1.2422	0.5004	8.0488	0.9335	0.3643
SFS-PID [9]	Aşım yok	0.8922	0.6569	Aşım yok	0.6510	0.4649

6. Sonuç

Endüstride, ev aletlerinde ve robot teknolojisinde var olan DC motor uygulamaları için hız kontrolü büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada, DC motor hız kontrolünde yeni bir yaklaşım olarak KA algoritması tabanlı PID kontrolör (KA-PID) kullanımı önerilmiştir. DC motor hız kontrol sistemi için KA algoritması çalıştırılarak PID kontrolörüne ait parametrelerin optimizasyon süreci başlatılmış ve zaman bölgesi tabanlı bir amaç fonksiyonunun değerini en az yapan optimal PID kontrolör parametreleri en az iterasyonla bulunmuştur. Önerilen KA-PID yaklaşımının literatürde mevcut diğer yaklaşımlarla (GWO-PID [10], IWO-PID [8] ve SFS-PID [9]) karşılaştırmalı analizi yürütülmüştür. DC motorun geçici rejim cevabı analiz sonuçları, önerilen KA-PID yaklaşımının diğer güncel yaklaşımlara (GWO-PID [10], IWO-PID [8] ve SFS-PID [9]) kıyasla daha az aşım, yerleşme ve yükselme zamanlarına sahip olduğunu göstermiştir. KA tarafından ayarlandıktan sonra, DC motor parametrelerindeki değişikliklere bağlı olarak PID kontrolörünün performansı üzerinde hiçbir etkisinin olmadığı görülmüştür.

Kaynaklar

- [1] Ahmed H., Rajoriya A. 2017. A Hybrid of Sliding Mode Control and Fuzzy Logic Control Using a Fuzzy Supervisory Switched System for DC Motor Speed Control. Turkish Journal of Electrical Engineering & Computer Sciences, 25 (3): 1993-2004.
- [2] Hekimoğlu B., Ekinçi S. 2018. Grasshopper Optimization Algorithm for Automatic Voltage Regulator System. 5th International Conference on Electrical and Electronic Engineering (ICEEE), pp. 152-156, May 3-5, Istanbul, Turkey.
- [3] Ekinçi S., Demiroren A. 2015. PSO based PSS Design for Transient Stability Enhancement. IU-Journal of Electrical & Electronics Engineering, 15 (1): 1855-1862.
- [4] Ekinçi S., Hekimoğlu B. 2017. Multi-machine Power System Stabilizer Design via HPA Algorithm. Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 32 (4): 1271-1285.
- [5] El-Deen A.T., Mahmoud A.A.H., El-Sawi A.R. 2015. Optimal PID Tuning for DC Motor Speed Controller based on Genetic Algorithm. International Review of Automatic Control, 8 (1): 80-85.
- [6] Mishra A.K., Tiwari V. K., Kumar R. Verma T. 2013. Speed Control of DC Motor Using Artificial Bee Colony Optimization Technique. International Conference on Control, Automation, Robotics and Embedded Systems (CARE), pp. 1-6, Dec 16-18, Jabalpur, India.
- [7] Achanta R.K., Pamula, V.K. 2017. DC Motor Speed Control Using PID controller Tuned by Jaya Optimization Algorithm. IEEE International Conference on Power, Control, Signals and Instrumentation Engineering (ICPCSI), pp. 983-987, Sep 21-22, Chennai, India.
- [8] Khalilpuor M., Razmjoooy N., Hosseini H., Moallem P. 2011. Optimal Control of DC Motor Using Invasive Weed Optimization (IWO) Algorithm, Majlesi Conference on Electrical Engineering, Aug, Majlesi New Town, Isfahan, Iran.
- [9] Khanam I., Parmar G. 2017. Application of SFS Algorithm in Control of DC Motor and Comparative Analysis. 4th IEEE Uttar Pradesh Section International Conference on Electrical, Computer and Electronics (UPCON), pp. 256-261, Oct 26-28, Mathura, India.
- [10] Agarwal J., Parmar G., Gupta R., Sikander A. 2018. Analysis of Grey Wolf Optimizer based Fractional Order PID Controller in Speed Control of DC Motor. Microsystem Technologies, 24 (12): 4997-5006.

- [11] Jaddi N.S., Alvankarian J., Abdullah S. 2017. Kidney-inspired Algorithm for Optimization Problems. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 42: 358-369.
- [12] Jaddi N.S., Abdullah S. 2018. Optimization of Neural Network Using Kidney-inspired Algorithm with Control of Filtration Rate and Chaotic Map for Real-world Rainfall Forecasting. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 67: 246-259.
- [13] Ekinçi S., Hekimoğlu B., Uysal E. 2019. Kidney-inspired Algorithm for Determination of PID Power System Stabilizer Parameters. *Journal of Polytechnic*, 22 (2): 453-460.
- [14] Ekinçi S., Demiroren A., Hekimoğlu B. 2019. Parameter Optimization of Power System Stabilizers via Kidney-inspired Algorithm. *Transactions of the Institute of Measurement and Control*, 41 (5): 1405-1417.
- [15] Liang Y., Niu D., Wang H., Chen H. 2017. Assessment Analysis and Forecasting for Security Early Warning of Energy Consumption Carbon Emissions in Hebei Province, China. *Energies*, 10 (3): 391. <https://doi.org/10.3390/en10030391>.
- [16] Ehteram M., Karami H., Mousavi S.F., Farzin S., Celeste A.B., Shafie A.E. 2018. Reservoir Operation by a New Evolutionary Algorithm: Kidney Algorithm. *Water Resources Management*, 32 (14): 4681-4706.
- [17] Ekinçi S., Hekimoğlu B. 2019. Improved Kidney-inspired Algorithm Approach for Tuning of PID Controller in AVR System. *IEEE Access*, 7: 39935-39947.
- [18] Ogata K. 2004. *System Dynamics*. 4th Ed., Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- [19] Ogata K. 2002. *Modern Control Engineering*. 4th Ed., Prentice Hall Inc., Upper Saddle River, NJ.
- [20] Ekinçi S., Hekimoğlu B., Kaya S. 2018. Tuning of PID Controller for AVR System Using Salp Swarm Algorithm. *International Artificial Intelligence and Data Processing Symposium (IDAP)*, pp. 424-429. Sep 28-30, Malatya, Turkey.
- [21] Gaing Z.L. 2004. A particle Swarm Optimization Approach for Optimum Design of PID Controller in AVR system. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 19 (2): 384-391.
- [22] Hekimoğlu B. 2019. Sine-cosine Algorithm Based Optimization for Automatic Voltage Regulator System. *Transactions of the Institute of Measurement and Control*, 41 (6): 1761-1771.
- [23] Mirjalili S., Mirjalili, S.M., Lewis, A. 2014. Grey wolf optimizer. *Advances in Engineering Software*, 69: 46-61.
- [24] Mehrabian A.R., Lucas, C. 2006. A novel numerical optimization algorithm inspired from weed colonization. *Ecological Informatics*, 1 (4): 355-366.
- [25] Salimi H. 2015. Stochastic fractal search: a powerful metaheuristic algorithm. *Knowledge-Based Systems*, 75: 1-18.

Araştırma Makalesi / Research Article

Büyük Ölçekli Elektrik Kesintilerinin İncelenmesi

Özge TUTTOKMAĞI*, Asım KAYGUSUZ

*İnönü Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği, Malatya
(ORCID: 0000-0002-8488-627X) (ORCID: 0000-0003-2905-1816)*

Öz

Günümüzde modern toplum yapısındaki değişimler ve teknolojideki gelişmelerle birlikte elektrik enerjisi vazgeçilmez bir kavram haline gelmiştir. Elektrik enerjisinin hemen hemen her sektörde yaygın bir şekilde kullanılması beraberinde enerjiye olan talebin her geçen gün sürekli olarak artmasına dolayısıyla da enerji talebinin karşılanmasında mevcut güç sistemleri yetersiz kalmasına neden olmaktadır. Bu durumun üstesinden gelebilmek için güç sistemlerine eklenen yeni üretim ve teknoloji birimleri mevcut sistemleri daha karmaşık hale getirmektedir. Dahası enerji talebindeki artışın durdurulamaz olması sistemin maksimum kararlılık sınırında çalışmasına neden olmaktadır. Yaşanılan bu durumlar ise güç sisteminin bazı zorluklarla karşılaşma olasılığını arttırmaktadır. Güç sistemleri için yaşanabilecek en büyük zorluk ise son yıllarda dünyada çok sık meydana gelen elektrik kesintileridir. İnsan yaşamının hem sosyal hem de ekonomik olarak ciddi şekilde etkilenmesine neden olan kesintilerin, neden-sonuçlarıyla iyi bir şekilde analiz edilmesi, gerekli düzenlemelerin yapılarak yaşanabilecek kesintileri ve etkilerini en aza indirmesini sağlaması açısından son derece önemlidir. Yaptığımız bu çalışmada hem dünyada hem de Türkiye’de meydana gelen elektrik kesintilerinin nedenleri, etki alanları ve alınabilecek önlemler hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca örnek güç sistemi üzerinden kesinti analizleri yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Güç Sistem Analizi, Elektrik Kesintisi, Güç Sistemi Güvenilirliği, Akıllı Şebekeler.

Investigation of Large Scale Power Blackouts

Abstract

Today, with the changes in modern social structure and the developments in technology, electric energy has become an indispensable concept. The widespread use of electricity in almost every sector leads to an ever-increasing demand for energy and thus to the inadequacy of existing power systems to meet energy demand. To overcome this situation, new generation and technology units added to power systems make existing systems more complex. Moreover, the unstoppable increase in energy demand causes the system to operate at the maximum stability limit. These situations increase the likelihood that the power system will encounter some difficulties. The biggest challenge for power systems is the recent power outages in the world. Analysis of the causes and consequences of blackouts is important because it affects human life as both social and economic. With deep analysis can be minimized the blackouts and its effects. Then, for other blackouts can perform the required arrangements. In this research, in addition to the causes of worldwide power blackouts and Turkey's blackouts, influence areas and about the precautions to be taken were informed. In addition, electrical blackout analyzes were carried out via a sample power system.

Keywords: Power System Analysis, Power Blackout, Power System Reliability, Smart Grid.

1. Giriş

Günümüzde kullanılan güç sistemleri, genellikle büyük güçlü merkezi üretimli sistemlerdir. Bu sistemlerde üretimin önemli bir rol oynamasından dolayı elektrik üretim santralleri petrol, kömür ve doğalgaz gibi geleneksel enerji kaynaklarının yoğun olduğu bölgelerde kurulmaktadır. Bu santrallerde

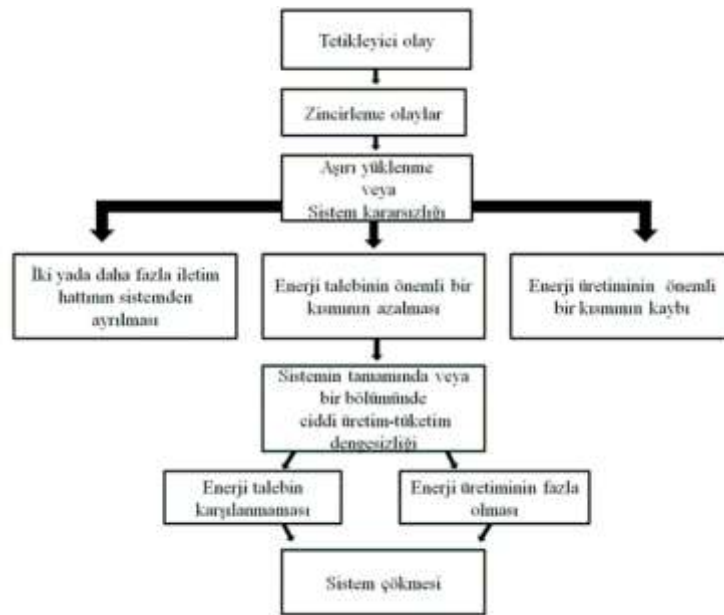
*Sorumlu yazar: ozge4492@gmail.com

Geliş Tarihi: 04.01.2019, Kabul Tarihi: 07.05.2019

üretileen enerji, gerilim düşümleri ve kayıplar dikkate alınarak yüksek gerilim seviyelerinde kısa veya uzun iletim hatları üzerinden tüketim bölgelerine taşınmaktadır.

Dünyadaki artan nüfus ve teknolojiadaki gelişmelerle birlikte enerjiye olan ihtiyaçta sürekli bir artış gözlemlenmektedir. Artan enerji talebinin karşılanması esnasında mevcut sistemler ve üretim yapılarından kaynaklı bazı zorluklarla karşılaşmaktadır. Yaşanılan zorluklara karşı çözüm olarak öne sürülen rüzgâr ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının değışkenlikleri ve aralıklı doğaları nedeniyle yeni zorluklarla karşılaşılması olasıdır [1,2]. Hali hazırda var olan karmaşık yapısının yanı sıra yeni zorlukların da ortaya çıkmasıyla birlikte güç sistemlerinde elektrik kesintilerinin yaşanması kaçınılmazdır. Genel olarak küçük ölçekli kesintiler, enerji arzının İsveç'te 1 dakikadan, İngiltere'de 3 dakikadan, Amerika'da 5 dakikadan fazla olması durumu şeklinde ifade edilmekle birlikte kesin bir tanımı olmayıp ülkeden ülkeye farklılık göstermektedir [3]. Büyük ölçekli elektrik kesintileri ise bir bölgedeki elektrik üretimi, iletimi ve dağıtım sistemlerinin bir kısmının ya da tamamının kısa veya uzun süreli olarak kayba uğraması şeklinde ifade edilmektedir [4].

Güç sistemleri genel olarak küçük ölçekli kesintilerle başa çıkabilecek şekilde tasarlandığı için sistem mühendislerinin asıl odak noktası büyük ölçekli elektrik kesintileridir. Elektrik enerjisinin sürekliliği ve güvenilirliği oldukça önemli olduğundan sistem tasarımları yapılırken oluşabilecek kesinti risklerini en aza indirgeyecek şekilde gerekli önlemler alınmasına rağmen çeşitli nedenlerden dolayı büyük çaplı elektrik kesintilerinin önüne geçilememektedir. Geçmişte olduğu gibi günümüzde de gelişen teknolojiye ve koruma sistemlerine rağmen bu tarz büyük ölçekli kesintiler dünya genelinde de tecrübe edilmektedir. Özellikle 2000'li yılların başlangıcından itibaren elektrik kesintilerinde önceki dönemlere göre daha fazla bir artış gözlemlenmiştir. Bu artışın yaşanmasında güç sistemlerinin artan enerji talebinin karşılanmak istenmesi etkili olmuştur. Mevcut sisteme yeni üretim, iletim ve dağıtım birimlerinin eklenmesi enerji sürekliliği açısından büyük katkı sağlarken güvenilirlik açısından bir bütün olarak hareket etmek zorunda olan enterekonnekte sistemleri daha kolay etkileyebilmektedir. Diğer bir ifadeyle sistemin düşük güçlü ve en az riske sahip noktasında dahi herhangi bir olay veya arıza meydana gelse bile zincirleme bir reaksiyon göstererek büyük ölçekli kesintilere neden olabilir. Şekil 1'de ise bu tarz elektrik kesintilerinin meydana gelme mekanizması verilmiştir. Bu yüzden son dönemlerde artan kesintilerin sosyal hayat, ekonomi ve sistem üzerindeki etkilerini en aza indirmek için yaşanılan elektrik kesintilerinin iyi bir şekilde analiz edilmesi ve en uygun gelecek planlamasının yapılması bakımından büyük önem taşımaktadır.



Şekil 1. Genel elektrik kesintilerinin meydana gelme mekanizması

Çalışma sırasıyla şu bölümlerden oluşmaktadır; ikinci bölümde elektrik kesintilerinin oluşmasında etkili olan olası nedenler açıklanmıştır. Üçüncü bölümde dünyada yaşanan elektrik

kesintileri, etkilenen kişi sayısı, kesinti nedenleri, restorasyon süreci, kesinti öncesi ile sonrasında sosyal yaşam ve ekonomi üzerindeki gözlemlenen etkiler vb. kriterler göz önünde bulundurularak analiz edilmiştir. Dördüncü bölümde Türkiye’de meydana gelen elektrik kesintileri değerlendirilmiştir. Beşinci bölümde dünyada ve Türkiye’de yaşanan kesintilerden hareketle IEEE 39 baralı güç sistemi üzerinden çeşitli senaryolar oluşturularak benzetim çalışması yapılmıştır. Altıncı bölümde elektrik kesinti analizlerine dair gelişmeler ifade edilmiştir. Son bölümde ise kesintilerin önüne geçebilmek veya etkisini en aza indirmek için atılması gereken adımlar hakkında önerilerde bulunulmuştur.

2. Elektrik Kesintilerine Genel Bakış

Güç sistemlerinin sürekli enerji arzının sağlayabilmesi için frekans ve gerilim değerlerini yönetmeliklerde belirtilen aralıkta tutulması gerekir. Bununla birlikte sistemde oluşabilecek küçük bozulmalara karşı kendini yenileyebilmesi beklenir. Aksi takdirde küçük bozulmaları etkisiz hale getirilememesi durumlarında, sistemde beklenmedik büyük kayıplara neden olan elektrik kesintileriyle de karşılaşılabilir.

Büyük ve karmaşık sistemlerde, büyük ölçekli elektrik kesintisi risklerinin kaçınılmaz bir şekilde her zaman var olduğu gözlemlenmiştir. Bu risklere karşı alınabilecek önlemler ve dayanıklı bir güç sistemi tasarımları için tecrübe edilen kesintilerin iyi analiz edilmesi gerekir. İyi bir kesinti analizi yapabilmek için kesinti öncesi şartların, kesintiye sebep olabilecek nedenlerin, arıza sonrası sistemde gerçekleşen olayların, arızanın ne kadar süre devam ettiğinin, sistemin toparlanma aşamalarının ve arızanın sistem-sosyal hayat-ekonomi üzerindeki etkileri bir bütün olarak değerlendirmelidir.

Meydana gelen elektrik kesintilerinin, kesinti öncesi şartları incelendiğinde iki durum göze çarpmaktadır. Bunlardan ilki mevsim normallerinin üstündeki aşırı sıcaklıklar ve bu sıcaklıkların getirisi olarak aşırı yüklü şekilde sistemlerin çalışmasını sürdürmesi durumudur. Diğeri ise planlı ya da planlanmamış üretim, iletim veya kapasitör banklarının çok sayıda servis dışı olması durumudur [5].

Kesinti analizlerinin en önemli kriteri ise kesintiye sebep olacak tetikleyici olayın bilinmesidir. Elektrik kesintilerinin ortaya çıkmasında, mevsim değişiminden teknik arızaya dahası terör saldırılarına kadar birçok faktör etkili olmaktadır. Bu faktörler genel olarak 3 gruba ayrılabiliriz [4, 6, 7]:

- a) ***Dış ortamdan kaynaklı nedenler:*** Elektrik kesintileri genel olarak deprem, kasırga, heyelan, tsunami gibi doğal afetlerden veya şiddetli rüzgâr, yoğun yağmur yağışı, yıldırım düşmesi, kar fırtınası, tropikal fırtınalar, aşırı sıcaklık gibi yoğun hava koşullarından kaynaklanabilir. Bu nedenlere ek olarak göz ardı edilse de ciddiye alınması gereken nedenlerden bir tanesi de bitki örtüsünün elektrik sistemleriyle temasa neden olabilecek yakınlığıdır.
- b) ***Teknik yapıdan kaynaklı nedenler:*** Elektrik kesintilerinin bazıları, şebeke yapısı ile şebeke elemanlarının yetersiz ve eskimiş olmasından olabileceği gibi elemanların yapısından kaynaklı yanlış çalışması sonucunda da oluşmaktadır.
- c) ***Yönetimsel aksaklıklardan kaynaklı nedenler:*** Yaşanılan kesintilerin bazı ise arz-talep dengesizliğine sebep olacak şekilde aşırı üretim yapılması, hatalı yük tahminlerinin yapılması, alt yapı yatırımı ve bakım eksikliği, verimsiz ve dağınık elektrik planlamaları, iletişim ve koordinasyon eksikliği, (N-1) güvenlik kriterinin ihlal edilmesi, çalışanların bilgisiz ve tecrübesiz olmasından meydana gelmektedir.

Dünya genelinden yaşanan elektrik kesintiler incelendiğinde kesintilerin, diğerlerine kıyasla daha çok dış ortamdan kaynaklı nedenlerden dolayı meydana geldiği gözlemlenmektedir. Özellikle yaz (Temmuz-Ağustos) ile kış (Kasım-Şubat) aylarının yaşandığı mevsimsel dönemlerde elektrik kesintilerinin en sık yaşandığı dönemlerdir. Bahsedilen mevsimsel dönemlerdeki aşırı ısınma ve soğuma, enerji talebinin normalin üzerine çıkmasına ve ekipman arızalarının yaşanmasına neden olabilir. Bu noktadan hareketle tetikleyici olayı oluşturan nedenler farklı olmasına karşın zincirleme reaksiyonlar esnasında diğer nedenlerde kesintinin şiddetini arttırabildiği görülmüştür.

Tetikleyici olayın, başlangıç noktasından sistemin önemli bir kısmına ya da tamamına etki etmesi sürecinde sistem bünyesinde;

- Üretim-tüketim dengesizliği,
- Kısa devreye bağlı dinamik kararlılık kaybı,
- Aşırı yüklenmiş hatların açılmasına bağlı açılı kararlılık kaybı,

- İletken sarkmaları nedeniyle meydana gelen arıza sonucu çoklu hat açması,
- Düşük gerilim kaynaklı koruma işlemlerinin çoklu hat açması,
- Gerilim düşmesi veya çoklu hat açılmasından dolayı ani yük eksikliği,
- Gerilim ve frekans kararlılığının sınır noktalarını aşmaları

gibi olaylar meydana gelebilir [8]. İfade edilen olaylardan en az birinin yaşanması halinde sistem üzerinde zincirleme reaksiyon etkisi göstererek felaket olarak nitelendirilebilecek elektrik kesintisine sebep olabilir.

Elektrik kesintileri açısından dikkat çekici bir nokta ise kesintisinin gerçekleştiği bölgedir. Yapılan çalışmalara göre büyük ölçekli kesintilerin, nüfusun ve sanayinin yoğun olduğu Kuzey Amerika kıtasında gerçekleştiği görülmüştür. Bunu Asya ve Avrupa kıtaları takip etmektedir [9]. Kesinti sıklığı bakımından incelediğinde ise Asya kıtasının özellikle güney kısımlarının ilk sırada yer aldığı görülmektedir.

Kuzey Amerika'da yaşanan kesintilerin nerdeyse tamamının oluşumunda kasırga ve rüzgâr fırtınaları etkilidir. Öte yandan Asya ve Avrupa'da oluşan kesintilerde ise Kuzey Amerika'daki gibi net bir ifade söylemekten ziyade faktörler eşit dağılmış denilebilir.

Tablo 1. Elektrik kesinti kronolojisi [7]

Tarih	Elektrik Kesintisi	Etkilenen İnsan Sayısı	Kaybedilen Yük
31 Mart 2015	Türkiye	70.000.000	32.200
30-31 Temmuz 2012	Hindistan	670.000.000	48.000
8 Eylül 2011	Arizona ve Baja Kaliforniya	8.100.000	7.835
4 Şubat 2011	Brezilya	40.000.000	8.884
26 Şubat 2008	Florida	3.000.000	3.650
26 Nisan 2007	Kolombiya	41.160.000	6.644
4 Kasım 2006	UCTE	45.000.000	14.500
24 Eylül 2006	Pakistan	160.000.000	11.160
12 Temmuz 2004	Atina	5.000.000	4.500
28 Eylül 2003	İtalya	57.000.000	24.000
23 Eylül 2003	Danimarka ve İsveç	4.000.000	6.550
28 Ağustos 2003	Londra	410.000	724
14 Ağustos 2003	Kuzey Amerika	50.000.000	61.800
31 Mart 2003	İran	22.000.000	7.063
18 Mart 1978	Tayland	40.000.000	1.336
9 Kasım 1965	ABD	30.000.000	20.000

Elektrik kesintilerinin ciddiyeti açısından en önemli kriterler ise etkilenen insan sayısı, kaybedilen yük ve kesintisi süresidir. Araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalar ve ilgili kurumların sunmuş olduğu raporlar doğrultusunda bahsi geçen üç kriter bağlı olarak yapılan elektrik kesinti kronolojisi Tablo 1'de verilmiştir [6, 7, 10-13]. Bu sınıflandırmaya göre hem etkilenen insan sayısı hem kaybedilen yük hem de kesintisi süresi bakımından bugüne kadar yaşanan dünyadaki en büyük kesinti Hindistan'da olduğu görülmektedir. Bu ülkeyi sırasıyla Bangladeş, Pakistan, Java-Bali, Brezilya, Kuzey Amerika, Türkiye ve İtalya'da yaşanan kesintiler takip etmektedir.

Bugüne kadar modern güç sistemleri üzerinde tecrübe edilen elektrik kesintilerinin farklı nedenler sonucu meydana gelmesine rağmen belirgin olarak etkiledikleri alanın geniş olması, ekonomik kayıpların çok fazla olması ve sosyal hayatın durma noktasına gelmesi bakımından neredeyse benzerlik gösterdiği görülmektedir. Özellikle toplum yapısındaki ve teknolojiadaki gelişmeler beraberinde elektriğe olan bağımlılığı da arttırdığı için herhangi bir elektrik kesintisinde büyük kayıplara neden olabiliyor. Durumun böyle olmasında, sosyal ve ekonomik düzen istikrarının, elektrik enerjisi güvenilirliği ile doğrudan bağlantılı olması etkilidir. Herhangi bir büyük ölçekli kesinti meydana

geldiğinde üretimin durması, üretim ünitelerindeki ürünlerin hasar görmesi, satışların ve hizmetlerin gerçekleştirilememesi, bazı gıda ürünlerin bozularak kullanılamaz hale gelmesi ekonomiyi doğrudan etkilerken vergi gelirlerinin kaybedilmesi, yağmalama olaylarının olması, sigorta oranlarında keskin artışların olması, fazla mesai ödemelerinin olması ise ekonomiyi dolaylı olarak etkilemektedir [14]. Müşteri kesinti maliyetlerini etkileyen faktörlere odaklanan bir araştırmaya göre dolaylı etkilerin ekonomi üzerinde doğrudan olanlara kıyasla çok daha baskın olabileceğini ifade etmiştir [15]. Bunlara ek olarak kesintiler, borsa ile finansal işlem sistemlerinin çalışmasını etkileyebilir ve insanların paniğe kapılması sonucu finansal istikrarsızlığa neden olabilir.

Kesintilerin sosyal düzen üzerindeki etkileri de göz ardı edilmeyecek noktadadır. Sosyal düzeni;

- Trafik sinyalizasyonundaki bozulmadan kaynaklı trafik tıkanıklığı;
- Hızlı tren, metro ve tramvay seferlerinin durması ve yolcuların mahsur kalması,
- Uçakların acil iniş yapması ve yapılması planlanan uçak seferlerinin iptal edilmesi,
- Sabit ile mobil telefon hatlarının ve internetin servis dışı kalması sonucu iletişimde aksamaların yaşanması,
- Kesinti anında madende insanların mahsur kalması veya gerekli yardımın yapılmaması sonucu ölmesi,
- Rafineri veya fabrikalarda kazaların yaşanması,
- Çatışmaların ve kargaşanın baş göstermesi,

gibi durumlar etkilemektedir [6]. Elektrik kesintilerinin yaratacağı en büyük sıkıntılar ise insan hayatını doğrudan etkilediği için hastane ve tıbbi tesislerin çalışmasında yaşanabilecek aksaklıklardır.

3. Dünyada Meydana Gelen Elektrik Kesintileri

Bu bölümde kayıtlara geçen ilk elektrik kesintisinden günümüze kadar meydana gelen büyük elektrik kesintileri, yayınlanan raporlar ve çalışmalar doğrultusunda yukarıda bahsedilen kriterler göz önünde bulundurularak analiz edilmiştir.

Resmi kayıtlara göre bildirilen ilk kitlesel elektrik kesintisi 9 Kasım 1965 tarihinde ABD’de yaşandı. İlk olarak Sir Adam Beck Hidroelektrik santralının Ontario bölgesine bağlanan 5 adet 230 kV’luk iletim hatlarından birine ait olan kesici rölesinin geçici aşırı akım anında açmasını takiben normal şekilde çalışan hatların açılması olayı tetiklemiştir. Bu olayı takiben diğer hatlarında aşırı yüklenmeden dolayı açtığı gözlemlenmiştir. Açma olayları, zincirleme bir reaksiyona dönüşerek 12 dakika içerisinde ABD’deki 30 milyon insanın elektriksiz kalmasına neden olmuştur. Amerika’daki elektrik endüstrisini yaşadığı en büyük tehlike olarak kayda geçen kesinti, bazı bölgelerde 13 saat kadar sürmüştür. 20.000 MW’lık bir yük kesintisi olmuştur. Olay esnasında tren ve uçuş seferleri durmuş, 855 hastane enerjisiz kalmıştır. Toplamda 100 milyon dolarlık ekonomik kayıp olduğu tahmin edilmektedir [16].

18 Mart 1978 tarihinde tek bir jeneratör arızasının başlattığı birbiri ardına gelişen olaylar sonucu Tayland elektrik sistemi çökmüştür. 9 saat süren kesinti boyunca 1.336 MW’lık yük enerjisiz kalması sonucu 40 milyon insan etkilenmiştir [3].

1978 ile 2001 arasında meydana gelen kesintiler diğer kesintilerle kıyaslandığında daha az etkiliye sahiptir. 2 Ocak 2001 tarihine gelindiğinde ise Hindistan’ın Uttar Pradesh kentindeki trafo arızası sonucu başlayan elektrik kesintisi ülke geneline yayılmıştır. Kesinti sonucunda 230 milyon kişiye 16 saat enerji verilememiştir. Ekonomik kaybın 110 milyon dolar olduğu tahmin edilen kesinti sonrasında trafik sinyalizasyonun ve mobil iletişim ciddi sıkıntılar yaşanmıştır [4].

28 Eylül 2003 tarihinde İtalya’da meydana gelen kesintinin oluşumunda aşırı yüklü hatları ısınmasıyla iletkenlerin sarkması etkili olmuştur. Sarkma sonucu iletkenlerden ağaç dalları üzerine atlamalar yaşanmıştır. Bu durum kısa devre arıza zinciri başlatarak UCTE (Elektrik İletim Koordinasyon Birliği) tarafından belirlenen kararlılık sınırlarını aşmasına neden olmuştur. Bu durum ise başta İsviçre olmak üzere Fransa, Avusturya ve Slovenya ile İtalya’nın şebeke bağlantılarını koparmıştır. Aralarında 4 kişinin de öldü yaklaşık olarak 57 milyon insanın etkilendiği elektrik kesintisi süresince 24.000 MW’lık yük kaybedilmiştir. 5 ila 9 saat elektrik verilemeyen sistem 13,5 saat sonra restorasyonunu tamamlamıştır [10, 17].

14-15 Ağustos 2003 tarihinde ABD ve Kanada’da toplam gücün %11’ine denk gelen 61.800MW’lık yükü besleyen sistem çökmüştür. Yaz ayları olması nedeniyle aşırı klima kullanımına bağlı olarak yetersiz reaktif güç kaynaklı gerilim kararsızlığının oluşması ve ağaç dalları kesiminin uygun olmaması olayın temel nedenleridir. ABD’de 16 ila 72 saat, Kanada ise 192 saate kadar enerji temin edilememiştir. 50 milyon insanın etkilendiği kesintinin ABD için maliyeti 10 milyon dolarken Kanada için 1 milyon Kanada dolarıdır [5, 7, 12].

18 Ağustos 2005 tarihinde Java, Bali ve Endonezya’yı kapsayan 8 adet elektrik üretim tesisinin arızalanması sonucu sistem çökmeleri meydana gelmiştir. Teknik arızalardan kaynaklanan arıza sonucu 100 milyon insan 7 saat boyunca enerji verilememiştir [4].

4 Kasım 2006’da Almanya, Fransa İtalya ve İspanya’da aşırı yüklenme ve koordinasyon hataları sonucunda geniş çaplı elektrik kesintisi yaşanmıştır. 45 milyon insanın etkilendiği kesintide 14.500 MW’lık yük beslenememiştir. 2 saatlik kısa kesinti ekonomik zararı 139 milyon dolardır [11].

10-11 Kasım 2009’da Brezilya ve Paraguay’ı kapsayan kesintinin oluşumunda şiddetli yağmur ve rüzgâr nedeniyle meydana gelen kısa devre arızaları etkili olmuştur. Toplamda 87 milyon insanın etkilendiği kesintide güvenlik sorunları yaşanmıştır. Ayrıca sabit telefon hattı da çökmüştür [4].

30-31 Temmuz 2012’de Hindistan’da 670 milyon insanın enerjisiz kalmasına neden olan elektrik kesintisi dünya tarihinin en büyük kesintisi olarak ifade edilmektedir. Kesintiye, yüksek sıcaklık nedeniyle 132, 220 ve 400 kV’luk hatların aşırı yüklenmesi sonucu başlayan hat açmaları ile yüksek frekanstan dolayı jeneratörler servis dışı kalması neden olmuştur. Birkaç elektriksel bölgeye ayrılarak ayakta kalmaya çalışan sistem kısa bir süre sonra çökmüş ve 48.000MW’lık yük kaybedilmiştir. 2 ila 8 saat süren kesintilerde sosyal anlamda büyük bir felaket yaşanmıştır [18].

1 Kasım 2014 tarihinde Bangladeş’te ülke çapında gün boyu etkili olan elektrik kesintisine, bazı jeneratörlerin bakımda olması ve Hindistan’dan enerji (445 MW) ithal edilememesi sonucu mevcut gücün beslenememesinden dolayı güç sistemi çökmüştür. Olay süresince düşük frekansta planlanandan düşük yük atılması durumu daha da kötüleştirmiştir. Kesintiden toplamda 150 milyon insan etkilenmiştir [5].

23 Aralık 2015 tarihinde Ukrayna’da senkronize ve koordineli bir şekilde üç bölgesel dağıtım şirketine siber saldırı düzenlenmiştir. Bu siber saldırı sonucunda elektrik kesintisi meydana gelmiştir. Yaklaşık olarak 225.000 insanın etkilendiği bu olay, dünyada siber saldırı nedeniyle meydana gelen ilk kesinti olarak kayıtlara geçmiştir. Siber saldırılar, geleneksel hatalar ve fiziksel saldırılardan farklıdır. Bu tip saldırılar, güvenlik açıklıklarından faydalanarak güç sistemi bilgi altyapısına ulaşılması ve istenilen müdahalelerin yapılmasına olanak sağlamaktadır [4, 19].

28 Eylül 2016 tarihinde şiddetli fırtına nedeniyle Güney Avustralya sistemi çökmüştür. 1.7 milyon kişinin elektriksiz kaldığı elektrik kesintisinde, bir dizi şebeke hatası meydana gelmesine rağmen sistem kararlı bir şekilde çalışmasını sürdürmüştür. Mevcut hataların temizlenememesinin yansira enerji talebinin %17,6’sı geleneksel kaynaklardan, %50’si rüzgâr ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından kalan kısım ise ara bağlantılardan karşılanmasından dolayı kısa sürede bazı üretim birimleri devre dışı kalarak açılabilir kararsızlığın oluşmasına neden olmuştur. Yaşanan bu kararsızlığın tüm sisteme yansmasıyla gerçekleşen sistem çökmesi, yüksek yenilenebilir enerji entegrasyonu nedeniyle bilinen ilk sistem çökmesi olarak kayıtlara geçmiştir. Kesinti sonucu 1.826 MW yük kaybı ve 367 milyon dolarlık (Avustralya doları) ekonomik kayıp söz konusudur [20].

12 Nisan 2018’de işçilerin bitki örtüsü temizlemesi esnasında bir ağacın Cayey kasabası yakınlarındaki büyük bir elektrik hattına düşmesiyle Porto Riko’daki 870.000 kullanıcı elektriksiz kalmıştır. Bu olaydan bir hafta sonra 18 Nisan’da, 2017 yılında meydana gelen Maria kasırgasının iletim hattındaki hasarını tamir eden bir ekskavatör iki büyük enerji santralini birbirine bağlayan bir hatta çarpmasıyla Porto Riko genelinde güç kesintisi yaşanmıştır [21].

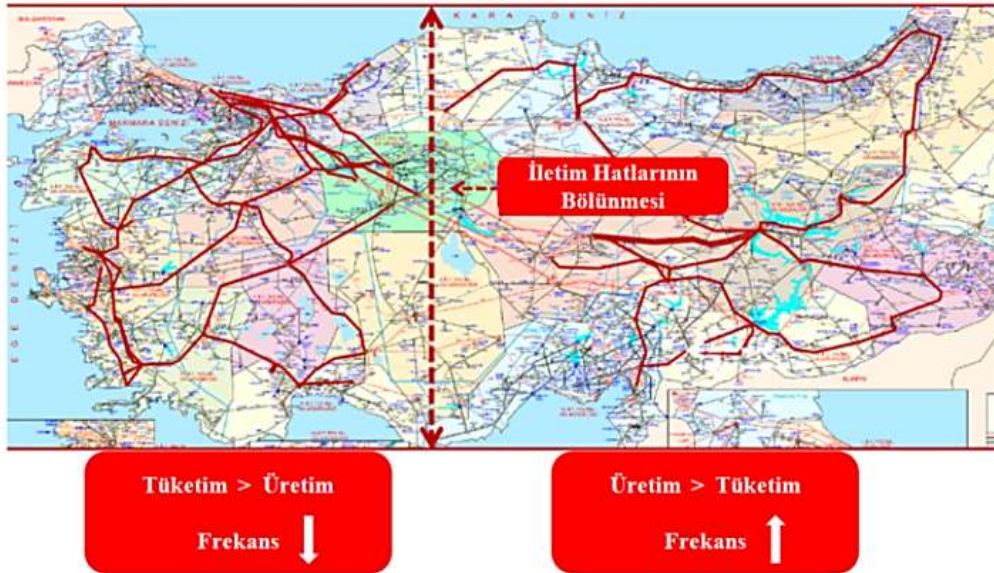
4. Türkiye’de Meydana Gelen Elektrik Kesintileri

17 Ağustos 1999’da Türkiye’de meydana gelen elektrik kesintisi, ülke kayıtlarına geçen ilk büyük ölçekli kesintidir. Bu kesintinin oluşumundaki en büyük etken 17 Ağustos depremidir. Deprem nedeniyle özellikle elektrik iletim hatlarının zarar görmesi sonucu 62 milyon insana enerji verilememiştir. Depremin etkilediği Marmara Bölgesi, gerek üretim-tüketim kapasitesi gerekse Türkiye ekonomisi açısından önemli bir konuma sahip olması bakımından kritiktir. Öte yandan çok fazla üretim

ve maddi kayıp yaşanmasına rağmen 18 Ağustos akşamına kadar bölgesel restorasyonlar sonucu sistem ayağa kaldırılmıştır [22, 23].

14 Ocak 2012’de yaşanan elektrik kesintisi, soğuk hava koşullarını nedeniyle Bursa Doğalgaz Kombine Çevrim Santralindeki teknik bir arıza sonucu oluşmuştur. Özellikle İstanbul, Sakarya, Kocaeli, Tekirdağ, Kırklareli ve Edirne’de etkili olan kesinti süresince 20 milyon insan elektriksiz kalmıştır. Yaklaşık olarak 5 saat süren çalışmalar sonucu güç sistemi sorunsuz bir şekilde çalışmaya başlamıştır [23].

31 Mart 2015 tarihinde Türkiye Elektrik Sistemi’nde, 400 kV iletim hattının aşırı yüklenerek servis dışı kalmasıyla ve ENTSO-E Avrupa Kıtası sisteminden ayrılması sonucu sistem çökmesi yaşanmıştır. Bu durum, Türkiye Elektrik Sistemi’nin bugüne kadar yaşamış olduğu en büyük elektrik kesintisidir. Ayrıca Avrupa’da son on yılda meydana gelen üçüncü büyük kesinti olarak kabul edilmektedir. Kesinti öncesinde 4 adet 400 kV iletim hatları ile tüm seri kapasitör banklarının bakım ve arıza nedeniyle servis dışı durumdaydı. Bunun yanı sıra ülkenin doğusundaki hidroelektrik enerji üretim fazlalığından kaynaklı doğu batı yönlü enerji transferinin hatlarda aşırı yüklenmeye sebep olması güç sistemini zayıflatmıştır. Bu koşullar altında sistem çökmesi, ilk olay olarak kayda geçen Osmanca-Kurşunlu enerji iletim hattının açılabilirlik nedeniyle servis dışı kalmasından sonraki 12 saniyede meydana gelmiştir. Kesinti sırasında düşük frekansta yük atma eyleminin planlandığı gibi olmaması elektrik sistemini, önce doğu ve batı alt sistem olarak ikiye ayrılmıştır. Şekil 2’de doğu alt sisteminde üretim fazlalığına bağlı yüksek frekans, batı alt sisteminde ise talep fazlalığına bağlı düşük frekans görülmektedir. Yaşanılan sistem bölünmesinden çok kısa süre sonra da elektrik sistemi çökmüştür. 70 milyon insan 7-8 saat boyunca elektriksiz kalmıştır [13]. Özellikle İstanbul ve Ankara gibi büyükşehirler, yüksek nüfus ve gelişmiş sanayi yapısı nedeniyle kesintiden daha çok etkilenmiştir. Metro ve tramvay seferleri durmuş, tekstil ve otomotiv sanayisinde büyük sorunlar yaşanmıştır. Gayri Safi Yurtiçi Hâsıla üzerinden yapılan hesaplama göre saatlik 100 milyon dolarlık ekonomik kayıp söz konusudur [3].



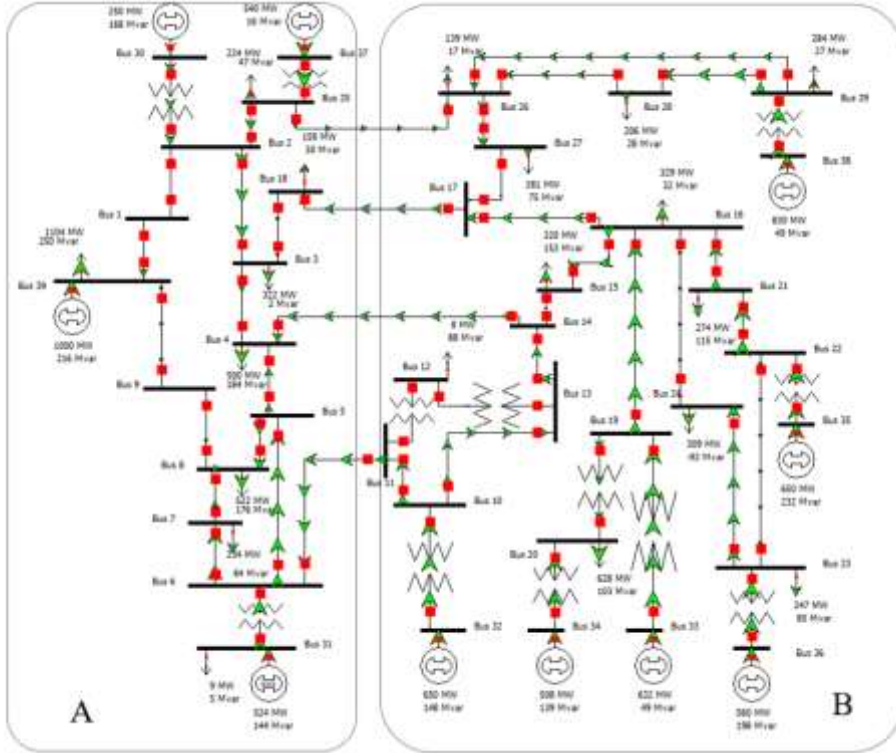
Şekil 2. Türkiye Elektrik Sistemi iletim hatlarının bölünmesi [24]

5. Benzetim Çalışması

Mevcut elektrik alt yapısı, akıllı şebekelere geçiş sürecinde karmaşık iletişim ve kontrol sorunları ile enterkonnekte sistemlerde basamaklı arıza risklerinin artmasına neden olmaktadır. Arıza risklerin artması ise güvenlik açığı ve endişelerini de beraberinde getirmektedir. Öyle ki tek bir arıza ya da

beklenmedik bir durum belirli koşullar altında elektrik şebekesinde bozucu ve öngörülemeyen rahatsızlıkların art arda gelerek sistemin çökmesine neden olabilir.

Yaşanılan tecrübeler gösteriyor ki elektrik şebekesinin kararlılığını arttırmak için kesintiye neden olan arızaların ardındaki mekanizmanın tam olarak anlaşılması giderek önemli bir konu haline gelmektedir. Bu noktadan hareketle bu bölümde basamaklı arızaların neden olduğu sistem çökmesini gözlemleyebilmek amacıyla New England olarak da bilinen ve New England iletim sisteminin 34 kV beslemesini gösteren IEEE 39 baralı güç sistemi kullanılmıştır. Bu sistemin tercih edilmesinde senaryoların kolay oluşturulabilecek şebeke büyüklüğü ve sadeliğine sahip olmasının yanı sıra birçok araştırmada konu olması etkili olmuştur. 10 jeneratör, 46 iletim hattından oluşan 39 baralı güç sisteminin herhangi bir kesinti olmadan önceki güç akışı Şekil 3’de verilmiştir. Bu sistem üzerinde literatürdeki çalışmalar dikkate alınarak kesinti analizi yapabilmek için 3 senaryo oluşturulmuştur. Ayrıca yapılan analizler sırasında herhangi bir güç sistemi dengeleyicisi kullanılmamıştır.



Şekil 3. 39 baralı güç sistemi

2.1. Senaryo: Alt Adalara Ayrılma

Bu senaryoda Türkiye elektrik sistemi çökmesinden hemen önceki doğu ve batı alt sistemine ayırma olayında olduğu gibi 39 baralı güç sistemi de A ve B şeklinde iki alt adaya ayrılmıştır. Bu ayrılmanın olması için (25-26), (17-18), (4-14) ve (6-11) iletim hatlarında art arda açılacak şekilde hat açması arıza tanımlanmıştır. Birer saniye aralıklarla gerçekleşen açmalar esnasında ilk iki hattın açması sistem üzerinde gözle görülebilir bir değişiklik oluşturmasa da taşıdıkları güç yoğunluğu nedeniyle açması planlanan son iki hatta aşırı yüklenme olmuştur. Bu aşırı güç yoğunluğunun oluşmasında B adasında A adasına kıyasla daha fazla üretim biriminin yer alması etkili olmuştur. 4 hattın açma arızası vererek servis dışı olması ve sistemdeki diğer hatların normalden daha fazla yüklenmesine rağmen simülörde “blackout” uyarısı gözlemlenmemiştir. Bu sonucun aksine oluşturulan arızalarda sistem bağımsız çalışabilen adalara ayrılrsa bile bağımsız çalışma yapısına bağlı olarak basamaklı arızalar adalarda da gözlemlenebilir. Tıpkı Türkiye sisteminin doğu ve batı alt adalarına ayrılmasına rağmen kısa sürede bu alt sistemlerde de arızaların gözlemlenmesi gibi. Her iki durumda da sistem çökmesi tehlikesi yüksek olasılığa sahiptir. Bu olasılığı gözlemleyebilmek amacıyla B adasında 38. Baraya bağlı jeneratörü servis

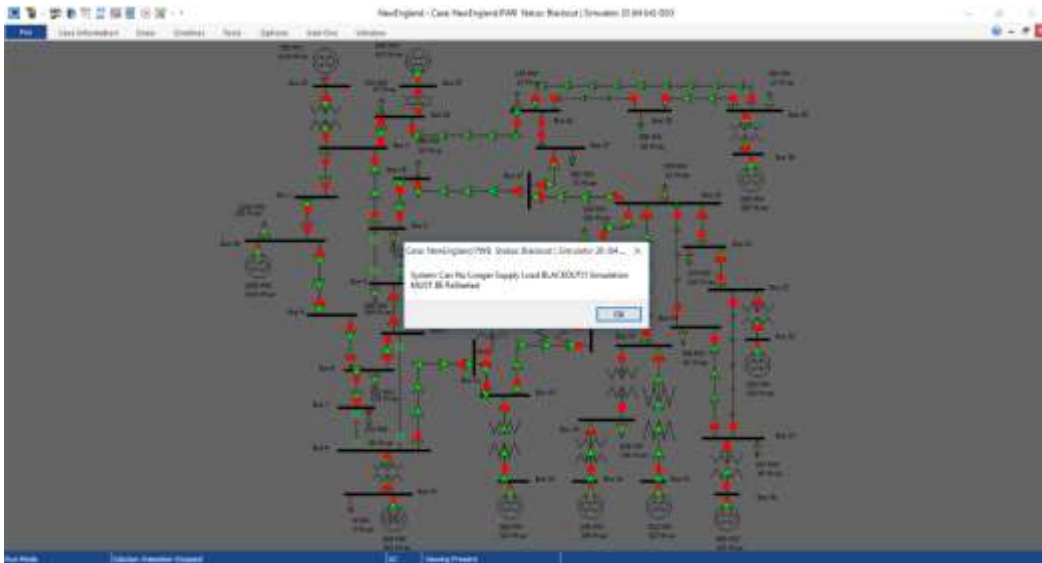
dışı bırakacak bir arıza tanımladığımızda Şekil 4'te gösterildiği gibi simülatörde "blackout" uyarısı vermektedir. Diğer taraftan A adası için de 39. Baraya bağlı jeneratörü servis dışı bırakacak bir arıza tanımladığımızda aynı "blackout" uyarısı gözlemlenecektir. Alt sistemlerin bu uyarıyı vermesinde ait oldukları adaların büyük üretim birimlerinden olması etkili olmuştur.



Şekil 4. İletim ve üretim kaybı durumu

2.2. Senaryo: AŞırı Yüklü Hatları Servis Dışı Kılması

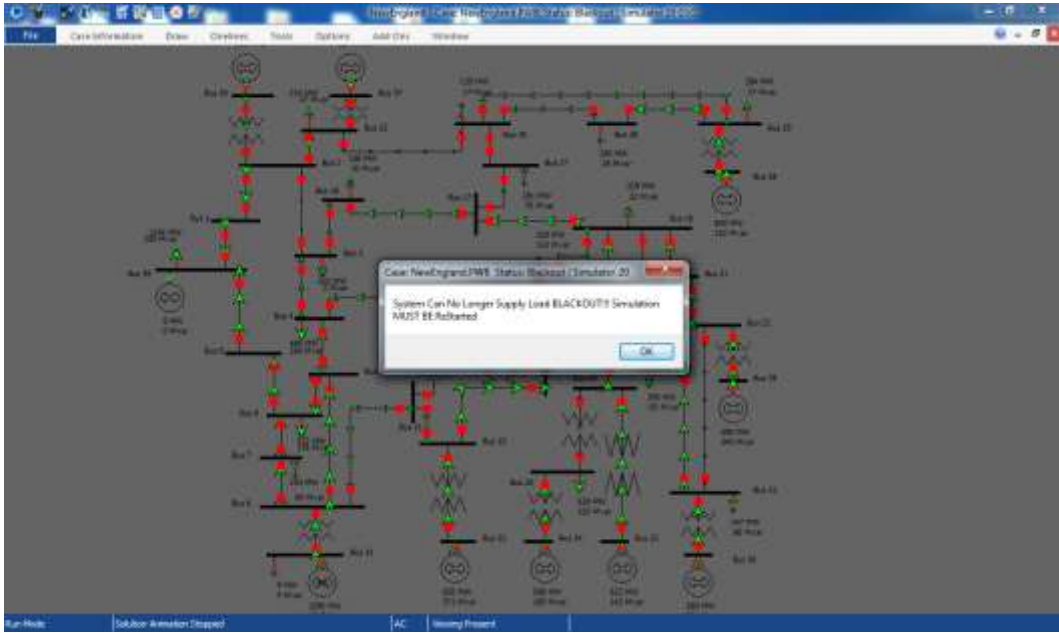
Kesintilerin anlaşılması, tahmini, azaltılması ve restorasyonu hakkında çeşitli simüstasyon modelleri oluşturulurken gerçek sistem davranıŐlarına yaklaşmak için belirli varsayımlara odaklanılmalıdır. Bu varsayımlarda biri de teorik olarak bir baradaki acil durumun birden fazla hatta veya barada eş zamanlı arızalara neden olması durumudur. Bu varsayımdan hareketle birbiriyle bağlantılı iletim hatlarının servis dışı kalması durumunda sistemin vereceği tepki incelenmiştir. Bu analiz için 39 baralı güç sisteminde (5-6), (6-7), (3-4) ve (4-14) hatlarının çok kısa süreyle devre dışı kalacak Şekilde hat açma arızası tanımlanmıştır. Bu hat açma arızaları sonucu Şekil 5'te görüldüğü gibi simülatörde "blackout" uyarısı vermiştir. Bu senaryo için seçilen hatların sistem genelinde en yüklü ve birbirleriyle bağlantılı olması bu uyarının verilmesinde etkili olmuştur. Sonuç olarak sistemin normal çalışma süresince aşırı yüklü hatların servis dışı kalması sistem çökme olasılığını arttıran bir durum olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. (5-6), (6-7), (3-4) ve (4-14) hatların açması durumu

2.3. Senaryo: Üretim Kaybı

Bu senaryoda ise yapılan çalışmalarda simülasyon modelleri oluşturulurken kullanılan bir diğer varsayım olarak kabul gören üretim kaybı durumu üzerinden kesinti analizi gerçekleştirilmiştir. 39 baralılık güç sisteminde 39. Baraya bağlı jeneratör devre dışı olacak şekilde bir arıza tanımlanmıştır. Özellikle bu baraya bağlı jeneratörün seçilmesinde bugüne kadar yapılan birçok çalışmada büyük ölçekli kesinti olasılığının ve ölçeğinin, elektrik şebekesinin büyük güçteki üretim birimleriyle yüksek oranda ilişkili olduğu fark edilmiş olması etkili olmuştur. Tanımlanan bu arıza sonucu Şekil 6’te görüldüğü gibi simülasyonda “blackout” uyarısı vermiştir. Bunun nedeni aynı zamanda bu jeneratörden beslenen ve sistemin en büyük güç talep eden yükünün enerjisiz kalması etkili olmuştur. Ayrıca elektriksel güç kaynaklarından mümkün olduğunca daha fazla faydalanmak için herhangi bir önlem alınmadan tasarım sınırlarına çok yakın çalıştırılması da bu tarz kesintilerin yaşanmasında etkili olur.



Şekil 6. 39.baradaki jeneratörün servis dışı kalması durumu

6. Elektrik Kesintilerine Dair Güncel Gelişmeler

İnsan yaşamının belirli standartlar içerisinde sürülebilmesi için gerekli olan sürekli ve kaliteli enerji teminini sektöre uğratması bakımından elektrik kesintileri büyük önem taşımaktadır. Meydana gelen kesintiler incelendiğinde temel kesinti nedenleri arasında ön plana çıkan aşırı yüklenme durumlarının önüne geçebilmek için etkili bir güç planlamasına ihtiyaç vardır. Etkili bir planlama ise gerçekçi kısa ve uzun dönem yük tahminleri ile yapılabilir. Özellikle yapay sinir ağları ve bulanık mantık modellerindeki gelişmeler etkili yük tahmini konusunda başarılı sonuçlar alınmasını sağlamıştır [25]. ANFIS (Adaptive Network Based Fuzzy Inference Systems) ve ARMA (Autoregressive Moving Average) modelleriyle yapılan çalışmalar sayesinde talep edilecek yükün önceden bilinmesi, buna bağlı olarak üretim, satın alma, bakım ve yatırım gibi kararların alınması bakımından avantaj sağlamaktadır [26]. Aşırı yüklenme durumları açısından bir diğer önemli nokta ise aşırı akım ve mesafe koruma rölelerinin çalışmasıdır. Gelecekteki karartma olaylarından kaçınmak ya da en azından ölçeklerini azaltmak amacıyla koruma rölelerinin çalışmasını iyileştirmek amaçlanmaktadır. Özellikle mikroişlemci kontrollü RTU (Remote Terminal Unit) gibi cihazların ve DLR (Dynamic Line Rating) gibi ileri yöntem algoritmalarının geliştirilmesi merkezi denetleme kontrol ve veri toplama sistemlerinin çalışmasına yardımcı olur [27]. Ayrıca bu gelişmelerin akıllı şebeke uygulamalarına geçiş sürecinde büyük katkı yapacağı düşünülmektedir. Elektrik kesintilerinde olayın meydana gelmesini önleyebilecek gelişmeler kadar kesinti sonrasındaki süreç de kritiktir. Elektrik kesintisi meydana geldikten sonra kontrollü bölünme

yani ada moduna geçme, yük atma ve üretimin yeniden yapılandırılması kesintinin istenmeyen ekonomik ve sosyal etkilerini azaltmak için uygulanması gereken aşamalardır. Bu noktada elektriksel ada modu sınırlarının ve yük atma stratejilerinin uygulanabileceği program modelleri geliştirilmeli ve akıllı ölçüm sistemleri kullanılmalıdır. Sistem nerede, ne zaman ayrılabilceğine ve ne kadar yük atması gerektiğine de karar verecek duruma gelebilir [28]. Bu sayede akıllı şebekenin kullanıcılaraya vaat ettiği kendi kendini iyileştirme teknolojisi de sistem üzerinde uygulanmış olur [29, 31].

7. Elektrik Kesintileri İçin Alınabilecek Önlemler

Bugüne kadar yaşanmış elektrik kesintilerinden kazanılan tecrübeler büyük önem arz etmektedir. Bundan sonraki süreçte meydana gelebilecek benzer olayları önlemek için teknik, ekonomik, teknolojik ve insani açıdan bazı adımlar atılmalıdır. Güç sistemlerinin mevcut durumlarında daha güçlü, güvenilir ve kararlı bir yapıda olabilmesi için alınabilecek önlemler şunlardır:

- Güvenli bir şekilde güç sistemi planlanması, tasarımı ve bakımı yapılmalıdır.
- Programlanmış arıza ve bakım planlarının koordinasyonunun geliştirilerek hem maddi hem de zaman açısından tasarruf yapılmalıdır.
- Doğal afetlerden ve yoğun hava koşullarından kaynaklı kesintileri için tehlike uyarı tahmin sistemleri ile acil durum müdahale sistemleri kurulmalıdır.
- Üretim merkezleri veya iletim hatlarındaki herhangi bir arızaya rağmen sistemin (N-1) kriterine göre çalışmaya devam ettirilmelidir.
- Elektrik işletmelerindeki küreselleşmenin bir sonucu olarak şebeke güvenirliliği açısından uluslararası bağlantılar yapılmalıdır.
- Büyük üretim merkezlerine ve uzun iletim hatlarına olan bağımlılığı azaltmaya gidilmelidir.
- Daha temiz ve esnek olma özelliğine sahip yenilenebilir enerji kaynaklarının dağıtık üretim şeklinde sistem içerisindeki entegrasyonu artırılmalıdır.
- Teknolojik gelişmeler ışığında güç sistemi otomasyonları ve güç ekipmanları güncellenmelidir.
- Elektrik üretimi ve tüketimi dengesinin sürekliliğini sağlamak için düzenli bir enerji yönetimi sistemi geliştirilmelidir.
- Herhangi bir sistem anormalliği karşısında arıza tanımlaması yaparak arızayı ortadan kaldıracak işletme uzmanlığı ve farkındalığına sahip personel yetiştirmeli ve belli aralıklarla da eğitim verilmelidir.
- Düşük frekansta yük atma planlarını revize ederken, yük atma sırasında olası gerilim değişimlerini dikkate alarak, yük katılım miktarının yeniden değerlendirilmelidir.

Ana iletim hatları için mevcut mesafe koruma ayarları analizi ile ilgili SCADA sistem veri tabanıyla koordinasyon sağlanılmalıdır [6, 7, 9, 13, 30, 32].

8. Sonuçlar

Bilimsel ve teknik çalışmalar sayesinde güç sistemleri elektrik kesintilerine karşı sağlam bir yapıya gelmiş olsa bile büyük ölçekli kesinti riskleri her zaman var olmaya devam edecektir. Bu noktada geçmişte meydana gelmiş elektrik kesintilerinin kapsamlı bir şekilde analiz edilmesi kesinti risklerini en aza indirgeyebilecek önlemler alınması açısından son derece önemlidir. Özellikle mevcut güç sistemlerinin, değişken yapılı yenilenebilir enerji entegrasyonunda önemli artışların olması, akıllı şebekelerin hızla gelişmesi ve ortaya çıkan tekniklerin geniş çapta uygulanmasıyla birlikte karmaşık siber-fiziksel sistemler haline dönüşecektir. Bu durum ise güç sistemlerinin, yaygın bir kesintiye neden olma yeteneğine sahip birçok yeni faktör içermesine neden olacaktır. Yapılan bu çalışmada bugüne kadar yaşanan büyük ölçekli elektrik kesintileri etkili olduğu alanlar ve insan sayısı bakımından incelenmiştir. Kesintilerin daha iyi anlaşılabilmesi için örnek güç sistemi üzerinden çeşitli senaryolar oluşturularak güç sistemi kesintilerinin benzetimi yapılmıştır. Yapılan benzetim çalışmaları sonucunda sistemdeki aşırı yüklü hatlarda ve üretimin yüksek olduğu jeneratörlerde meydana gelebilecek arızaların sistemin tamamını etkileyecek kesintilere neden olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmanın son aşamada ise

kesintilere ilişkin veriler doğrultusunda meydana gelen sürecin ön koşulları da dâhil olmak üzere neden sonuç ilişkisi analiz edilerek alınabilecek tedbirler hakkında önerilerde bulunulmuştur.

Teşekkür

Bu çalışma İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon birimince desteklenmiştir. Proje Numarası: 745.

Kaynaklar

- [1] Turan, M.T. 2014. Akıllı Şebekelerde Arıza Analizi ve Koruma. Yüksek lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] Yan R., Masood N.A., Saha T.K., Bai F., Gu H. 2018. The Anatomy of the 2016 South Australia Blackout: A Catastrophic Event in a High Renewable Network. IEEE Transactions on Power Systems, pp: 1-1.
- [3] Polat S., Şekerci H. 2013. Dünyada ve Ülkemizde Önemli Elektrik Çöküntüleri. III. Elektrik Tesisat Ulusal Kongre ve Sergisi, 12s. İzmir.
- [4] Chakraborty N.C., Banerji A., Biswas S.K. 2015. Survey on Major Blackouts Analysis and Prevention Methodologies. Michael Faraday IET International Summit 2015, pp: 297-302.
- [5] Wu Y.K., Chang S.M., Hu Y.L. 2017. Literature Review of Power System Blackouts. Energy Procedia, 141: 428-431.
- [6] Bo Z., Shaojie O., Jianhua Z., Hui S., Geng W., Ming Z. 2015. An Analysis of Previous Blackouts in The World: Lessons For China's Power Industry. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 42: 1151-1163.
- [7] Veloza O.P., Santamaria F. 2016. Analysis of Major Blackouts from 2003 to 2015: Classification of Incidents and Review of Main Causes. The Electricity Journal, 29 (7): 42-49.
- [8] Zalostiba D., Barkans J. 2011. Blackout of A Power System: How to Avert It Without Staff Participation? 2011 International Conference on Advanced Power System Automation and Protection, pp: 42-48, Beijing.
- [9] Rahman K.M.J., Munnee M.M., Khan S. 2016. Largest Blackouts Around The World: Trends and Data Analyses. 2016 IEEE International WIE Conference on Electrical and Computer Engineering (WIECON-ECE), pp: 155-159, Pune.
- [10] UCTE-Final Report of the Investigation Committee on the 28 September 2003 Blackout in Italy. http://www.rae.gr/old/cases/C13/italy/UCTE_rept.pdf (Erişim tarihi: 21.05.2018).
- [11] Final Report System Disturbance on 4 November 2006. https://www.entsoe.eu/fileadmin/user_upload/_library/publications/ce/otherreports/Final-Report.pdf (Erişim tarihi: 21.05.2018).
- [12] Reliability Standards for the Bulk Electric Systems of North America. <https://www.nerc.com/pa/Stand/Reliability%20Standards%20Complete%20Set/RSCompleteSet.pdf> (Erişim tarihi: 21.05.2018).
- [13] Report on Blackout in Turkey on 31st March 2015. https://docstore.entsoe.eu/Documents/SOC%20documents/Regional_Groups/Continental_Europe/20150921_Black_Out_Report_v10_w.pdf (Erişim tarihi: 21.05.2018).
- [14] Küfeoğlu S., Lehtonen M. 2015. Interruption Costs of Service Sector Electricity Customers, A Hybrid Approach. International Journal of Electrical Power & Energy Systems, 64: 588-595.
- [15] Kariuki K.K., Allan R.N. 1996. Factors Affecting Customer Outage Costs Due to Electric Service Interruptions. Transmission and Distribution IEE Proceedings - Generation, 143 (6): 521-528.
- [16] Park H. 2010. The Social Structure of Large Scale Blackouts Changing Environment. Ph.D., Institutional Imbalance and Unresponsive Organizations, the State University of New Jersey, New Jersey.
- [17] Atputharajah A., Saha T.K. 2009. Power System Blackouts - Literature Review. 2009 International Conference on Industrial and Information Systems (ICIIS), pp 460-465, Sri Lanka.
- [18] Saini A.K. 2014. Benefit-Function of Two-Identical Cold Standby System Subject to Failure due to Power Outage and Human Errors, International Journal of Electrical, Electronics and Computer Systems (IJEECS), 2: 8-9.

- [19] Liu Y., Fan R., Terzija V. 2016. Power System Restoration: A Literature Review from 2006 to 2016. *Journal of Modern Power Systems and Clean Energy*, 4 (3): 332-341.
- [20] Slezak M. 2016. South Australia's Blackout Explained (and no, renewables aren't to blame), <https://www.theguardian.com/australia-news/2016> (Erişim tarihi: 24.12.2018).
- [21] Power Returning After Massive Outage Hits Puerto Rico CNN. <https://edition.cnn.com/2018/04/12/us/puerto-rico-power-outage/index.html>. (Erişim tarihi: 29.12.2018).
- [22] Oral B., Dönmez F. 2008. Analysis of Disturbances in Large Power Systems: Case Study of the 1999 Marmara Earthquake. 2008 Power Quality and Supply Reliability Conference, pp: 163-167. Estonia.
- [23] Yoldaş B.Y., Kekezoğlu B., Ayhancı C. 2017. Blackout and Blackstart on Power Systems. *Pressacademia*, 5 (1): 190-197.
- [24] İTÜ Mezunları Derneği. <http://www.itumd.org.tr> (Erişim tarihi: 30.06.2018).
- [25] Bozkurt Ö.Ö., Tayşi Z.C., Biricik G. 2015. Power Load Forecast System for Turkish Electric Market. 2015 23rd Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU), pp: 569-572, Malatya.
- [26] Demirel Ö., Kakilli A., Tektaş M. 2010. ANFIS VE ARMA Modelleri ile Elektrik Enerjisi Yük Tahmini. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 25 (3): 601-610.
- [27] Staszewski Ł., Rebizant W. 2018. DLR-Supported Overcurrent Line Protection For Blackout Prevention. *Electric Power Systems Research*, 155: 104-110.
- [28] Kamali S., Amraee T. 2017. Blackout Prediction in Interconnected Electric Energy Systems Considering Generation Re-Dispatch and Energy Curtailment. *Applied Energy*, 187: 50-61.
- [29] Çınar M., Kaygusuz A. 2018. Self-Healing In Smart Grid: A Review. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7 (2): 492-503.
- [30] Tuttokmağı Ö., Kaygusuz A. 2017. Investigation of System Stability in Power Systems Containing Renewable Energy Sources. 8 th International Advanced Technologies Symposium, pp: 3727-3732, Elazığ.
- [31] Kaygusuz A., Keleş C., Tuttokmağı Ö., Alagöz B.B. 2018. Possible Contributions of Smart Grids to Regional Development of Countries. *International Artificial Intelligence Data Processing Symposium*. Malatya.
- [32] Tuttokmağı Ö., Kaygusuz A. 2019. Transient Stability Analysis of a Power System with Distributed Generation Penetration. 7.Uluslararası İstanbul Akıllı Şebekler ve Şehirler Kongresi (ICSG), İstanbul.

Araştırma Makalesi / Research Article

Dondurularak ve Püskürterek Kurutulmuş Süt Tozlarının Bazı Mikrobiyolojik ve Fizikokimyasal Özelliklerinin Karşılaştırılması

Sabire YERLİKAYA*, Hülya ŞEN ARSLAN

*Karamanoğlu Mehmetbey University Food Engineering Department, Karaman
(ORCID: 0000-0001-9842-5848) (ORCID: 0000-0002-1662-2942)*

Öz

Bu çalışmada dondurularak ve püskürterek kurutulmuş süt tozlarının bazı mikrobiyolojik ve fizikokimyasal özellikleri depolama süresi boyunca araştırılmıştır. İlk olarak sütler iki gruba ayrılmıştır. İlk grup süt dondurularak kurutucu ile ikinci grup ise püskürtmeli kurutucu ile kurutulmuştur. Oda sıcaklığında, depolamanın 2., 4. ve 6. günlerinde toplam aerofilik mezofilik bakteri, maya-küf, toplam koliform ve fekal koliform, nem, hunter renk analizi, su aktivitesi, pH analizleri yapılmıştır. Su absorplama indeksi, suda çözünme indeksi analizleri depolamanın yalnızca 2.gününde; protein ve mikroskopik analizler depolamanın yalnızca 6.gününde gerçekleştirilmiştir. Dondurularak kurutma ile üretilen örneklerin nem, su aktivitesi, mikrobiyolojik analiz, *L* değeri ve su absorplama indeksi sonuçları bütün depolama günleri için püskürterek kurutma ile üretilen örneklerin değerlerinden daha düşük olarak bulunmuştur. Dondurularak kurutulmuş örneklerin mikrobiyolojik kalitesinin daha iyi olduğu saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar düşünüldüğünde dondurularak kurutma ile üretilen süt tozlarının oda sıcaklığında daha uzun raf ömrüne sahip olabileceği düşünülmüştür.

Anahtar kelimeler: Süt Tozu, Püskürtmeli Kurutma, Dondurularak Kurutma, Mikrobiyoloji.

Comparison Some Microbiological and Physicochemical Properties of Freeze Dried and Spray Dried Milk Powder

Abstract

In this research, some microbiological and physicochemical properties of milk powder produced by freeze dryer and spray dryer were determined during the storage period. Firstly, milks were divided into two groups. First group was dried with freeze dryer. Second group was dried with spray dryer. Total aerobic mesophilic bacteria, mould-yeast, total coliform and fecal coliform, moisture, hunter colour determination, water activity, pH analyses were performed in 2., 4. and 6. days of storage at room temperatures. Water absorption index, water solubility index analysis were performed only on the 2nd day of storage; protein and microscopic analyzes were performed only on the 6th day of storage. Moisture, water activity, microbiological analysis, *L* value and water absorption index values of freeze dried milk powders were found lower than spray dried samples in all days of storage. Microbiological quality of freeze dried milk powder is better. It was thought that the milk powder produced by freeze drying may have a longer shelf life at room temperature.

Keywords: Milk Powder, Spray Dryer, Freeze Dryer, Microbiology.

1. Giriş

Drying of foods is a unit operation that dates back to ancient times and continues to evolve under ever-changing technological advancements, resulting in reduced energy usage and improved quality of the final product [1]. Drying enables the design of new product formulations and at the same time, extends the shelf life of foods [2]. It is not possible to claim that a single drying method will be sufficient to meet the desired quality and drying economics of all food products; therefore, different drying methods with properly selected drying parameters should be applied to different food stuffs. Drying is a process in

*Sorumlu yazar: sabirebattal@kmu.edu.tr

Geliş Tarihi: 10.01.2019, Kabul Tarihi: 09.05.2019

which microorganisms and chemical reactions that cause deterioration are stopped or slowed down [3]. Drying technology consists of microwave drying, freeze drying, infrared drying and extrusion technology in addition to kiln dryers, tunnel dryers, spray dryers, drill dryers, roller dryers [3]. It should be considered during all applications that the main purpose of the drying process is not to dry faster but to obtain a better quality product [4].

Freeze drying generally consists of two steps, namely product freezing and direct sublimation drying of the product under reduced pressure [5]. Freeze drying is better drying method because of the first appearance, taste, color, flavor, structure preservation of the raw material. The product also has good rehydration properties as it retains its initial shape and size [6]. Freeze drying is shown as an attractive method to extend the shelf life of foods [5, 7].

Spray drying is the most effective drying method known for the drying of pumpable liquids with high water content. In spray drying, the fluid is sprayed into the drying medium in small droplets. These droplets move in the environment of hot gas (usually air is used), and in this process, they dry in the form of small particles [8]. The spray drying process is as old as the history of dairy industry [8, 9]. In milk powder industry, spray dryer technology is the most common technique.

In this research, some microbiological and physicochemical properties of milk powder produced with freeze dryer and spray dryer were determined during the storage period. Spray dryer is used in the food industry for the production of milk powder. Some microbiological and physicochemical properties of milk powder produced by freeze dryer were wanted to be compared with spray dryer. In terms of milk powder production, it has been investigated whether freeze dryer is an alternative to spray dryer for industry. The advantages and disadvantages of these two techniques have been investigated.

2. Material and Methods

2.1. Production of freeze dried and spray dried milk powder

Milk (UHT) used in this research was purchased from a local markets in Karaman, Turkey. The composition of the milk as labelled in the packaging is given in Table 1. The milk was transported to the Food Engineering Department in Engineering Faculty of Karamanoğlu Mehmetbey University under hygienic conditions and processed immediately upon arrival. Milks were divided into two groups. First group was frozen at (-18°C) for 12 hours. Then it was dried with freeze dryer (at -101°C, for 6 day) (Scanvac-coolsafe). Second group was dried with spray dryer (aspirator 80%, pump 25%, inlet temperature 170°C, outlet temperature 80°C) (Büchi Mini Spray Dryer B-290). The powders were stored at room temperatures for 6 days. Total aerobic mesophilic bacteria, mould-yeast, total coliform and fecal coliform, moisture, hunter colour determination, water activity, pH analyses were performed in 2., 4. and 6. days of storage. The storage period is not maintained for a long time as the microbial load is estimated to increase due to the increase in moisture content of the samples at room temperature. Since the aim is the comparison of two techniques, 6-day storage was thought sufficient to get enough results. Water absorption index, water solubility index analysis were performed only on the 2nd day of storage; protein and microscopic analyzes were performed only on the 6th day of storage. All analyses were conducted in two repetitions with two replicates.

Table 1. The composition of the UHT milk	
<i>Nutrients</i>	<i>UHT milk</i>
Energy kcal/kj	31,7/ 132,5
Protein (g)	3,1
Fat (g)	0,15
Carbohydrate (g)	4,5

2.2. Total aerobic mesophilic bacteria

Plate Count Agar (PCA) (Merck, Germany) was used as the medium. From the prepared dilutions, 0,1 mL was transferred to the petri dishes and seeded by spreading plate method. The petri dishes were

incubated at 30°C for 24-48 hours. Developed colonies were counted at the end of incubation and the results were given as cob / ml [10].

2.3. Mould-yeast

Patato Dextrose Agar (PDA) (Merck, Germany) with sterilized 10% tartaric acid was used for yeast-mold counting. 0.1 mL of prepared dilutions were transferred to petri dishes containing PDA and incubated at 28°C for 4-5 days. Developed all colonies at the end of incubation were considered as yeast-mold [11].

2.4. Total coliform and fecal coliform

Total coliform and fecal coliform analysis were performed using the most probable counting (EMS-3 tube) method. In the EMS method, 1 mL of the previously prepared sample dilutions was added to 3 tubes containing Laurly Sulphate Tryptose Broth (LSTB) (Merck, Germany) containing durham tube and the tubes were incubated at 37°C for 24-48 hours. At the end of the incubation, gas positive tubes were determined and the number of coliform bacteria was calculated by using EMS table. This value was multiplied by the dilution factor of the first dilution to calculate the number of possible coliform bacteria in 1 gram sample. To make a fecal coliform count, EC (*E.coli*) broth has durham tubes was seeded from positive LSTB tubes. The tubes were then incubated at 45 ± 0.5°C for 24-48 hours. At the end of incubation, the gases positive tubes were determined and the number of possible fecal bacteria in 1 mL of the first dilution was determined using the EMS table. This value was multiplied by the first dilution factor and the possible fecal coliform bacteria number in 1 gram of food was calculated [12].

2.5. Moisture

Standard methods of the AOAC were used to determine moisture (hot air oven). Moisture (%) was determined by drying a 5 g sample at 105±2 °C to constant weight [13].

2.6. Hunter colour determination

The colours of powder samples were measured using a Hunter-Lab spectrophotometer (Labscan XE, Hunter Associates Laboratory Inc., Reston, VA, USA). Measurements were made from three different points in samples. The colorimeter was calibrated using the standard white plate. The colour parameters such as L^* (lightness), a^* (redness/greenness) and b^* (yellowness/blueness) were measured with the illuminant C and a 10 standard observer [14].

2.7. Protein

Crude protein (%) was analysed according to the Kjeldahl method. Factor 6.25 was used for conversion of nitrogen to crude protein [15].

2.8. Water absorption and water dissolution index

After 0.5 g of samples were placed in the centrifuge tube, 10 ml of pure water was added at 25°C. The prepared mixture was allowed to stand at room temperature for 30 min with stirring at 5 min. Samples were centrifuged at 7000xg for 15 minutes (5804R, Eppendorf centrifuge, Hamburg, Germany). The liquid portion on the centrifuge tube was poured into pre-tared aluminum containers and dried in an oven at 105°C until constant weighing. The weight of the remaining gel portion in the centrifuge tube was measured by measuring the precision scale [16]. Water absorption index (1) and water dissolution index (2) were calculated as follows.

$$\text{Water absorption index } \left(\frac{g}{g}\right) = \frac{\text{gelweight}(g)}{\text{Weight of sample (ondrybasis)}(g)} \quad (1)$$

$$\text{Watersolubilityindex}(\%) = \frac{\text{Weightofdissolvedsubstanceinwaterphase (g)}}{\text{Weightofsample (ondrybasis)(g)}} \times 100 \quad (2)$$

2.9. Water activity

The water activity values of each sample were determined according to the water activity determination method [17]. Water activity (a_w) values are calculated according to the following Formula (3):

$$a_w = P/P_0 = \text{ERH}/100(3)$$

2.10. pH

For pH determination, 10 g of each sample was homogenized in 100 mL of distilled water for 1 min using a blender (Waring Commercial Blendor[®], USA). Then, pH value was measured using a pH meter (pH 315i/SET WTW, Germany) [18].

2.11. Microscopy

Images were taken by a microscop (LEICA S8AP0) with 160x in just 6.day of storage.

2.12. Statistical analysis

The results obtained from the analyzes mentioned in the method section were analyzed statistically using SPSS 22 (IBM Corp., Armonk, New York, USA) program. The samples were tested in 2 replications, 2 in parallel. The sample mean was compared within dependent T test. According to the Levene test of variances, $p < 0.05$; shows that the difference between the two groups is important.

3. Result and Discussion

3.1. Production of freeze dried and spray dried milk powder

Freeze dried milk powder was produced in 144 hours with %89,15 performance (115 g milk powder from 1000 g milk). Spray dried milk powder was produced in 200 dk with %59 performance (75 g milk powder from 1000 g milk).

In a research spray dried goat milk powder yield was found as %86,80 [19]. Another reseracher reported that he produced spray dried goat milk powder in yield between %82,10 and %88,48 [20]. In current study yield of spray drying is lower than literature. The reason of this situation, device may cause product loss.

3.2. Moisture, pH and water activity content

Table 2 indicates the moisture, pH and water activitiy content of powders produced from freeze dried and spray dried milk during storage. As can be seen in Table 2, results of moisture, pH and water activitiy content were statistically significant ($p > 0.05$). The highest moisture (%6,29) were calculated in spray dried milk powder in 6.day of storage.

The moisture content of all samples were increased towards the end of storage time. Samples were stored in polyethylene packages. Therefore, they may have got moisture from the air.

In different researches moisture of goat milk powder produced by spray dryer were found as 3,05% [18]; 4,08% [21], a reseracher reported moisture content of butter-milk produced by spray dryer as 4% [22]. Turkish Food Codex (TGK) determined final product moisture content of the milk powder can not be more than 5% [23]. So in current research only freeze dried milk powder samples' moisture content are suitable for the literature values.

In current study the highest water activity (0,49) were calculated in spray dried milk powder in 6.day of storage. Water activity of all samples increased towards the end of storage. Water activity value

of all spray dried milk powder was higher than freeze dried samples. This is an expected result due to increased moisture values of the samples.

Dirim and Talih (2018) reported that cherry laurel powders added whey powders have 4,40% moisture content and water activity as 0,247 [24]. Reddy et al. (2014) reported that water activity of mixed fruit flavored goat milk powder produced by spray dryer was between 0,16- 0,23 [21]. Water activity values of milk powders for safe storage must be <0.3 [25]. So in current study water activity values of freeze dried and spray dried milk powder are suitable. Different researcher groups found water activity of goat milk powder produced by spray dryer as 0,309 and 0,27, respectively [19, 20].

Tontul et al. (2018) found freeze drying provides lower water activity [26]. The reason of this situation could be the differences in drying mechanisms in both drying techniques. Water removes by sublimation of ice crystals in freeze drying. This situation results a sample with more porous nature. The capillary forces is increased by this porous nature and thereby water activity of the sample decreases [17].

In current study, the highest pH (6,86) were calculated in freeze dried milk powder in 2.day of storage. pH values of all samples increased towards the end of storage. But, pH values of all freeze dried milk powder was higher than spray dried samples. This may be due to differences in production technologies.

A researcher group found pH value of butter-milk produced by spray dyer between 6,71 and 6,78 [27].

Table 2. Moisture, pH and water activity content of powder produced from freeze dried and spray dried milk during storage time

<i>Product</i>	<i>Storage (day)</i>	<i>% moisture</i>	<i>pH</i>	<i>Water activity</i>
Freeze dried milk powder	2	1,78 ^a ±0,83	6,86 ^a ±0,01	0,02 ^a ±0,00
	4	2,20 ^a ±0,43	6,80 ^a ±0,01	0,02 ^a ±0,01
	6	2,22 ^a ±0,69	6,81 ^a ±0,02	0,08 ^a ±0,07
Spray dyred milk powder	2	5,54 ^b ±2,70	6,64 ^b ±0,21	0,24 ^b ±0,12
	4	5,62 ^b ±1,85	6,76 ^a ±0,02	0,23 ^b ±0,07
	6	6,29 ^b ±1,32	6,79 ^a ±0,01	0,49 ^b ±0,00

(4 repetitive data are indicated by letters on the means of comparison with independent T test. The different letters indicate that the difference between the two groups is significant., $p < 0,05$.)

3.3. Microbiological analysis

Table 3 shows the coliform, TAMB (Total Aerofilic Mesophilic Bacteria) and yeast-mould counts of powder produced from freeze dried and spray dried milk during storage time. In Table 3, results of coliform, TAMB and yeast-mould counts were statistically significant ($p > 0,05$). The highest TAMB counts (4,85 kob/g) were calculated in spray dried milk powder in 2.day of storage. The highest yeast-mould counts (4,22 kob/g) were calculated in spray dried milk powder in 4.day of storage. The highest coliform counts (23,5 kob/g) were calculated in spray dried milk powder in 2. and 4. days of storage. The three microbiological analysis of spray dried milk powder were higher than freeze dried samples. Milk powder hits the inner wall of the spray dryer during it is processing and goes out of the device. The results of microbiological analysis are expected to be high as it comes into contact with more areas. But the sample does not come into contact with different areas with the freeze dryer production, so the sterility is higher than spray dryer. Higher sterility indicates that the product may have a longer shelf life. High moisture and water activity values also explain microbial development in spray dried milk powder. Although the milk used in the study is UHT (commercially sterile), the reason for the high microbial count is differences between production technologies.

A researcher group found TAMB count of butter-milk produced by spray dyer between 69,50 kob/g and 89 kob/g [27].

Table 3. Coliform, TAMB and yeast-mould counts of powder produced from freeze dried and spray dried milk during storage time

Product	Storage (day)	Coliform kob/g	TAMB kob/g	Yeast-mould kob/g
Freeze dried milk powder	2	0,75 ^a ±0,5	0,62 ^a ±1,24	0,00 ^a ±0,00
	4	0,75 ^a ±0,5	0,5 ^a ±1	1,9 ^a ±1,3
	6	0,00 ^a ±0,00	0,5 ^a ±1	1,33 ^a ±1,57
Spray dyred milk powder	2	23,5 ^b ±0,56	4,85 ^b ±0,15	3,95 ^a ±0,51
	4	23,5 ^b ±0,56	4,73 ^b ±0,14	4,22 ^a ±0,4
	6	0,00 ^a ±0,00	4,76 ^b ±0,1	3,36 ^b ±0,42

(4 repetitive data are indicated by letters on the means of comparison with independent T test. The different letters indicate that the difference between the two groups is significant., $p < 0,05$.)

3.4. Colour

L^* , a^* , b^* values of powder produced from freeze dried and spray dried milk during storage time were shown in Table 4. As can be seen in Table 4, all L^* , a^* , b^* values were statistically important ($p < 0.05$). The brightest sample (L^*) was spray dried milk powder (95.47) in 2. day of storage. The highest a^* value (-3,18) was calculated in freeze dried milk powder in 4. day of storage. The highest b^* value (12,45) was calculated in freeze dried milk powder in 6. day of storage.

Freeze dried samples' L^* values were lower; b^* and a^* values were higher than spray dried samples. Tontul et al. (2018) reported the decrease in L^* values and increase in b^* value arise from non-enzymatic browning reactions occurred in samples[26].

Baykal et al. (2018) found L^* , a^* , b^* value of goat milk powder produced by spray dryer as 90,98; -1,78; 8,67 respectively [19]. Another researcher group reported that cherry laurel powders added whey powders have L^* value as 50,90; a^* value as 14,95; b^* value as 10,43 [24].

Table 4. L^* , a^* , b^* values of powder produced from freeze dried and spray dried milk during storage time

Product	Storage (day)	L^*	a^*	b^*
Freeze dried milk powder	2	89,48 ^a ±0,23	-3,05 ^a ±0,06	12,28 ^a ±0,61
	4	88,9 ^a ±0,31	-3,18 ^a ±0,02	10,56 ^a ±0,66
	6	90,58 ^a ±0,44	-2,95 ^a ±0,1	12,45 ^a ±0,66
Spray dyred milk powder	2	95,47 ^b ±0,72	-2,14 ^b ±0,1	7,39 ^b ±1,29
	4	94,80 ^a ±0,5	-2,24 ^b ±0,11	7,05 ^a ±1,05
	6	93,67 ^a ±0,92	-2,09 ^a ±0,1	7,83 ^a ±0,24

(4 repetitive data are indicated by letters on the means of comparison with independent T test. The different letters indicate that the difference between the two groups is significant., $p < 0,05$. L^* represent the brightness; a^* represent redness/greenness; b^* represent yellowness/blueness)

3.5. Protein content

The protein content of powder produced from freeze dried and spray dried milk in 6.day of storage were shown in Table 5. Protein values were not statistically important ($p > 0.05$). Figure 1 also indicates protein content on the 6. day of storage of samples of freeze dried and spray dried milk powder. However, the results show that protein contents of spray dried milk powder were lower than freeze dried samples due to the high moisture contents of the samples produced by spray drying. Last day of storage (6.day) was selected to compare two techniques. It was thought results will be more accurate.

Table 5. Protein content of powder produced from freeze dried and spray dried milk in 6.day of storage.

Product	Protein %
---------	-----------

Freeze dried milk powder	27,30 ^a ±0,45
Spray dried milk powder	25,63 ^a ±0,80

(4 repetitive data are indicated by letters on the means of comparison with independent T test. The different letters indicate that the difference between the two groups is significant., $p < 0,05$.)

Smith (2008) reported protein content of butter-milk produced by spray dryer as %34 [22]. Another research group found protein content of oil-free whey powder and half fat whey powder produced by spray dryer as 95,1 g/kg and 49 g/kg, respectively [28]. Yetişmeyen and Ariöz (1995) found protein content of butter-milk produced by spray dryer between %32,69 and %34,73 [27]. It is reported spray dried milk powder has % 24,40 protein content [29].

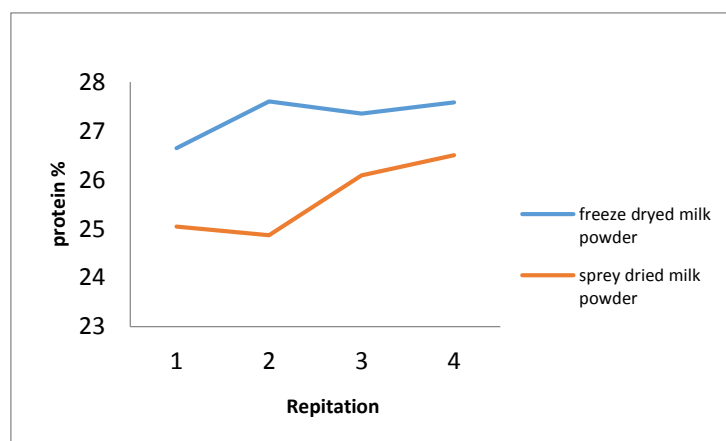


Figure 1. Protein content on the 6. day of storage of samples of freeze dried milk powder and spray dried milk powder

3.6. Water absorption and solubility index

Water absorption and solubility analysis were performed on the day when the samples had the lowest moisture level (2.day) during the storage period. Samples with low moisture were thought to give a clearer result. Increasing moisture content of the samples could change the water absorption and solubility index value.

Figure 2 and Figure 3 indicates water absorption and solubility index of powder produced from freeze dried and spray dried milk in 2.day of storage, respectively. Water absorption index of spray dried milk powder was measured higher than freeze dried samples. This result shows that it will be easier to swell by taking water for spray dried powders. Due to the small particle size of the spray dried samples and the increase of the surface area may be the reason for this situation. Water solubility index of freeze dyed milk powder was measured higher than spray dried samples. Since the particle size of the freeze dried samples is larger than spray dried powders, the dissolution index may be higher.

It is reported that water solubility index was 51,09 for spray-dried jamun juice powder[30].

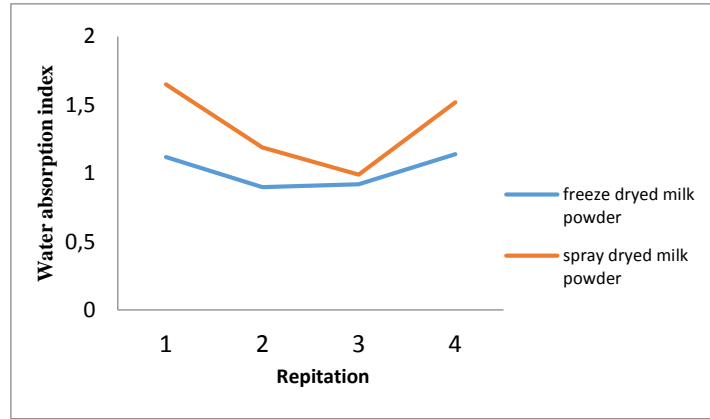


Figure 2. Water absorption index on the 2. day of storage of samples of freze dried milk powder and spray dried milk powder

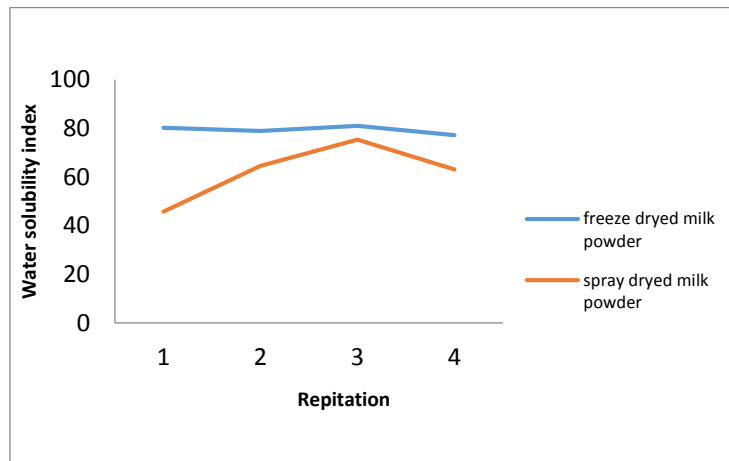


Figure 3. Water solubility index values on the 2. day of storage of samples of freze dried milk powder and spray dried milk powder

3.7. Microscopy

Images were taken on the day when the samples had the highest moisture level (6.day) during the storage period. Samples with high moisture were thought to give a better image.

Figure 4 (a) and (b) indicates microscopy images of freeze dried and spray dried milk powders on the 6. day of storage, respectively. As can be seen in Figure 4 (a) and (b), freeze dried milk powders have a bright, crystal structure. Particle size is larger than spray dried samples. Surface features of freeze dried samples are also the sharpest and prism-shaped. Freeze dried samples has irregular particles. The samples produced with spray dryer are more powdery, smooth and have spherical shape, have more surface area. There are significant differences between samples.

A group of researcher investigated Scanning Electron Microscopy images of spray dried mixed of sodium caseinate, maltodextrin, soya oil and water. They found surface of samples are sharp[31].It is reported that freeze dried coffe samples was observed to be relatively less porous, with flaky structure in Scanning Electron Microscopy [32]. It is found that morphology and size of the spray dried skim milk are distinctly different from the freeze dried samples which results in its considerably higher surface area[33].

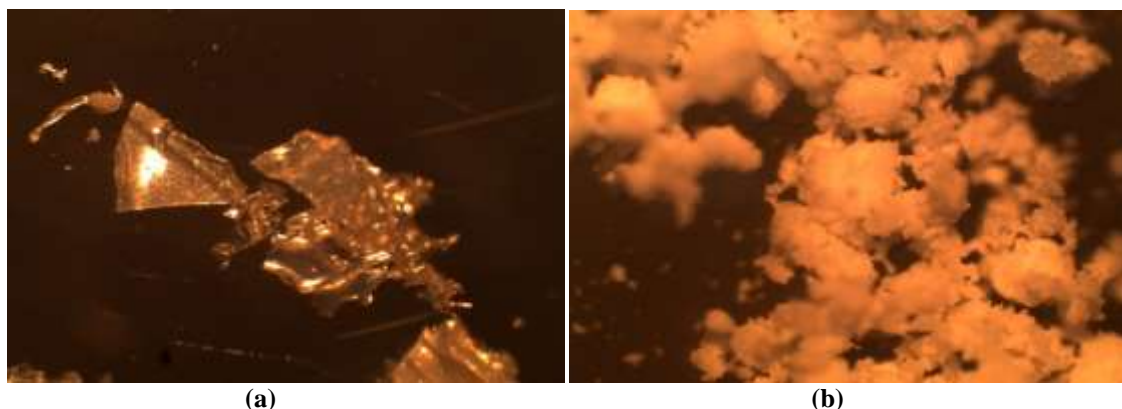


Figure 4. Microscopy images of freeze dried milk powder (a) and spray dried milk powder (b) on the 6. day of storage

4. Conclusion

Freeze drying and spray drying are two of the technologies used to increase the shelf life of foods. Today, milk powders are produced by spray drying method. In this research we investigated the difference between the freeze drying method and spray drying method. Besides this, we investigated if milk powder can be produced with freeze dryer technology as an alternative for spray drying. The two technologies have advantages and disadvantages compared to each other. We found yield of freeze drying is more than spray drying. But the milk powder production time is very long. Moisture and water activity values of milk powder produced by freeze drying were lower. So this can be an advantage for freeze dried samples. The powders can have long shelf life. Protein content of freeze dried samples is higher than spray dried milk powder. Water absorption index of spray drying samples is higher freeze drying samples. This means it is easy to swell for spray dried powders.

If studies are carried out to reduce drying times of freeze dryer, it can be a supporting technology for the spray dryer in the production of products etc. milk powder, whey...

Although there is a lot of research in the literature with spray dryer technique, there is not much study about freeze dried milk powder. It could not be found many research about milk products powder produced by freeze dryer technique. There are many studies on the comparison of different drying techniques in the literature. However, there has not been a lot of research on the comparison of freeze drying and spray drying techniques. This study is designed to help eliminate the inadequacy in this area.

References

- [1] Mujumdar A.S. 2007. Handbook of Industrial drying. Taylor and Francis group, U.K.
- [2] Yıldırım Ç., Güzeler N. 2013. Peyniraltı Suyu ve Yayıkaltının Toz Olarak Değerlendirilmesi. J. Agric. Fac. Ç.Ü., 28 (2): 11-20.
- [3] Ratti C. 2001. Hot air and freeze-drying of high-value foods: a review. Journal of Food Engineering, 49: 311-319.
- [4] Esper A., Mühlbauer W. 1998. Solar drying- an effective means of food preservation. Renewable Energy. 15: 95-100.
- [5] Vega-Mercado H., Gongora-Nieto M. and Barbosa- Canovas G.V. 2001. Advances in dehydration of foods. Journal of Food Engineering, 49: 271-289.
- [6] Datta A.K., George J.P. 2002. Development and validation of heat and mass transfer models for freeze-drying of vegetable slices. Journal Taylor & Francis Group, LLC., Florida of Food Engineering, 52 (1): 89-93.
- [7] Ma Y.H., Arsem H. 1982. Low pressure sublimation in combined radiant and microwave freeze drying. In Drying'82, Eds. Mujumdar, A. S., New York: McGraw-Hill.
- [8] Filkova I., Huang L.X., Mujumdar A.S. 2006. Industrial Spray Drying Systems, 215-256, Handbook of Industrial Drying, A.S.Mujumdar (Ed.), 3rd Edition, CRC Press, Boca Raton, FL.
- [9] Vignolles M.L., Jeantet R., Lopez C. and Schuck P. 2007. Free fat, surface fat and dairy powders: Interactions between process and product, Lait, 87:187-236.

- [10] AOAC. 2000. Official Methods of Analysis (18th ed.). Arlington, VA, Association of Official Analytical Chemists.
- [11] Halkman A.K. 2005. Gıda Mikrobiyolojisi Uygulamaları. MERCK, Başak Matbaacılık ve Tanıtım Hizmetleri Ltd. Şti., Ankara, 358 s.
- [12] Feng N.K., Zhi J.C., Chun N.L. and Che M.T. 1998. Scavenger and antioxidant properties of prenylflavones isolated from *Artocarpus heterophyllus*. *Free Radical Biology and Medicine*, 25: 160-168.
- [13] AOAC 2003. Official Methods of Analysis of the Association of Official's Analytical Chemists. 17th ed., Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, USA.
- [14] Hunt M.C., Acton J. C., Benedict R.C., Calkins C.R., Cornforth D.P., Jeremiah L.E., Olson D.P., Salm C.P., Savell J.W., Shivas S.D. 1991. Guidelines for meat colour evaluation. Chicago: American Meat Sci. Assoc. and Nati. Live Stock and Meat Board.
- [15] Majors R.E. 2008. Practical aspects of solvent extraction. *LCGC N Am*; 26 (12): 1158-1166.
- [16] Anderson R.A., Conway H.F., Pfeifer V.F. Griffin E.L. 1969. Roll and extrusion-cooking of grain sorghum grits. *Cereal Science Today*, 14 (11): 372-376.
- [17] Troller J.A., Christian J.H.B. 1978. Enzyme reactions and nonenzymatic browning. In: *Water Activity and Food*, Eds, Academic Press Inc., New York, 48-68.
- [18] Ockerman H.W. 1985. Quality control of post-mortem muscle tissue (13th ed.). The Ohio State University. Columbus, OH, USA.
- [19] Baykal H., Karais K., Çalışkan Koç G., Dirim S.N. 2018. The properties of cinnamon, carob and ginger enriched goat milk powder enriched goat milk powder. *The Journal of Food*, 43 (4): 716-732.
- [20] Namhong T. 2009. Production of instant goat milk powder by spray drying. Department of Food Science and Technology, Rajamangala University of Technology, Lanna, Thailand, 181-185.
- [21] Reddy R.S., Ramachandrea C.T., Hiregoudar S., Nidoni U., Ramb J., Kammar M. 2014. Influence of processing conditions on functional and reconstitution properties of milk powder made from Osmanabadi goat milk by spray drying. *Small Rumin Res*, 119: 130-137.
- [22] Smith K. 2008. Dried dairy ingredients, Wisconsin Center for Dairy Research, USA.
- [23] Anonim 2013. Baharat Tebliği, Türk Gıda Kodeksi, Tebliğ No: 2013/12, Resmi Gazete Sayısı: 28614.
- [24] Dirim S.N., Talih M. 2018. The effects of drying agents on properties of freeze dried cherry laurel powders. *The Journal of Food*. 43 (3): 461-475.
- [25] Quek S.Y., Chok N.K., Swedlund P. 2007. The physicochemical properties of spray-dried watermelon powder. *Chem Eng Process*, 46: 386-392.
- [26] Tontul İ., Ergin F., Eroğlu E., Küçükçetin A., Topuz A. 2018. Physical and microbiological properties of yoghurt powder produced by refractance window drying. *International Dairy Journal*, 85: 169-176.
- [27] Yetişmeyen A., Arıöz N. 1995. Determination of the quality characteristic butter milk of powder manufactured by using different concentration rate and drying temperatures. *Journal of Food* 20 (2): 117-122.
- [28] Schuck P., Dolivet A. 2002. Lactose crystallization: determination of α Lactose monohydrate in spray dried dairy products. *Lait*, 82: 413-421.
- [29] Fyfe K., Kravckhuk O., Nguyen A.V., Deeth H., Bhandari B. 2011. Influence of dryer type on surface characteristics of milk powders. *Drying Technology*, 29: 758-769.
- [30] Santhalakshmy S., Bosco S.J.D., Francis S. and Sabeena M. 2015. Effect of inlet temperature on physicochemical properties of spray-dried jamun fruit juice powder. *Powder Technology*, 274: 37-43.
- [31] Jones J.R., Prime D., Leaper M.C., Richardson D.J., Rielly C.D. and Stapley A.G.F. 2013. Effect of processing variables and bulk composition on the surface composition of spray dried powders of a model food system. *Journal of Food Engineering* 118, 19-30.
- [32] Ishwarya S.P. and Anandharamakrishnan C. 2015. Spray-Freeze-Drying approach for soluble coffee processing and its effect on quality characteristics. *Journal of Food Engineering* 149 (2015) 171-180.

- [33] Aalaei K., Sjöholm I., Rayner M., Tareke E. 2017. The Impact of different drying techniques and controlled storage on the development of advanced glycation end products in skim milk powders using isotope dilution Es1-lc-Ms/Ms. *Food Bioprocess Technol.*, 10: 1704-1714.

Araştırma Makalesi / Research Article

Doğu Anadolu Bölgesi'nde Thornthwaite tipi aylık su bilançosu analizi

Emre TOPÇU*

*Kafkas Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği, Kars
(ORCID: 0000-0003-0728-7035)*

Öz

Kurak ve yarı kurak bölgelerdeki su kaynakları, iklim değişikliği ve artan su taleplerinden büyük ölçüde etkilenmektedir. Aylık yüzeysel akış hidrolojik çalışmalarda en önemli faktörlerden biridir. Aylık ortalama yüzeysel akış, havzaların bölgesel aylık su dengesi modelleri ile tahmin edilebilmektedir. Bu çalışmada Türkiye'nin Doğu Anadolu Bölgesi'nde bulunan 13 meteoroloji istasyonunun 2010-2018 yılları arasındaki aylık toplam yağış ve aylık ortalama sıcaklık verileri kullanılarak Thornthwaite tipi aylık su bilançosunun hesap edilmesi amaçlanmıştır. Potansiyel evapotranspirasyon Hamon metodu kullanılarak elde edilmiştir. Su bilançosu parametre sonuçları her istasyon için ayrı olarak verilmiştir. Sonuçlara göre Elazığ, Erzincan, Iğdır ve Malatya istasyonlarında su fazlası ve yüzeysel akış yoktur. Su açığının en fazla olduğu il Malatya istasyonu olarak tespit edilirken yüzeysel akışın en fazla olduğu istasyon Bitlis istasyonu olarak tespit edilmiştir. Çalışma alanındaki sulak alanların korunması için kurak bölgelerin su kaynakları yönetiminde yeterli su talebini belirlemek için Thornthwaite tipi aylık su bilançosu modeli kullanılabilir.

Anahtar kelimeler: Evaporasyon, Thornthwaite, Su Bilançosu, Doğu Anadolu Bölgesi.

An analysis of Thornthwaite type monthly water balance in Eastern Anatolia Region

Abstract

Water resources in arid and semi-arid regions are greatly affected by climate change and increasing water demands. Monthly runoff is one of the most important factors in hydrological studies. The monthly average runoff can be estimated by regional monthly water balance models. In this study, it is aimed to calculate the Thornthwaite type monthly water balance at 13 meteorological stations located in the Eastern Anatolia Region of Turkey by using monthly total precipitation and monthly mean temperature values in 2010-2018 period. Potential evapotranspiration was obtained using the Hamon method. The results of the water balance tables are given for each station. According to the results, there is no surplus or discharge of water in Elazığ, Erzincan, Iğdır and Malatya stations. Water deficit is at the most Malatya station. Bitlis station is the station with the highest runoff. The Thornthwaite type monthly water balance model can be used to determine the sufficient water demand for the management of arid areas in water resources for protection of wetlands in the study area.

Keywords: Evaporation, Thornthwaite, Water Balance, Eastern Anatolia Region.

1. Giriş

Dünya'daki önemli iklim değişikliği etkilerinin çoğu, yağış ve su mevcudiyeti ile ilişkilidir. İklim değişikliği, özellikle sıcaklığın buharlaşmaya etkisi ve artan yağış değişkenliği nedeniyle göller, nehir havzaları ve suyolları ile ilgili kanıtlarda ortaya çıkacaktır. Azalan yağış ve su kıtlığı, tarımsal üretim ve gıda güvenliği üzerinde önemli olumsuz etkiye sahip olacaktır [1]. Bir su bilançosu, bir proje alanına giren ve çıkan tüm suyun muhasebesidir. Bu alan bir sulak alan, göl veya ilgi çekici herhangi bir nokta olabilir. Bir bölgenin ekonomik olarak kalkınması, doğal su kaynağını değiştirebilir ve özellikle yakındaki göller veya sulak alanlar varsa, bu alanları ciddi şekilde etkileyebilir. Aynı zamanda göller,

*Sorumlu yazar: emretopcu01@gmail.com

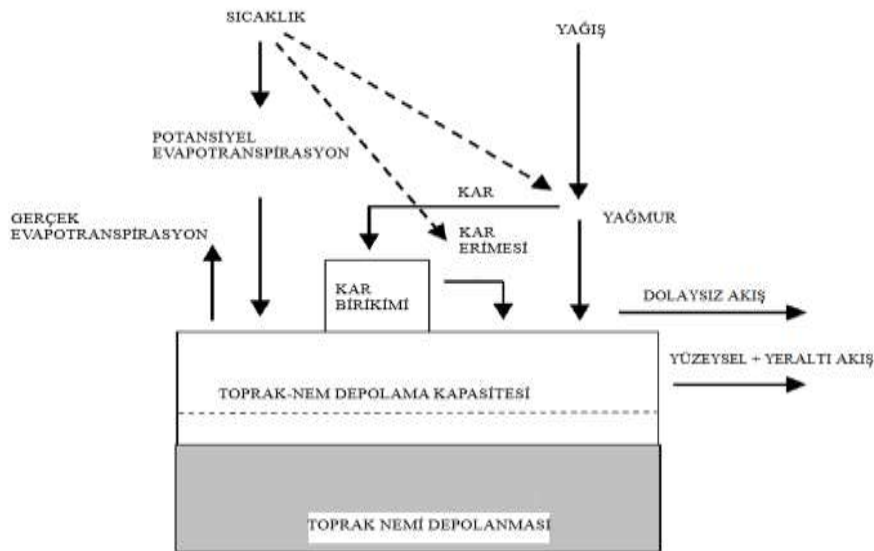
Geliş Tarihi: 09.01.2019, Kabul Tarihi: 09.05.2019

buldukları yerin hidrolojik çevirimi ile yakından ilgilidir ve iklim değişikliklerinin hassas belirteçleridir [2]. Bu etkilerin büyüklüğünü belirlemek ve olası azaltma eylemlerini değerlendirmek için bir su bilançosu gereklidir. Bir su bilançosu, hidrolojik döngünün çeşitli bileşenlerini tanımlar. Su bilançosu tipik olarak şunları içermektedir: Yağış (Y), Buharlaşma (B), Evapotranspirasyon (ET), Yüzeysel akış (YA), Yeraltı suyu akışı (YSA). Su bilançosu bu bileşenlerle ilgili bir denklem olarak ifade edilir ($\Delta S = Y - B - ET \pm YA \pm YSA$). Örneğin, denklemin sağ tarafındaki ifade pozitif ise, depolama artacak ve ilgilenilen alandaki su seviyesi artacaktır. Depodaki pozitif bir değişim genellikle artı değer (surplus) olarak adlandırılırken, depodaki bir azalma ise açık (deficit) ile ifade edilir. Depodaki değişiklik genellikle mm cinsinden açıklanmaktadır.

Su bilançosu denkleminin ilk üç terimi, yağış, buharlaşma ve evapotranspirasyon büyük ölçüde kalkınmadan etkilenmeyen doğal süreçlerdir. Ancak, arazi kullanımındaki değişiklikler yüzeysel akışı ve yeraltı suyu akışını önemli ölçüde etkileyebilir. Örneğin, ticari gelişim sulak alanlara giren yüzey akışını engelleyebilir ve yağmur suyu kontrol havuzuna yönlendirebilir. Bu yağmur suyu havzası, buharlaşana veya çıkış akımına bırakana kadar suyu tutabilir. Her iki durumda da, sulak alan, gelişimden önce mevcut olan yüzeysel akıştan mahrumdur. Benzer şekilde, su kaynağı kuyuları yeraltı suyu seviyelerini kalıcı olarak düşürebilir ve yüzeysel akış yönlerini değiştirebilir.

Su bilançosu belirli bir süre için hesaplanır. Kalıcı projeler günlük veya aylık veriler kullanılarak değerlendirilebilir, elde edilen net fazla veya açık, mevsimsel veya yıllık değer olarak ifade edilir. Bakım için bir rezervuarın düşürülmesi gibi kısa vadeli projeler, saatlik veya haftalık veriler kullanılarak değerlendirilebilir ve sonuçları aylık veya mevsimsel olarak ifade edilebilir. Bir su bilançosu, çeşitli koşullar için hesaplanmalıdır.

Su bilançosu hesaplamasının en zor kısmı net fazlalığın veya açığın doğru bir şekilde tahmin edilmesine izin veren verileri bulmaktır. Eğer proje esas olarak yüzeysel akışa bağlıysa, yılların normal, normalin altında ve normal yağışların üzerinde olduğunu tanımlayabilir ve bu bilgiyi bu üç iklim koşulunda yüzey akışını belirlemek için kullanabilir. Ancak, proje alanı yer altı suyu akışına bağlıysa, bir dizi koşul için ideal olarak yer altı suyu akış verileri kullanılmalıdır. Bir alanın yıllık su bilançosu - yıl boyunca suyun yüzeysel akışını -bitki örtüsü türünü ve bolluğunu belirler, ağaçlar için elverişli ve elverişsiz koşulları gösterir. Diğer bitki örtüsü ve sulama talebi için bir vekil olarak hizmet edebilir. Bir de, su kaynağı, toprak suyu depolaması ve su talebinin doğrusal olmayan bir kombinasyonunu temsil eder. Yağış miktarı, kar olarak düşen oran ve karın erimesi bir sahadaki su kaynağını belirler [3]. Bir bölge için su bilançosu diyagramı Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. Su bilançosu diyagramı [4]

Sıcaklık ve yağışa dayalı su bilançosu modelleri Thornthwaite ve Mather [5] tarafından geliştirilmiştir. Thornthwaite yöntemi rüzgâr hızı, bulutluluk ve radyasyon gibi parametreleri kullanmasa da en iyi sonucu vermektedir [6].

Bu çalışmada Türkiye'nin 7 bölgesinden biri olan Doğu Anadolu Bölgesi'nde Thornthwaite tipi aylık su bilançosu hesaplanması amaçlanmıştır. Su bilançosu diyagramında yer alan aylık ortalama sıcaklığın ve aylık toplam yağışın tüm istasyonlar için eksiksiz olduğu 2010-2018 yılları arasında hesap yapılmıştır. Doğu Anadolu Bölgesi'nde yer alan toplamda 13 ilin yağış ve sıcaklık verileri kullanılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Çalışma alanı olarak Türkiye'nin doğusunu kaplayan Doğu Anadolu Bölgesi seçilmiştir. Doğu Anadolu Bölgesi'nin Türkiye'deki konumu Şekil 2'de görülmektedir [7]. Toplamda 150.210 km²'lik bir alanı kaplamaktadır. Türkiye'de kış şartlarının en ağır geçtiği bölgedir. Su bilançosunun temel parametrelerinden olan kar örtüsü bu bölgede tüm kış mevsimi boyunca bulunmaktadır.

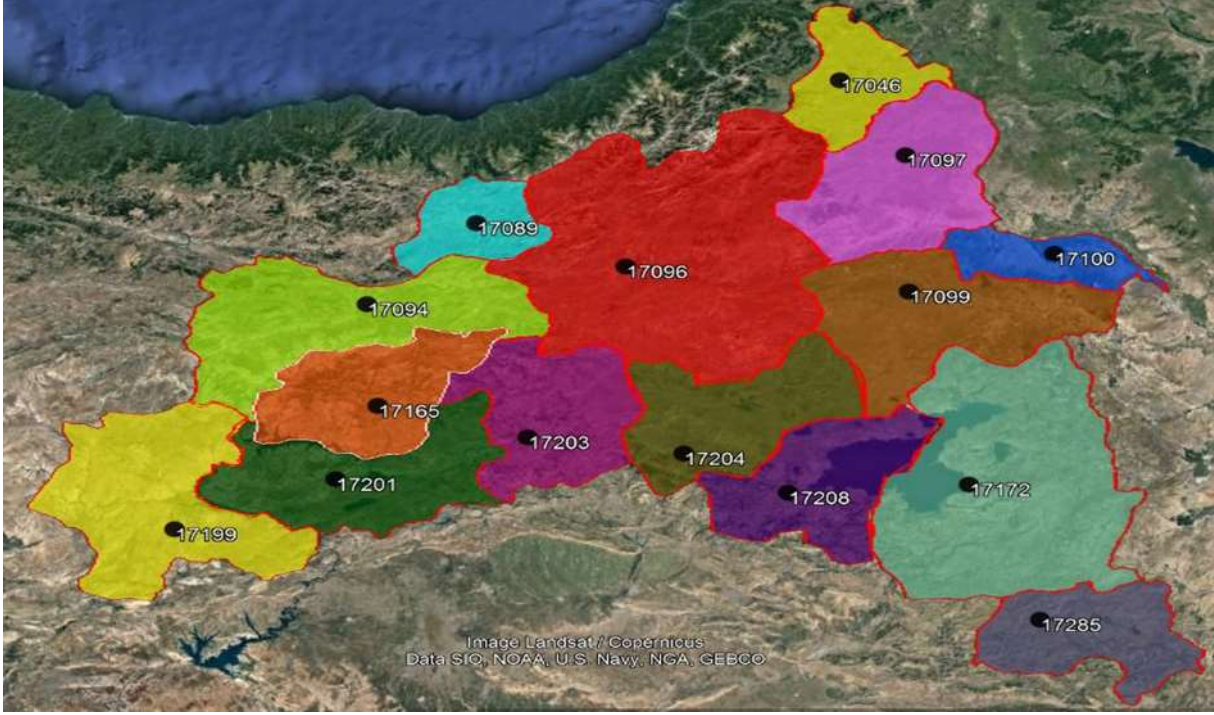


Şekil 2. Doğu Anadolu Bölgesi'nin Türkiye'deki konumu [7]

Doğu Anadolu Bölgesi'ndeki 13 ilin il merkezlerindeki meteoroloji istasyonları kullanılarak analiz gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan istasyonlar, rakımları, enlemleri ve boylamları Tablo 1'de verilmektedir. Meteoroloji istasyonlarının konumu ise Şekil 3'te verilmektedir.

Tablo 1. Çalışmada kullanılan istasyonların rakım, enlem ve boylamları

İstasyon No	İsim	Rakım (m)	Enlem (K)	Boylam (D)
17046	Ardahan	1827	41.1061	42.7055
17094	Erzincan	1216	39.7523	39.4868
17097	Kars	1777	40.6042	43.1073
17099	Ağrı	1646	39.7253	43.0522
17100	Iğdır	856	39.9227	44.0523
17165	Tunceli	981	39.1058	39.5408
17172	Van	1675	38.4693	43.346
17199	Malatya	950	38.3367	38.2173
17201	Elazığ	989	38.6443	39.2561
17203	Bingöl	1139	38.8847	40.5007
17204	Muş	1322	38.7509	41.5023
17208	Bitlis	1785	38.475	42.1625
17285	Hakkâri	1727	37.5745	43.7388



Şekil 3. Meteoroloji istasyonlarının konumları

2.2. Metot

Thornthwaite tipi aylık su bilançosu modelleri, yağış alanının kararlı durumdaki mevsimsel (iklimsel ortalama) veya sürekli değerlerini veya bölgesel su girdisini, kar örtüsünü, toprak nemini ve evapotranspirasyonu simüle etmek için kullanılan kavramsal modellerdir. Bu tip modeller için veri girdisi olarak, ilgili bölgeyi temsil eden yağış (P_m , $m:1, 2, 3, \dots, 12$) ve sıcaklık (T_m) parametreleri kullanılmaktadır. Bu parametreler kararlı durumdaki (steady-state) uygulamalarda aylık iklimsel ortalamalardır. Bu tarz modeller tipik olarak tek bir parametreye sahiptirler ve o da toprağın toprak-su depolama kapasitesidir. $Toprak_{maks}$ Denklem 1'deki gibi hesap edilir.

$$Toprak_{maks} = \theta_{ak} \cdot Z_{kb} \quad (1)$$

Burada θ_{ak} alan kapasitesini, Z_{kb} kök bölgesinin düşey derinliğini göstermektedir. $Toprak_{maks}$ bu çalışmada 100 mm olarak varsayılmıştır. Çalışmaya göre $Toprak_{maks}$ ayrıca belirlenebilir.

Aylık yağış Yağmur_m ve Kar_m olarak ikiye bölünür (Denklem 2 ve Denklem 3);

$$Yağmur_m = F_m \cdot P_m \quad (2)$$

$$Kar_m = (1 - F_m) \cdot P_m \quad (3)$$

Burada F_m erime faktörünü göstermektedir. Erime faktörünü (F_m) basitçe hesaplayan yaklaşım Denklem 4'te verilmektedir.

$$F_m = 0, T_m \leq 0 \text{ } ^\circ\text{C};$$

$$F_m = 0.167 \cdot T_m, 0 \text{ } ^\circ\text{C} < T_m < 6 \text{ } ^\circ\text{C}; \quad (4)$$

$$F_m = 1, T_m \geq 6 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Erime faktörü ayrıca sıcaklık-gösterge kar erimesi modelinde de aylık kar erimesini belirlemek için kullanılır (Denklem 5);

$$Erime_m = F_m \cdot (KÖ_{m-1} + Kar_m) \quad (5)$$

Burada KÖ kar örtüsünü, $KÖ_{m-1}$ ise m-1 ayının sonundaki kar örtüsünün su eşdeğerini göstermektedir. M ayının sonundaki kar örtüsü Denklem 6'daki gibi hesaplanır,

$$KÖ_m = (1 - F_m)^2 \cdot P_m + (1 - F_m) \cdot KÖ_{m-1} \quad (6)$$

O halde aylık su girdisi (veya kaynağı, water input) Denklem 7'deki gibi elde edilir:

$$W_m = Yağmur_m + Erime_m \quad (7)$$

Eğer su girdisi potansiyel evapotranspirasyonu aşarsa ($W_m - PET_m \geq 0$), evapotranspirasyon potansiyel oranda devam eder ve oluşan fazlalık toprak suyunu yeniden doldurur. Fakat toprak zaten su tutma kapasitesine ulaştıysa, toprak nemi sabit kalır ve fazlalık yüzeysel akışa dönüşür. Potansiyel evapotranspirasyon Hamon [8] denklemi ile hesap edilir (Denklem 8),

$$PET_m = 29.8 * Günler * GU * \frac{e_a(T_a)}{T_a + 273.2} \quad (8)$$

Burada Günler ay içindeki gün sayısını, GU ay için ortalama gün uzunluğunu ve $e_a(T_a)$, T_a ortalama sıcaklığındaki doymuş buhar basıncını göstermektedir. $e_a(T_a)$ Denklem 9'daki gibi hesaplanır,

$$e_a = 0.611 * \exp\left(\frac{17.3 * T_a}{T_a + 237.3}\right) \quad (9)$$

Potansiyel evapotranspirasyon, sıcaklığın üssel artan fonksiyonu olarak modellenmiştir. Örneğin potansiyel evapotranspirasyonun 20 °C'den 22 °C'ye yükselmesi, 10 °C'den 12 °C'ye yükselmeye göre çok daha fazladır.

Gün uzunluğu olan GU (saat), Denklem 10'daki gibi ifade edilir [9].

$$GU_m = \frac{2 * \cos^{-1}[-\tan(\delta_m) * \tan(\Lambda)]}{\omega} \quad (10)$$

Burada δ_m ayın 15. gününde akşamüzeri güneşe göre hesaplanan eğim açısını, Λ enlemi, ω ise dünyanın dönüşünün açısal hızını göstermektedir (0.2618 radyan/saat).

Toprak su bilançosu Denklem 11'deki gibi elde edilir.

$$Toprak_m = \text{minimum}\{Toprak_{maks}, [(W_m - PET_m) + Toprak_{m-1}]\} \quad (11)$$

Burada $Toprak_{maks}$, toprak profilinin ilk 200 cm'sindeki toprak su tutma kapasitesini göstermektedir.

Eğer PET su girdisinden daha büyükse ($W_m < PET_m$), evapotranspiration su girdisi + toprak su deposundan uzaklaşan kısma eşit olur. Toprak kuru hale geldikçe toprak suyunun ayrışması daha zor bir hale gelir. Toprak su deposundan uzaklaşan kısım Denklem 12'deki gibi hesap edilir,

$$\Delta_{Toprak} = Toprak_{m-1} - Toprak_m = Toprak_{m-1} * \left[1 - \exp\left(-\frac{(PET_m - W_m)}{Toprak_{maks}}\right)\right] \quad (12)$$

Bu durumda gerçek evapotranspirasyon (GET_m) PET_m 'in veya ($\Delta_{Toprak} + W_m$)'in daha küçüğüne eşit olur. Açık ise PET_m ile GET_m arasındaki farktır.

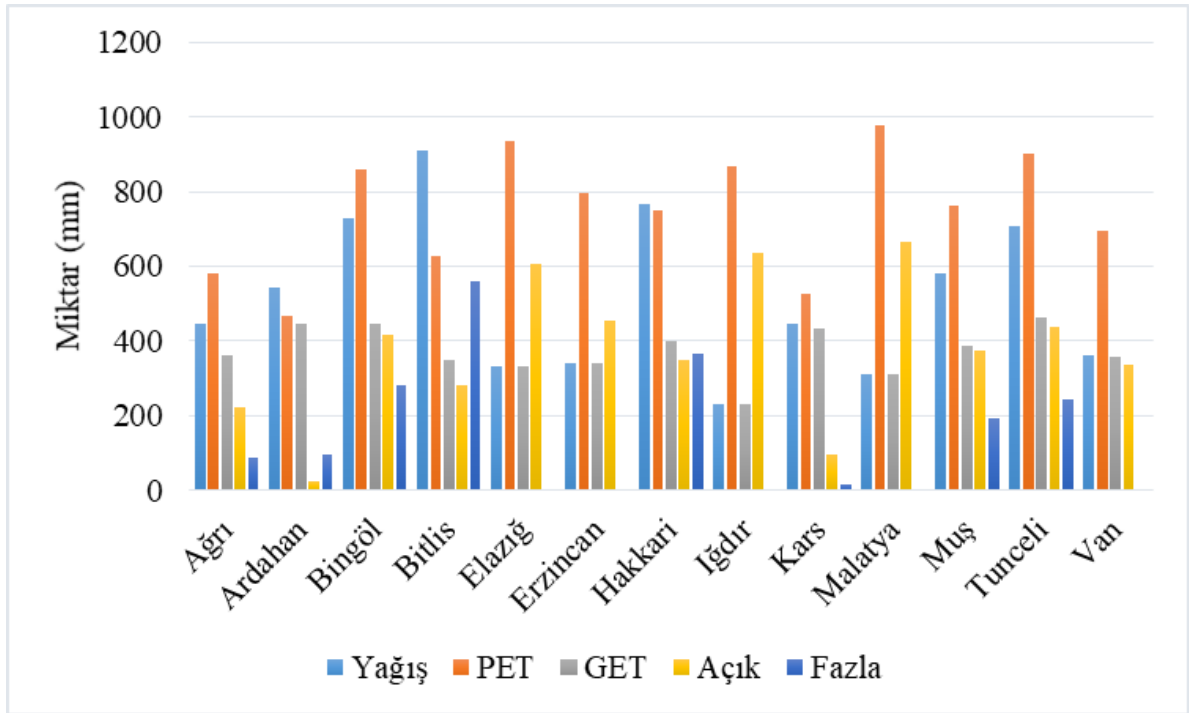
3. Bulgular ve Tartışma

Çalışmanın bu bölümünde Thornthwaite tipi su bilançosu yöntemi ile hesap edilen su bilançosu bileşenlerinin yıllık döngüsü il il tablo ve grafik şeklinde verilmiştir. Bazı illerde sadece tablo olarak verilmesi tercih edilmiştir. Tablo 2'de genel olarak tüm istasyonların 2010-2018 yılları arasındaki su bilançosuna göre açık (deficit) ve fazla (surplus) değerleri görülmektedir. Tablo 2'ye göre yağışın en fazla olduğu istasyon yıllık 908 mm ortalama ile Bitlis istasyonudur. En az yağış ise Iğdır istasyonundadır. Potansiyel evapotranspirasyon en az Ardahan ilinde iken en yüksek Malatya ilindedir. Su bilançosuna göre açığın en fazla olduğu il Malatya'dır. Su fazlasının en çok olduğu il ise Bitlis'tir. Elazığ, Erzincan, Malatya ve Iğdır istasyonlarında ise yüzeysel akışa geçecek su fazlası yoktur. Şekil

4’de ise bu değerlerin grafik hali yer almaktadır. İstasyonlarda **Fazla** olarak bulunan değerler yüzeysel akışa geçmiştir. Yüzeysel akış ve Fazla değerleri aynıdır.

Tablo 2. İstasyonların su bilançosuna göre Açık ve Fazla değerleri (mm/yıl)

	Yağış	PET	GET	Açık	Fazla
Ağrı	447	581	360	221	87
Ardahan	542	469	445	24	97
Bingöl	727	861	445	416	282
Bitlis	908	628	348	280	560
Elazığ	331	936	331	605	0
Erzincan	341	796	341	455	0
Hakkari	767	749	399	350	368
İğdır	233	870	233	637	0
Kars	447	528	432	96	15
Malatya	313	977	313	664	0
Muş	581	761	387	374	194
Tunceli	709	901	465	436	244
Van	363	693	358	335	5



Şekil 4. İstasyonların su bilançosu parametre grafikleri

Thornthwaite tipi aylık su bilançosunda yer alan kısaltmalar ve açıklamaları Tablo 3’te verilmektedir.

Tablo 3. Tablolarda yer alan parametreler ve açıklamaları

Parametre	Açıklama
AY	Aylık Yağış
AOS	Aylık Ort. Sıcaklık
EF	Erime Faktörü
YODY	Yağmur Olarak Düşen Yağış
KODY	Kar Olarak Düşen Yağış
KÖ	Kar Örtüsü
KE	Kar Erimesi
SG	Su Girdisi
PET	Potansiyel Evapotranspirasyon
NSG	Net Su Girdisi
TN	Toprak Nemi
ΔTN	Toprak Nemindeki Değişim
GET	Gerçek Evapotranspirasyon
B&A	Beslenme&Akış

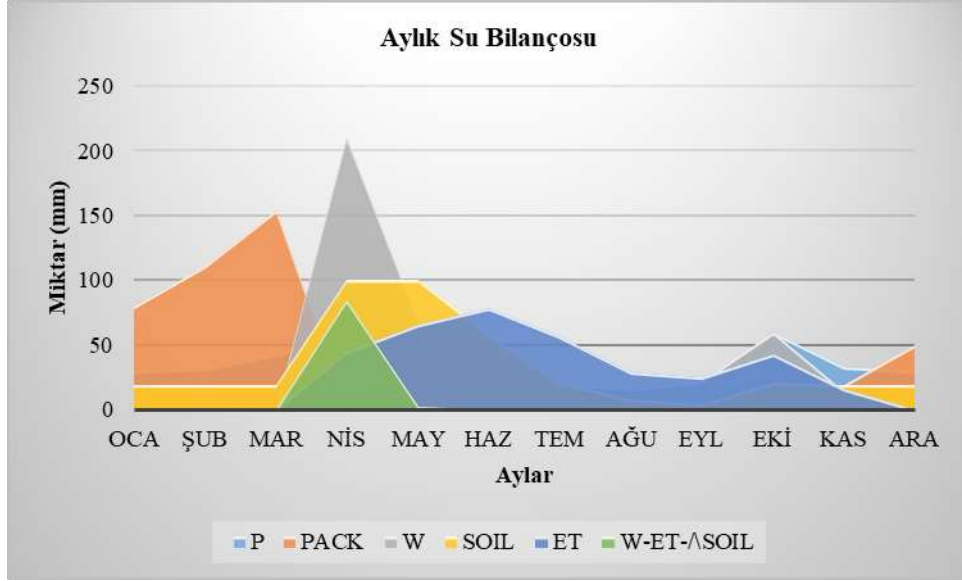
3.1. Ağrı İli Su Bilançosu Sonuçları

Tablo 4'e göre Ağrı istasyonunda yıllık toplam yağış 447 mm'dir. Kar birikimi Kasım, Aralık, Ocak, Şubat ve Mart aylarında gerçekleşmektedir. Kar erimesinin neredeyse tamamı Nisan ayında gerçekleşmektedir. Hamon metoduna göre PET 581 mm'dir. En yüksek PET Temmuz ayında görülmüştür. 360 mm GET sonucunda 87 mm yüzeysel akış gerçekleşmiştir. Haziran ayından Ekim ayına kadar su eksiği görülür. Yağış PET'den küçüktür. Toprak nemi Nisan ve Mayıs aylarında maksimum kapasitededir. Ağrı İli Thornthwaite tipi aylık su bilançosu grafiği Şekil 5'te görülmektedir.

Tablo 4. Ağrı İli Thornthwaite tipi su bilançosu tablosu

Parametre	AYLAR												Yıl
	O	Ş	M	N	M	H	T	A	E	E	K	A	
AY	30	32	43	56	68	37	21	16	22	59	33	30	447
AOS	-8.2	-7.6	-0.1	7.6	12.2	17.0	21.9	22.5	17.3	9.6	1.5	-6.5	
EF	0.00	0.00	0.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.25	0.00	
YODY	0	0	0	56	68	37	21	16	22	59	8	0	287
KODY	30	32	43	0	0	0	0	0	0	0	25	30	160
KÖ	79	111	154	0	0	0	0	0	0	0	19	49	
KE	0	0	0	154	0	0	0	0	0	0	6	0	160
SG	0	0	0	210	68	37	21	16	22	59	14	0	447
PET	0	0	0	45	66	92	120	116	78	43	22	0	581
NSG	0	0	0	165	3	-55	-99	-100	-56	16	-8	0	
TN	19	19	19	100	100	58	21	8	5	21	19	19	
ΔTN	0	0	0	81	0	-42	-36	-14	-3	16	-2	0	
GET	0	0	0	45	66	79	57	29	25	43	16	0	360
B&A	0	0	0	85	3	0	0	0	0	0	0	0	87

*AOS °C, diğer parametreler mm cinsindedir.



Şekil 5. Ağrı İli Thornthwaite tipi aylık su bilançosu grafiği

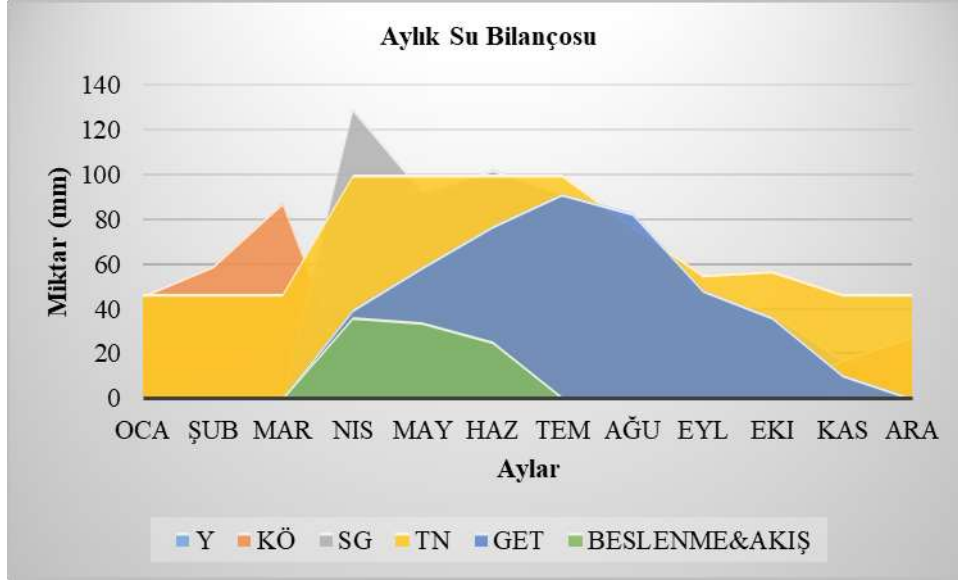
3.2. Ardahan İli Su Bilançosu Sonuçları

Tablo 5'e göre Ardahan istasyonu Türkiye'nin ve çalışma bölgesinin en soğuk şehridir. Yıllık 542 mm yağışa sahiptir. En yüksek PET Temmuz ayında görülmektedir. 2010-2018 yılları arasında ortalama 97 mm yüzeysel akış gerçekleşmiştir. Nisan, Mayıs, Haziran ve Temmuz aylarında toprak nemi maksimum kapasitededir. Kar örtüsü Kasım ayından Nisan ayına kadar görülür. Nisan ayında kar erimeleri başlar. Ağustos ve Ekim aylarında su eksiği ortaya çıkar. Ardahan İli Thornthwaite tipi aylık su bilançosu grafiği Şekil 6'da görülmektedir.

Tablo 5. Ardahan İli Thornthwaite tipi su bilançosu tablosu

Parametre	AYLAR												Yıl
	O	Ş	M	N	M	H	T	A	E	E	K	A	
AY	18	13	28	47	88	102	92	60	27	38	18	10	542
AOS	-8.4	-7.7	-0.5	5.7	10.3	14.0	17.1	17.3	13.1	7.0	0.0	-6.4	
EF	0.00	0.00	0.00	0.95	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	
YODY	0	0	0	44	88	102	92	60	27	38	0	0	451
KODY	18	13	28	3	0	0	0	0	0	0	18	10	90
KÖ	46	59	88	5	0	0	0	0	0	0	18	27	
KE	0	0	0	85	5	0	0	0	0	0	0	0	90
SG	0	0	0	129	93	102	92	60	27	38	0	0	542
PET	0	0	0	40	59	77	91	86	60	36	20	0	469
NSG	0	0	0	90	34	25	1	-26	-34	2	-20	0	
TN	47	47	47	100	100	100	100	77	55	57	47	47	
^TN	0	0	0	53	0	0	0	-23	-22	2	-10	0	
GET	0	0	0	40	59	77	91	83	49	36	10	0	445
B&A	0	0	0	36	34	25	1	0	0	0	0	0	97

*AOS °C, diğer parametreler mm cinsindedir.



Şekil 6. Ardahan İli Thornthwaite tipi aylık su bilançosu grafiği

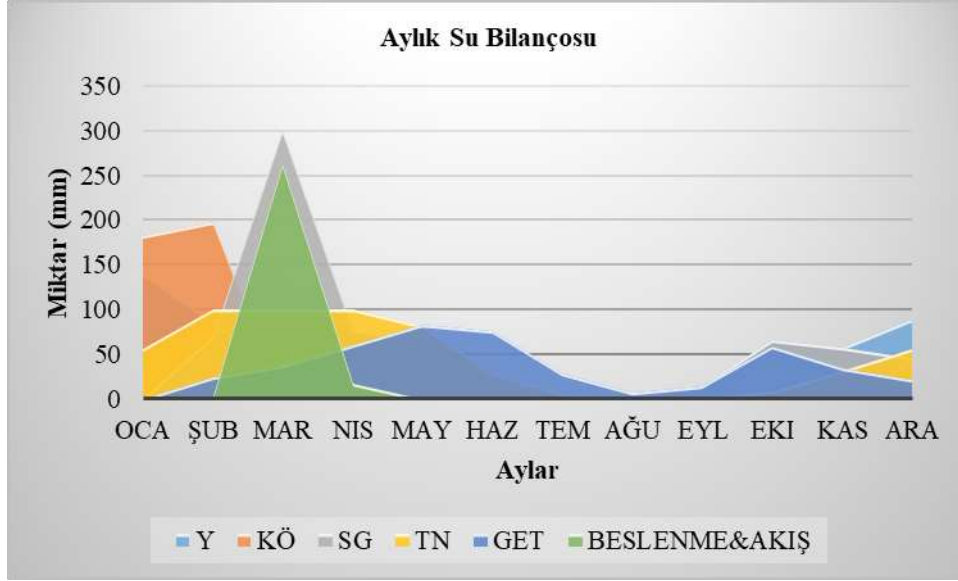
3.3. Bingöl İli Su Bilançosu Sonuçları

Tablo 6'ya göre Bingöl istasyonunda yıllık ortalama 727 mm yağış görülür. Kar örtüsü Aralık, Ocak ve Şubat aylarında oluşur. Kar erimesi ise Şubat ayında başlar ve Mart ayında maksimuma ulaşır. Mayıs ayından Ekim ayına kadar su açığı gözlemlenir. En yüksek PET Temmuz ayında meydana gelir. Toprak nemi Şubat, Mart ve Nisan aylarında maksimum kapasitededir. 2010-2018 yılları arasında yıllık ortalama 283 mm yüzeysel akış meydana gelmiştir. Yağış PET'den küçüktür. Bingöl İli Thornthwaite tipi aylık su bilançosu grafiği Şekil 7'de görülmektedir.

Tablo 6. Bingöl İli Thornthwaite tipi su bilançosu tablosu

Parametre	AYLAR												Yıl
	O	Ş	M	N	M	H	T	A	E	E	K	A	
AY	141	86	102	78	65	23	5	2	14	66	57	88	727
AOS	-0.8	1.3	6.4	12.2	16.5	22.6	27.2	27.3	22.0	14.5	7.4	1.9	
EF	0.00	0.21	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.31	
YODY	0	18	102	78	65	23	5	2	14	66	57	27	458
KODY	141	68	0	0	0	0	0	0	0	0	0	61	269
KÖ	183	198	0	0	0	0	0	0	0	0	0	42	
KE	0	52	198	0	0	0	0	0	0	0	0	19	269
SG	0	70	300	78	65	23	5	2	14	66	57	46	727
PET	0	24	38	60	85	126	161	151	102	59	34	22	861
NSG	0	47	262	18	-20	-103	-155	-149	-88	8	24	24	
TN	56	100	100	100	82	29	6	1	1	8	32	56	
ΔTN	0	44	0	0	-18	-53	-23	-5	-1	8	24	24	
GET	0	24	38	60	83	76	29	7	14	59	34	22	445
B&A	0	3	262	18	0	0	0	0	0	0	0	0	283

*AOS °C, diğer parametreler mm cinsindedir.



Şekil 7. Bingöl İli Thornthwaite tipi aylık su bilançosu grafiği

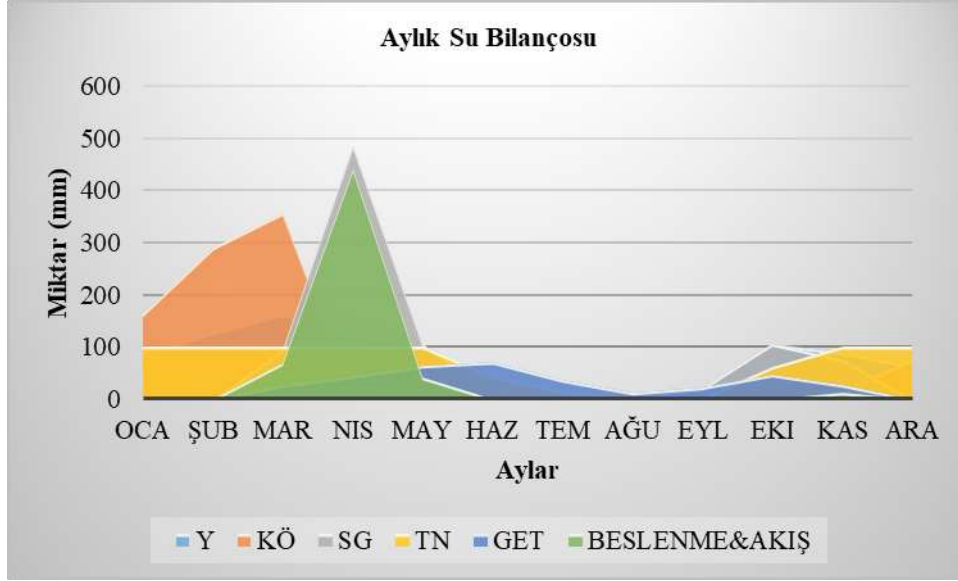
3.4. Bitlis İli Su Bilançosu Sonuçları

Tablo 7'ye göre çalışma alanında en yüksek kar örtüsü miktarı Bitlis İli'ndedir. Kasım ve Mart ayları arasında kar örtüsü oluşur. Mart ve Nisan aylarında kar erimeleri gerçekleşir. Kasım ayından Mayıs ayına kadar toprak nemi maksimum kapasitededir. Haziran ve Eylül ayları arasında su açığı meydana gelir. Yağış PET'den büyüktür. 2010-2018 yılları arasında yıllık ortalama 561 mm yüzeysel akış meydana gelmiştir. Bitlis İli Thornthwaite tipi aylık su bilançosu grafiği Şekil 8'de görülmektedir.

Tablo 7. Bitlis İli Thornthwaite tipi su bilançosu tablosu

Parametre	AYLAR												Yıl
	O	Ş	M	N	M	H	T	A	E	E	K	A	
AY	85	127	162	129	105	14	6	3	19	106	89	63	908
AOS	-4.6	-3.2	1.0	7.3	12.1	17.9	22.9	23.0	18.0	10.6	3.7	-3.0	
EF	0.00	0.00	0.16	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.61	0.00	
YODY	0	0	26	129	105	14	6	3	19	106	54	0	463
KODY	85	127	136	0	0	0	0	0	0	0	35	63	446
KÖ	162	289	356	0	0	0	0	0	0	0	14	77	
KE	0	0	68	356	0	0	0	0	0	0	21	0	446
SG	0	0	94	485	105	14	6	3	19	106	75	0	908
PET	0	0	26	44	65	96	126	118	81	46	26	0	628
NSG	0	0	68	441	41	-81	-119	-115	-62	60	49	0	
TN	100	100	100	100	100	44	13	4	2	62	100	100	
∆TN	0	0	0	0	0	-56	-31	-9	-2	60	38	0	
GET	0	0	26	44	65	70	37	12	21	46	26	0	348
B&A	0	0	68	441	41	0	0	0	0	0	11	0	561

*AOS °C, diğer parametreler mm cinsindedir.



Şekil 8. Bitlis İli Thornthwaite tipi aylık su bilançosu grafiği

3.5. Elazığ İli Su Bilançosu Sonuçları

Tablo 8'e göre Elazığ istasyonunda su fazlası ya da yüzeysel akış oluşmamıştır. Kar örtüsü Aralık ve Şubat ayları arasında oluşur. Kar erimesi de Aralık ve Mart ayları arasında gerçekleşir. Toprak nemi 2010-2018 yılları arasında maksimum kapasite olan 100 mm'ye ulaşamamıştır. PET değeri neredeyse meydana gelen yağışın 3 katıdır. Şubat ve Mart ayları dışında su fazlası yoktur. Buradaki su fazlası da kar erimelerinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 8. Elazığ İli Thornthwaite tipi su bilançosu tablosu

Parametre	AYLAR												Yıl
	O	Ş	M	N	M	H	T	A	E	E	K	A	
AY	35	41	39	43	55	10	2	0	8	32	33	33	331
AOS	1.4	3.3	7.9	13.2	17.6	23.7	28.0	28.3	23.1	15.3	7.9	2.6	
EF	0.23	0.55	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.43	
YODY	8	23	39	43	55	10	2	0	8	32	33	14	267
KODY	27	18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	19	64
KÖ	29	21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11	
KE	9	26	21	0	0	0	0	0	0	0	0	8	64
SG	17	49	60	43	55	10	2	0	8	32	33	22	331
PET	22	27	41	64	90	135	168	160	109	62	35	23	936
NSG	-5	22	19	-21	-36	-125	-166	-159	-101	-30	-1	-1	
TN	0	22	41	33	23	7	1	0	0	0	0	0	
ΔTN	0	22	19	-8	-10	-16	-5	-1	0	0	0	0	
GET	17	27	41	51	64	26	7	1	8	32	33	22	331
B&A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

*AOS °C, diğer parametreler mm cinsindedir.

3.6. Erzincan İli Su Bilançosu Sonuçları

Tablo 9'a göre Erzincan istasyonunda da su fazlası ya da yüzeysel akış meydana gelmemiştir. En yüksek PET değeri Temmuz ayında görülmüştür. PET değeri yağıştan daha fazladır.

Tablo 9. Erzincan İli Thornthwaite tipi su bilançosu tablosu

Parametre	AYLAR												Yıl
	O	Ş	M	N	M	H	T	A	E	E	K	A	
AY	29	26	43	51	66	24	18	5	13	29	22	16	341
AOS	-0.9	1.4	6.5	11.9	15.9	20.9	25.0	25.5	20.5	12.9	6.0	1.0	
EF	0.00	0.24	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.17	
YODY	0	6	43	51	66	24	18	5	13	29	22	3	280
KODY	29	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13	61
KÖ	39	45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11	
KE	0	14	45	0	0	0	0	0	0	0	0	2	61
SG	0	20	88	51	66	24	18	5	13	29	22	5	341
PET	0	24	38	59	82	115	143	137	94	53	30	20	796
NSG	0	-4	50	-8	-16	-91	-125	-132	-81	-24	-8	-16	
TN	0	0	51	47	40	16	5	1	1	0	0	0	
ΔTN	0	0	50	-4	-7	-24	-11	-3	-1	0	0	0	
GET	0	20	38	55	73	48	29	9	14	29	22	5	341
B&A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

*AOS °C, diğer parametreler mm cinsindedir.

3.7. Hakkâri İli Su Bilançosu Sonuçları

Tablo 10. Hakkâri İli Thornthwaite tipi su bilançosu tablosu

Parametre	AYLAR												Yıl
	O	Ş	M	N	M	H	T	A	E	E	K	A	
AY	78	64	108	100	155	33	5	5	8	78	69	65	767
AOS	-2.6	-0.7	4.5	10.1	15.0	21.1	25.8	25.9	21.3	13.3	6.2	-0.5	
EF	0.00	0.00	0.76	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	
YODY	0	0	82	100	155	33	5	5	8	78	69	0	534
KODY	78	64	26	0	0	0	0	0	0	0	0	65	233
KÖ	143	206	56	0	0	0	0	0	0	0	0	65	
KE	0	0	176	56	0	0	0	0	0	0	0	0	233
SG	0	0	258	156	155	33	5	5	8	78	69	0	767
PET	0	0	33	53	77	115	148	139	98	55	31	0	749
NSG	0	0	225	104	78	-82	-143	-134	-90	24	37	0	
TN	62	62	100	100	100	44	11	3	1	25	62	62	
ΔTN	0	0	38	0	0	-56	-33	-8	-2	24	37	0	
GET	0	0	33	53	77	89	38	13	9	55	31	0	399
B&A	0	0	187	104	78	0	0	0	0	0	0	0	368

*AOS °C, diğer parametreler mm cinsindedir.

Tablo 10'a göre Hakkâri istasyonunda yıllık yağış miktarı hesap edilen Potansiyel Evapotranspirasyona göre fazladır. Mart, Nisan ve Mayıs aylarında toprak nemi maksimum kapasitededir. Kar erimeleri Mart ve Nisan aylarında meydana gelir. Haziran ve Eylül ayları arasında su açığı oluşur. Hakkâri İli Thornthwaite tipi aylık su bilançosu grafiği Şekil 9'da görülmektedir.



Şekil 9. Hakkâri İli Thornthwaite tipi aylık su bilançosu grafiği

3.8. Iğdır İli Su Bilançosu Sonuçları

Tablo 11'e göre Iğdır istasyonu çalışma alanında en düşük yağışın görüldüğü istasyondur. Düşük yağışın yanında PET değerleri çok yüksektir. GET yıllık yağış miktarıyla aynıdır. Şubat ayından Kasım ayına kadar su eksikliği vardır. Kar erimeleri Şubat ve Mart ayında gerçekleşir. Temmuz ayında PET maksimuma ulaşmıştır.

Tablo 11. Iğdır İli Thornthwaite tipi su bilançosu tablosu

Parametre	AYLAR												Yıl
	O	Ş	M	N	M	H	T	A	E	E	K	A	
AY	10	12	9	35	49	26	13	8	9	33	19	10	233
AOS	-1.3	1.9	8.6	14.2	18.4	23.7	27.4	26.8	22.2	13.9	6.3	-0.4	
EF	0.00	0.31	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	
YODY	0	4	9	35	49	26	13	8	9	33	19	0	205
KODY	10	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	28
KÖ	20	19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	
KE	0	9	19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	28
SG	0	13	28	35	49	26	13	8	9	33	19	0	233
PET	0	25	43	69	96	136	164	148	104	56	31	0	870
NSG	0	-12	-15	-33	-47	-110	-151	-140	-95	-24	-12	0	
TN	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
ΔTN	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
GET	0	13	28	35	49	26	13	8	9	33	19	0	233
B&A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

*AOS °C, diğer parametreler mm cinsindedir.

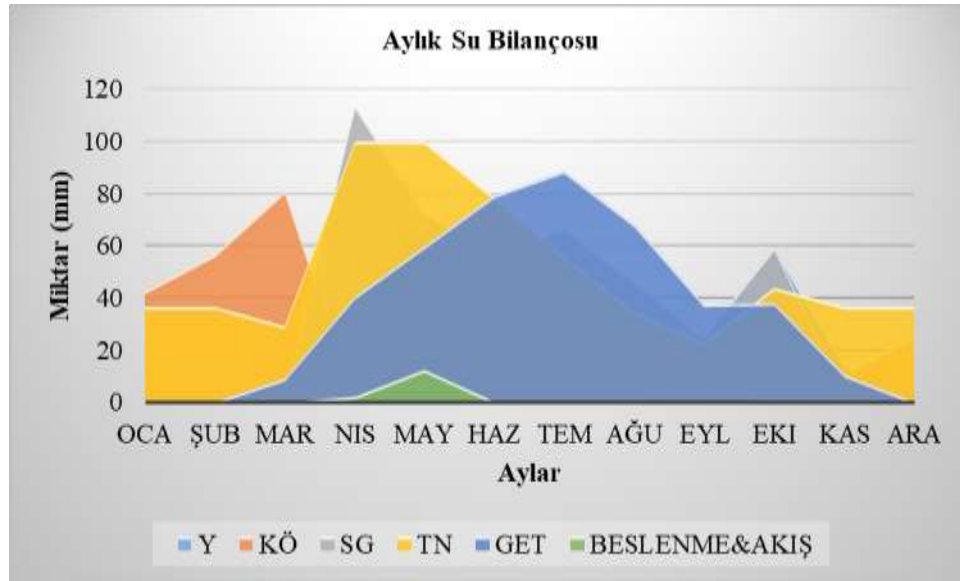
3.9. Kars İli Su Bilançosu Sonuçları

Tablo 12'ye göre Kars istasyonunda yıllık 447 mm yağış görülür. Yağışın 84 mm'si kar olarak düşer. Yıllık PET değeri yıllık yağış değerinden daha fazladır. 2010-2018 yılları arasında ortalama 15 mm yüzeysel akış meydana gelmiştir. En yüksek PET Temmuz ayında görülür. Nisan ve Mayıs aylarında toprak nemi maksimum kapasitesine ulaşmıştır. Kars İli Thornthwaite tipi aylık su bilançosu grafiği Şekil 10'da görülmektedir.

Tablo 12. Kars İli Thornthwaite tipi su bilançosu tablosu

Parametre	AYLAR												Yıl
	O	Ş	M	N	M	H	T	A	E	E	K	A	
AY	17	14	26	32	73	58	67	47	25	59	14	14	447
AOS	-7.9	-6.8	0.1	6.0	10.7	15.1	18.7	18.9	14.9	7.8	0.7	-6.4	
EF	0.00	0.00	0.01	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.12	0.00	
YODY	0	0	0	32	73	58	67	47	25	59	2	0	363
KODY	17	14	25	0	0	0	0	0	0	0	12	14	84
KÖ	43	57	81	0	0	0	0	0	0	0	11	25	
KE	0	0	1	81	0	0	0	0	0	0	2	0	84
SG	0	0	1	113	73	58	67	47	25	59	3	0	447
PET	0	0	24	41	60	82	100	94	67	38	21	0	528
NSG	0	0	-23	73	13	-24	-33	-48	-42	21	-18	0	
TN	37	37	29	100	100	78	56	35	23	44	37	37	
ΔTN	0	0	-8	71	0	-22	-22	-21	-12	21	-7	0	
GET	0	0	9	41	60	79	89	68	37	38	10	0	432
B&A	0	0	0	2	13	0	0	0	0	0	0	0	15

*AOS °C, diğer parametreler mm cinsindedir.



Şekil 10. Kars İli Thornthwaite tipi aylık su bilançosu grafiği

3.10. Malatya İli Su Bilançosu Sonuçları

Tablo 13'e göre Malatya istasyonunda yüzeysel akış meydana gelmemiştir. Toprak nemi Şubat ayı dışında zemin rezervlerinden karşılanmaktadır.

Tablo 13. Malatya İli Thornthwaite tipi su bilançosu tablosu

Parametre	AYLAR												Yıl
	O	Ş	M	N	M	H	T	A	E	E	K	A	
AY	33	46	33	35	41	7	4	3	11	42	30	30	313
AOS	1.6	4.2	8.8	14.2	18.4	24.4	28.7	29.1	24.2	15.9	8.7	3.1	
EF	0.27	0.70	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.52	
YODY	9	32	33	35	41	7	4	3	11	42	30	16	261
KODY	24	14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14	52
KÖ	23	11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	
KE	8	25	11	0	0	0	0	0	0	0	0	7	52
SG	17	57	44	35	41	7	4	3	11	42	30	23	313
PET	22	29	44	68	95	139	174	166	116	64	37	24	977
NSG	-5	28	0	-33	-54	-132	-170	-164	-105	-22	-7	-1	
TN	0	28	28	20	12	3	1	0	0	0	0	0	
ΔTN	0	28	0	-8	-8	-9	-3	0	0	0	0	0	
GET	17	29	44	43	50	16	6	3	11	42	30	23	313
B&A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

*AOS °C, diğer parametreler mm cinsindedir.

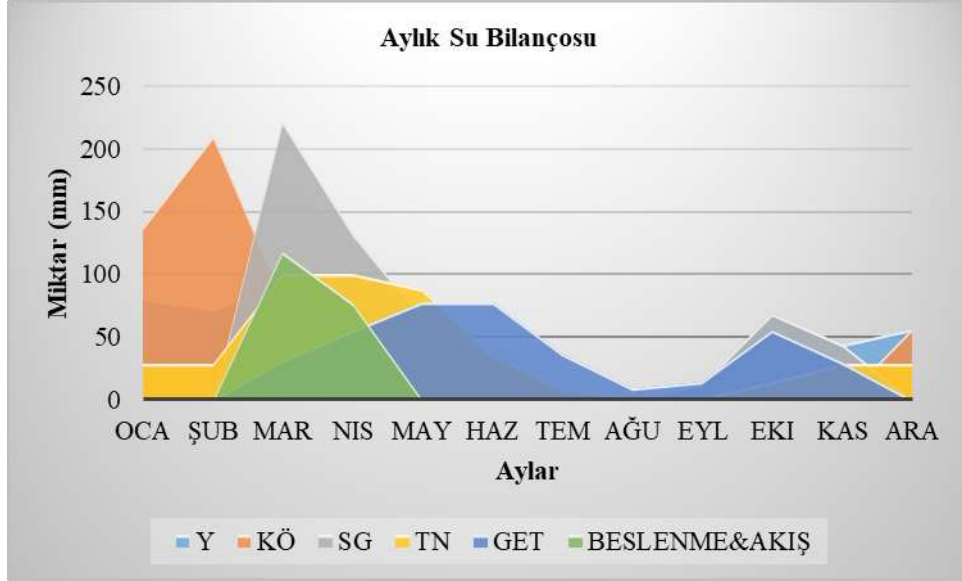
3.11. Muş İli Su Bilançosu Sonuçları

Tablo 14. Muş İli Thornthwaite tipi su bilançosu tablosu

Parametre	AYLAR												Yıl
	O	Ş	M	N	M	H	T	A	E	E	K	A	
AY	81	72	92	51	66	26	9	2	13	68	44	56	581
AOS	-4.7	-3.0	4.0	10.7	15.2	21.0	26.2	26.5	21.5	13.4	5.5	-1.9	
EF	0.00	0.00	0.66	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.92	0.00	
YODY	0	0	61	51	66	26	9	2	13	68	41	0	338
KODY	81	72	31	0	0	0	0	0	0	0	3	56	243
KÖ	137	210	81	0	0	0	0	0	0	0	0	56	
KE	0	0	160	81	0	0	0	0	0	0	3	0	243
SG	0	0	221	132	66	26	9	2	13	68	44	0	581
PET	0	0	32	55	79	115	152	144	99	55	30	0	761
NSG	0	0	189	77	-13	-89	-143	-142	-87	14	14	0	
TN	29	29	100	100	88	36	9	2	1	14	29	29	
ΔTN	0	0	71	0	-12	-52	-28	-7	-1	14	14	0	
GET	0	0	32	55	78	78	37	9	14	55	30	0	387
B&A	0	0	117	77	0	0	0	0	0	0	0	0	194

*AOS °C, diğer parametreler mm cinsindedir.

Tablo 14'e göre Muş istasyonunda en fazla kar örtüsü Şubat ayında oluşur. Yüzeysel akış en fazla Mart ayında görülür. Mart ve Nisan aylarında toprak nemi maksimuma ulaşır. Muş İli Thornthwaite tipi aylık su bilançosu grafiği Şekil 11'de görülmektedir.



Şekil 11. Muş İli Thornthwaite tipi aylık su bilançosu grafiği

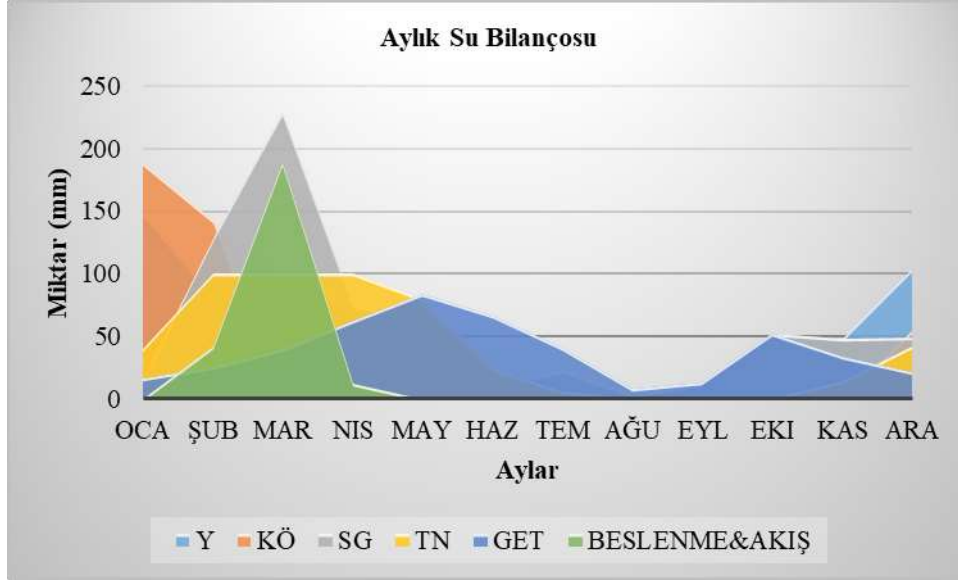
3.12. Tunceli İli Su Bilançosu Sonuçları

Tablo 15'e göre Tunceli istasyonunda 244 mm yüzeysel akış meydana gelmiştir. PET değeri yağış değerinden daha fazladır. En fazla su girdisi Mart ayında görülür. En fazla su açığı Ağustos ayında meydana gelir. Tunceli İli Thornthwaite tipi aylık su bilançosu grafiği Şekil 12'de görülmektedir.

Tablo 15. Tunceli İli Thornthwaite tipi su bilançosu tablosu

Parametre	AYLAR												Yıl
	O	Ş	M	N	M	H	T	A	E	E	K	A	
AY	149	82	87	75	65	11	22	3	13	52	48	103	709
AOS	0.2	2.4	7.4	12.8	16.8	22.9	27.5	27.8	22.3	14.7	7.4	1.7	
EF	0.04	0.40	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.28	
YODY	6	33	87	75	65	11	22	3	13	52	48	28	442
KODY	143	49	0	0	0	0	0	0	0	0	0	74	266
KÖ	189	142	0	0	0	0	0	0	0	0	0	54	
KE	8	96	142	0	0	0	0	0	0	0	0	21	266
SG	14	128	229	75	65	11	22	3	13	52	48	49	709
PET	20	26	40	62	87	128	163	156	104	59	33	21	901
NSG	-6	103	189	12	-22	-117	-141	-152	-91	-7	14	27	
TN	40	100	100	100	80	25	6	1	1	0	15	42	
ΔTN	-2	60	0	0	-20	-55	-19	-5	-1	0	14	27	
GET	17	26	40	62	84	67	41	8	13	52	33	21	465
B&A	0	42	189	12	0	0	0	0	0	0	0	0	244

*AOS °C, diğer parametreler mm cinsindedir.



Şekil 12. Tunceli İli Thornthwaite tipi aylık su bilançosu grafiği

3.13. Van İli Su Bilançosu Sonuçları

Tablo 16'ya göre Van istasyonunda sadece Nisan ayında toprak nemi maksimum kapasitesine ulaşmıştır. PET değeri yıllık yağış değerinden daha fazladır. En fazla su açığı Temmuz ayında meydana gelir. 363 mm yıllık yağışın 103 mm'si kar olarak düşer. Toprak nemindeki azalış en çok Haziran ayında oluşur.

Tablo 16. Van İli Thornthwaite tipi su bilançosu tablosu

Parametre	AYLAR												Yıl
	O	Ş	M	N	M	H	T	A	E	E	K	A	
AY	38	20	38	54	52	18	3	4	15	61	28	30	363
AOS	-1.2	-0.2	3.9	9.3	13.8	19.2	23.3	23.5	18.9	11.9	5.2	0.6	
EF	0.00	0.00	0.65	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.86	0.11	
YODY	0	0	25	54	52	18	3	4	15	61	24	3	260
KODY	38	20	14	0	0	0	0	0	0	0	4	27	103
KÖ	63	83	34	0	0	0	0	0	0	0	1	25	
KE	0	0	63	34	0	0	0	0	0	0	3	3	103
SG	0	0	87	88	52	18	3	4	15	61	28	6	363
PET	0	0	32	50	72	104	129	122	85	50	29	20	693
NSG	0	0	56	38	-20	-86	-126	-117	-71	11	-2	-14	
TN	11	11	67	100	82	35	10	3	2	13	13	11	
ΔTN	0	0	56	33	-18	-47	-25	-7	-2	11	0	-2	
GET	0	0	32	50	70	65	28	11	16	50	28	8	358
B&A	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	5

*AOS °C, diğer parametreler mm cinsindedir.

4. Sonuç ve Öneriler

Su bulunabilirliği, 21. yüzyılda önemli bir husus haline gelmektedir. Su bilançoları, su kullanıcılarının ve yöneticilerinin hidrolojik çevrimi ölçmek için kullandıkları araçlardır. Bir su bilançosu, su hareketi oranlarının ve atmosferin, arazi yüzeyinin ve yeraltı yüzeyinin tamamının veya bir kısmındaki su

deposundaki değişimin bir muhasebesidir. Kavram olarak basit olmasına rağmen, su bilançolarının doğru bir şekilde belirlenmesi zor olabilir. Bu çalışmada da Doğu Anadolu Bölgesi'nde Thornthwaite tipi aylık su bilançosu hazırlanmıştır. Bu bölge hidrolojik çevrimin bütün parametrelerini içermektedir. Özellikle kar parametresi bu bölgede diğer bölgelere göre daha fazla önem kazanmaktadır. Çünkü kar donmuş halde uzun süre toprak üzerinde kaldığından dolayı önemli bir diğer parametre olan yüzeysel akışı etkilemektedir. Çalışma bölgesinde 13 meteoroloji istasyonunda yapılan analiz sonuçlarına göre bölgede özellikle Temmuz ayında PET değerleri maksimuma ulaşmaktadır. Karasal iklimin egemen olduğu bölgede Elazığ, Erzincan, Iğdır ve Malatya'da su kaynaklarını besleyecek yüzeysel akışın olmadığı ortaya çıkmıştır. Karın daha çok yağdığı bölgelerde örneğin Bitlis istasyonunda yüzeysel akış da fazla meydana gelmiştir. Yüzeysel akış su kaynaklarını beslediğinden dolayı bu tip çalışmalar göz önüne alınmalıdır. Halkın ve karar vericilerin, su bilançolarındaki belirsizliklerin ve bu belirsizliklerin insan ve çevre ihtiyaçları için ne kadar su kullanabileceğinin değerlendirilmesindeki göreceli önemini takdir etmesi önemlidir.

Kaynaklar

- [1] Moghaddam E.T., Mohammadkhan S. 2017. An Estimation of Thornthwaite Monthly Water-Balance in Mighan Sub-Basin. *Natural Environment Change, Winter & Spring*, 3 (1): 71-80.
- [2] Dönmez S. 2018. Akşehir Gölü'ndeki Su Çekilmesinin Meteorolojik ve Uydu Verileri ile İncelenmesi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33 (1): 177-188.
- [3] Lutz A.J. 2009. The Water Balance of the Okanogan River Watershed in the United States, The Okanogan Conservation District 1251 South Second Avenue Okanogan, WA 98840.
- [4] McCabe G.J., Markstrom S.L. 2017. A monthly water-balance model driven by a graphical user interface, U.S.Geological Survey Open-File report 6 p.
- [5] Thornthwaite C.W., Mather J.R. 1955. The Water Balance. *Publications in Climatology* 8.
- [6] Vörösmarty C.J., Federer C.A., Schloss A.L. 1998. Evaporation functions compared on US watersheds: possible implications for global-scale water balance and terrestrial ecosystem modeling, *Journal of Hydrology*, 207:147-169.
- [7] Google Earth Pro Version 7.3. 2018. Eastern Anatolia Region, Turkey. NOAA, DigitalGlobe 2018, <https://www.google.com/earth/download/gep/agree.html>. (Erişim tarihi: 20.12.2018).
- [8] Hamon W.R. 1963. Computation of direct runoff amounts from storm rainfall. *International Association of Scientific Hydrology Publication*, 63:52-62.
- [9] Dingman S.L. 2002. *Physical Hydrology*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.

Derleme / Review

Güncel Gelişmeler Işığında Kütleçekimsel Alan Denklemlerinin Gözden Geçirilmesi

Şilan BATURAY*, Figen BİNBAŞ

Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü
(ORCID: 0000-0002-8122-6671) (ORCID: 0000-0002-1390-4151)

Öz

Genel Göreliliğin alan denklemleri Einstein tarafından 1915 yılında elde edildi. Genel görelilik teorisinin temel denklemleri kütleçekimsel etkileşimleri açıklar ve evrenin yapısını anlamak için modeller üretir. Kozmolojik sabiti içeren Einstein alan denklemleri bulunduğundan beri, çoğu fizikçi genel görelilik teorisi kapsamında kozmolojik terim λ ile ve evrensel kütleçekim sabiti G 'deki değişim ile ilgilenmektedir.

Bu çalışmada, enerji-momentum tensörü ile dört-boyutlu Lorentz manifoldu olan ve kütle, enerji ve momentumun varlığıyla kapsanan uzay-zaman eğriliği arasındaki ilişki araştırılmaktadır. Ek olarak, evrenin diğer görünüşlerini tartışmak üzere Einstein alan denklemlerine odaklanıldı. Bu amaçla, Genel göreliliğin temel ilkelerine dayanan kütleçekimsel alan denklemleri göz önüne alınmıştır. Daha sonra, genel görelilik teorisinin en önemli öngörülerinden biri olan ve son yıllarda saptanan kütleçekim dalgalarının özelliklerinden söz ederek, kütleçekim dalgalarının evrenin doğasını anlama konusunda sağladığı yeniliklerden bahsedilmektedir.

Anahtar kelimeler: Einstein alan denklemi, Kütleçekimsel alan denklemleri, kozmolojik sabit.

A Review of Gravitational Field Equations in Consideration of the New Developments

Abstract

General relativistic field equations were obtained by Einstein in 1915. Basic equations of the general relativity theory explain the gravitational interactions and give models in order to understand structure of the universe. Since the solution of the Einstein field equations including the cosmological constant has been found, many physicists interested in the cosmological term λ and the change of the universal gravitational constant G in the context of general theory of relativity.

In this work, it has been investigated the relation between the energy-momentum tensor and the space-time curvature, which is a four-dimensional Lorentz manifold and spanning by the existence of mass, energy and momentum. Additionally, it has been focused on the Einstein field equations to discuss other features of the universe. On this purpose, it is considered gravitational field equations based on the basic principles of general relativity. Later, It is studied some properties of gravitational waves which are the main prediction of general relativity theory and detected in recent years, we are finally emphasized the innovations that these waves yield to explaining the nature of our universe.

Keywords: Einstein Field Equation, Gravitational Field Equation, Cosmological Constant.

1. Giriş

Genel göreliliğin oluşumu eşdeğerlilik ilkesinden gelmektedir. Bu eşdeğerlilik ilkesi serbest düşme problemindeki eylemsizlik hareketlerinden biri olarak dikte edilir ve bu anlayışın oluşumu eylemsiz gözlemlerin birbirine bağlılığı ile ilişkilendirilebilir. Bu yeni tanım Newton'un fikrine ters düşer ve özel göreliliğin Öklit geometrisine uymaz. Einstein'in söylemiyle "eğer bütün hızlandırılmış sistemler eşit değilse Öklit geometrisi onların bütününde kullanılmaz" [1]. Diğer önemli etken yerçekimi etkisi olarak

*Sorumlu yazar: silan@dicle.edu.tr

Geliş Tarihi: 27.08.2018, Kabul Tarihi: 13.03.2019

adlandırılan niceliğin görelilikte iki ranklı tensör kullanılarak açıklanmasıdır ve Newton fiziğinde [2] kullanılan bu nicelik bir vektör değildir. Einstein, büyük nesnelere içeren eğri uzay zamanı iki ranklı tensör olarak düşünmüş ve 1915’de Einstein alan denklemini yazmıştır.

Kütleçekimsel etkileşimleri ve buna bağlı olarak evrenin yapısını açıklayan genel görelilik teorisinin temel denklemleri olan ve 1915 de Einstein tarafından elde edilen Einstein alan denklemleri

$$G_{\mu\nu} = \left(R_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} R \right) = -8\pi G T_{\mu\nu}$$

biçiminde olup; burada $G_{\mu\nu}$ Einstein tensörü ve onun türevlerine bağlı bir tensör ($\mu, \nu=0,1,2,3\dots$), $T_{\mu\nu}$ enerji momentum tensörü, R eğrilik skaleri, $R_{\mu\nu}$ Ricci tensörü, $g_{\mu\nu}$ uzay-zaman metrik tensörü ve G ise kütleçekimsel sabiti göstermektedir. Uzay-zaman yapısı, stres enerji tensörü ile betimlenir ve bu Einstein alan denkleminde kullanılır [3]. Einstein alan denkleminde bahsedilen $T_{\mu\nu}$ enerji momentum tensörü ikinci mertebeden simetrik bir tensör olup korunum özelliğine sahiptir:

$$\nabla^\mu T_{\mu\nu} = 0$$

Einstein alan denklemlerinin sol tarafı uzay-zaman geometrisiyle diğer tarafı da enerji-momentum tensörü ile ilgilidir. Bu denklemler, kütleçekimsel alanın enerji ve momentum taşımından dolayı ikinci mertebeden lineer olmayan bir kısmi diferansiyel denklemler sistemi oluştururlar ve bu denklemlerin çözümü oldukça zordur. Bu yüzden denklemlerin çözümünü elde etmek için, bazı fiziksel ve matematiksel koşullardan birkaçını kullanmak gerekmektedir. Örneğin denklemin bir tarafına homojenlik, silindirik, düzlemsel-simetri terimleri gibi bir tanesi veya bunların bir birleştirimi eklenir; denklemin diğer tarafına da ideal akışkan, viskoz akışkan, ısı akışı, elektromanyetik alan ve buna benzer bazı fiziksel niceliklerden kaynaklanan terimlerden biri veya birkaçı eklenerek denklemin çözümleri elde edilir.

Kozmolojik sabit bulmacası modern kozmolojinin en önemli problemlerden bir tanesidir. Kozmolojik sabit terimi, boş uzayın enerjisinin bir ölçütü olarak tanımlanır ve negatif basınçlı itici bir kuvvet etkisi göstermektedir. Einstein kütle ve enerjinin eşdeğer olduğunu göstererek, eğer kozmolojik terim varsa onu gösteren enerjinin de bir kütle gibi alınması gerektiğini söylemiştir.

Son zamanlarda Einstein alan denkleminin kozmolojik sabitli çözümünün bulunmasından beri λ kozmolojik terim ve G kütleçekimsel sabitin değişimi ile birlikte düşünülmesi genel görelilik çerçevesinde oldukça çok çalışılan problem haline almıştır. İlk olarak, Bertolami tarafından elde edilen G ve λ 'nın zamana bağlılığı, $\lambda \approx R^{-2} \approx T^{-2}$ şeklindedir [4]. G ve λ 'lı bazı FRW (Friedmann-Robertson-Walker) tipi modeller [5-8] birçok bilim adamı tarafından çalışılmıştır. Daha sonra, elde edilen bu sonuçlar bazı bilim adamları tarafından farklı durumlara genelleştirilmiştir [9-12]. Homojen fakat izotropik olmayan modeller özellikle evrenin erken çağlarında parçacık oluşumunu, entropi üretimini, karanlık madde ve evrenin izotropisi gibi temel özellikleri anlamada önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle homojen fakat izotropik olmayan Bianchi tipi metrikler önemli rol oynamaktadır. Bu tür modeller de Beesham [13], Kalligas ve arkadaşları [14], Arbab vd. [15], Beesham vd. [16] ve Salti [17] tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmada, temel olarak, kozmolojik terim içermeyen Einstein alan denklemleri ile λ kozmolojik sabitli diğer biçimi irdelenmiştir. Bu denklemlerden kozmolojik sabiti içeren denklemlerin, evrenin dinamik yapısını anlamaya ilişkin getirdikleri yenilikler üzerinde durulmuştur.

2. Bulgular ve Tartışma

2.1. Einstein Alan Denkleminin Türetilmesi

Kütleçekimsel alan denklemleri hem enerji hem de momentum taşır ve bu sebeple denklemler elektromanyetizmanın alan denklemlerinden daha zor hale gelir. Denklem, ikinci mertebeden lineer olmayan kısmi diferansiyel denklemler sistemi oluşturduğundan çözümlerine ulaşmak oldukça zordur. Herhangi bir X noktasında keyfi ve güçlü bir kütleçekimsel alanı, temel koordinat sisteminde bir hareket olarak tanımlanırsa,

$$g_{\alpha\beta}(X) = \eta_{\alpha\beta} \tag{1}$$

olmak üzere (burada $g_{\alpha\beta}$ uzay-zaman metriğini, $\eta_{\alpha\beta}$ ise Minkowski metriğini betimler),

$$\left(\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x^\gamma}\right)_{x=X} \quad (2)$$

şeklinindedir. $g_{\alpha\beta}$ metrik tensörü, $x = X$ 'deki sadece ikinci dereceden dolayı $\eta_{\alpha\beta}$ 'dan ayrılır. Öncelikle zayıf statik alanın görelî olmayan ρ kütle yoğunluğuyla üretildiğini söylenerek başlanılabilir. Metrik tensörün zaman-zaman oluşumu yaklaşık olarak;

$$g_{00} \approx -(1 + 2\phi) \approx -2\phi \quad (3)$$

şeklinde ifade edilir; Dolayısıyla

$$\nabla^2 \phi = 4\pi G\rho \quad (4)$$

(burada ϕ Newton potansiyeli, G ise Newton sabiti) olmak üzere denklem (4) ile ifade edilen Poisson denkleminde yararlanılabilir ve ρ kütle yoğunluğu için de aşağıdaki denklem

$$T_{00} \approx \rho \quad (5)$$

elde edilir. Aynı zamanda, T_{00} görelî olmayan madde için enerji yoğunluğunu göstermek üzere, denklem (5) ve denklem (4)'ün denklem (3) de yerine yazılmasıyla,

$$\nabla^2 g_{00} = -8\pi G T_{00} \quad (6)$$

sonucu elde edilir. Bu alan denklemini sadece görelî olmayan maddeler ile oluşan zayıf statik alanın oluştuğunu göstermektedir. Bununla beraber, bu denklem,

$$G_{\alpha\beta} = -8\pi G T_{\alpha\beta} \quad (7)$$

biçiminde verilen denklemden yararlanılarak, $T_{\alpha\beta}$ enerji-momentum tensörü bağıntısının zayıf alan çözümü tahmin edilebilir. $G_{\alpha\beta}$ tensörü metriğin birinci ve ikinci türevinin lineer bir birleşimidir. $G_{\alpha\beta}$ tamamen geometrik bir nicelik iken $T_{\alpha\beta}$ ise madde miktarını verir. İkisi arasındaki ilişki ise eşdeğerlilik ilkesinden,

$$G_{\mu\nu} = -8\pi G T_{\mu\nu} \quad (8)$$

şeklinde elde edilir. $G_{\mu\nu}$ 'yü bulmakta kullanılan özellikler maddeler halinde yazılacak olursa:

- $T_{\mu\nu}$ tensör olduğundan, $G_{\mu\nu}$ de tensördür.
- $G_{\mu\nu}$ sadece $N=2$ için metriğin türevlerini içerir yani ikinci türevin lineer olduğu durumu içermek zorundadır.
- $T_{\mu\nu}$ simetrik olduğundan, $G_{\mu\nu}$ simetriktir.
- $T_{\mu\nu}$ korunumlu olduğundan, $G_{\mu\nu}$ korunumludur.

Denklem (8)'in zayıf statik alanda görelî olmayan maddeler için zamana bağlılık durumu

$$G_{00} = -8\pi G T_{00} \quad (9)$$

şeklinde olup, denklem (6) ve denklem (9)'un eşitliğinden yazılan yeni denklem,

$$\nabla^2 g_{00} \cong G_{00} \quad (10)$$

biçimindedir. Burada ∇^2 Laplasyen işlemcisini, g_{00} uzay-zamanın zamana bağlılığını betimleyen bileşeni, G_{00} ise Einstein tensörünün zamana bağlılığını göstermektedir. Eğrilik skaleri $R = R_{\mu}^{\mu}$ ve Ricci tensörü $R_{\mu k} = R_{\mu\lambda k}^{\lambda}$ biçiminde betimlenmekte olup[18], ihtiyaç duyulan alan denklemi;

$$G_{\mu\nu} = C_1 R_{\mu\nu} + C_2 g_{\mu\nu} R \quad (11)$$

şeklinde olmaktadır. Burada C_1 ve C_2 birer sabit olduğundan, yukarıdaki denklem ya $G_{\mu\nu}$ 'nin kovaryant türevi $G_{\nu;\mu}^{\mu} = (1/2C_1 + C_2)R_{;\nu} = 0$ olup, korunum özelliğinden dolayı $R_{;\nu} = 0$ veya $C_2 = -1/2C_1$ olmalıdır. $R_{;\nu} = 0$ olamaz, çünkü denklem (11) için G_{μ}^{μ} oluşturulursa;

$$G_{\mu}^{\mu} = C_1 R_{\mu}^{\mu} + C_2 g_{\mu}^{\mu} R \quad (12)$$

$$G_{\mu}^{\mu} = (C_1 + 4C_2)R \quad (13)$$

şeklinde elde edilir ve denklem (8)'den de,

$$G_{\mu}^{\mu} = -8\pi G T_{\mu}^{\mu} \quad (14)$$

yazılarak, denklem (13) ve denklem (14)'ün eşitliğinden;

$$G_{\mu}^{\mu} = (C_1 + 4C_2)R = -8\pi G T_{\mu}^{\mu} \quad (15)$$

elde edilir. Burada eğer $R_{;\nu} = 0$ ise, $\partial T_{\mu}^{\mu} / \partial x^{\nu}$ 'de sıfır olmalıdır. Bu durum homojen ve görelî olmayan maddelerin var olmadığını gösterdiğinden, $R_{;\nu} = 0$ alınamaz. Bu sebeple $C_2 = -1/2C_1$ durumu kullanılır. $C_2 = -1/2C_1$ değerinin denklem (12) de yerine konulmasıyla,

$$G_{\mu\nu} = C_1 (R_{\mu\nu} - 1/2 g_{\mu\nu} R) \quad (16)$$

olacaktır. Görelî olmayan bir sistem için $|T_{00}| \gg |T_{ij}|$ olmalı ve bununla ilgili olan $|G_{00}| \gg |G_{ij}|$ olmalıdır. Bu özelliklerin denklem (11) de kullanılmasıyla C_1 katsayısı bulunabilir. Önce denklem (7)'nin G_{ij} bileşeni oluşturulmalıdır. ($i,j=1,2,3$) ve $G_{ij} = C_1 (R_{ij} - 1/2 g_{ij} R)$ olup, $C_1 \neq 0$ 'dan dolayı denklem (16)'daki parantez içindeki ifade sıfır olmalıdır. R için kullanılacak olan bağıntı eğrilik skalerinden oluşturulursa;

$$R_{ij} \cong 1/2 g_{ij} R \quad (17)$$

$$R \cong 2R_{00} \quad (18)$$

alınır. Denklem (16)'nın, zamana bağlılığının denklem (18) de yerine yazılmasıyla

$$G_{00} \cong C_1 R_{00} (1 - g_{00}) \cong 2C_1 R_{00} \quad (19)$$

sonucu elde edilir. R_{00} bileşeninin hesabı $R_{\lambda\mu\nu k}$ 'nin lineer parçası için $R_{\lambda\mu\nu k} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g_{\mu\nu}}{\partial x^k \partial x^{\mu}} - \frac{\partial^2 g_{\mu\nu}}{\partial x^k \partial x^{\lambda}} - \frac{\partial^2 g_{\mu\nu}}{\partial x^{\nu} \partial x^{\mu}} - \frac{\partial^2 g_{\mu k}}{\partial x^{\nu} \partial x^{\lambda}} \right)$ alan denklemini verir, bütün zaman türevleri yok olduğunda alan statik olur ve ihtiyaç duyulan oluşumlar;

$$R_{0000} \cong 0, \quad R_{i0j0} \cong \frac{1}{2} \frac{\partial^2 g_{00}}{\partial x^i \partial x^j} \quad (20)$$

şeklinde olup; denklem (19) ifadesi, $G_{00} \cong 2C_1(R_{i0i0} - R_{0000}) \cong C_1 \nabla^2 g_{00}$ biçimini alır. Bu ifadenin de denklem (10) ile karşılaştırılması sonucu $C_1 = 1$ olduğu görülür. Denklem (16) da $C_1 = 1$ yazılırsa

$$G_{\mu\nu} = (R_{\mu\nu} - 1/2 g_{\mu\nu}R) \quad (21)$$

halini alır ve daha önce elde edilen denklem (8) ile bu denklem eşitlendiğinde, Einstein alan denklemi bulunur [16]:

$$G_{\mu\nu} = (R_{\mu\nu} - 1/2 g_{\mu\nu}R) = -8\pi GT_{\mu\nu} \quad (22)$$

2.2. Einstein Alan Denkleminin Kozmolojik Terimli Türetimi

Denklem (22) için yeni bir bağıntı oluşturarak işe başlanırsa R_{μ}^{μ}

$$(R_{\mu}^{\mu} - 1/2 g_{\mu}^{\mu}R) = -8\pi GT_{\mu}^{\mu} \quad (23)$$

olmaktadır. Burada, R_{μ}^{μ} eğrilik skaleri ve $g^{\mu\nu}g_{\mu\nu} = \delta_{\mu}^{\mu} = 4$ 'tür. Bunların denklem (23) de yerine konulmasıyla,

$$R = 8\pi GT_{\mu}^{\mu} \quad (24)$$

ifadesi elde edilir. Burada bulunan denklem (24) de, denklem (22) yerine yazılıp, $R_{\mu\nu}$ çekilirse;

$$R_{\mu\nu} = -8\pi G(T_{\mu\nu} - 1/2 g_{\mu\nu}T_{\lambda}^{\lambda}) \quad (25)$$

elde edilir. Bu sonuç, Einstein denkleminin bir diğer ifadesidir. Bilindiği üzere boş uzay için $T_{\mu\nu} = 0$ olmalıdır. Bu durumun denklem (25)'de kullanılmasıyla $R_{\mu\nu} = 0$ sonucu elde edilir.

Son olarak, $G_{\mu\nu}$ 'nin metriğin iki türevinden daha az terim içerdiği kabul edilerek ve ikinci maddenin uygun olduğunu düşünülürse; ilk türevde serbestliğin kullanımı $G_{\mu\nu}$ nün herhangi bir yeni terimine izin vermez fakat metrik tensörü kullanılırsa $g_{\mu\nu}$ metrik tensörünü ve λ kozmolojik sabitini içeren farklı bir denkleme ulaşılır. Bu denklem;

$$R_{\mu\nu} = -1/2 g_{\mu\nu} R - \lambda g_{\mu\nu} = -8\pi GT_{\mu\nu} \quad (26)$$

biçimindedir. Burada λ 'nın oldukça küçük bir değere sahip olduğunu vurgulamak gerekmektedir [18].

3. Sonuç ve Öneriler

Einstein 1915'te Görelilik teorisini öne sürdüğünde, özellikle Genel Görelilik teorisi Newton Fiziğinin yetersiz kaldığı durumların açıklanmasında büyük bir başarı elde etmiştir. Bu teoride Einstein, kütleçekimini uzay-zamanın geometrisiyle ilişkilendirmiştir [18]. Alan denklemleri olarak adlandırılan denklemlerini yazdığında bu denklemlerde evrenin statik olduğunu düşünerek eklediği kozmolojik sabit λ 'nın daha sonra gereksiz yere eklenmiş bir sabit olduğunu düşünerek çıkartmıştır. Daha sonra astronom Edwin Hubble'ın ortaya koyduğu ve ispatladığı evrenin genişlemekte olduğu gerçeğiyle, kozmolojik sabitin alan denklemlerine eklenmesi gerektiği ortaya konmuştur. Keza, Hubble'dan 70 yıl sonra 1998'de Adam Guy Riess ve çalışma arkadaşları Evrenin genişlemesinin ivmeli bir şekilde olduğunu gözlemlemişlerdir [19]. Einstein bu durumu "*Benim en büyük gafım*" diyerek dile getirmiştir. *Kozmolojik sabit terimi, boş uzayın enerjisinin bir ölçütü olarak tanımlanır ve negatif basınçlı itici bir kuvvet etkisi göstermektedir.* Dolayısıyla Karanlık madde olarak adlandırılan ve evrenin büyük bir kısmını oluşturan bildiğimiz baryonik maddenin dışında kalan maddelerin varlığını araştırmak için kozmolojik sabitli denklemler daha açıklayıcı görülmektedir. Ayrıca, Einstein'ın 1916'da öngördüğü üzere, büyük kütleli cisimler ivmeli hareket yaptıklarında, uzay-zaman örgüsünde dalgalanmaya sebep

olurlar bu dalgalanmalar ışık hızı ile hareket eder. Burada cisimlerin kütlelerinin büyüklüğü dalgalanmanın boyutunu etkilemektedir. Yani kütle ne kadar büyük olursa ve cismin hareketi ne kadar hızlı olursa, dalgalanma o kadar büyük olmaktadır. Kütleçekimsel ışınımlar patlamalar, periyodik ve stokastik olmak üzere üç tiptir. Patlamaların kaynaklarını, galaktik çekirdek, kuasarlar küresel galaksi gruplarından nötron yıldızları ve karadelik arasındaki çarpışma, karadeliklerin oluşumu, diğer galaksilerle içinde bulunduğumuz galaksi de süpernovanın çöküşü oluşturur. Periyodik kaynakları; ikili yıldız sistemi, bozulmuş yıldızların dönüşümü ve küçük beyaz dönüşümleri içerir. Stokastik dalgalar ise Bing Bang ve evrenin başlarında homojen olmayan yıldız nüfusuyla şekillenen karadelikleri içerir.

Kütleçekim dalgaları genellikle iki veya daha fazla sayıdaki kütleler arasındaki etkileşimden oluşur. Böyle etkileşimler, iki karadelik veya galaksilerin birleştirilmiş yörüngesini içermektedir. Birbiri etrafında dönen ve güneş kütlelerinin onlarca katı kütleyle sahip olan ikili karadelikler birleşmeleri sonucunda uzaya kütleçekimsel ışınım dalgaları gönderir. Bu kaynağından çıktığı için de kuvvette bir azalışa neden olur ve dalgalar zayıflar. Buna rağmen zayıflayan bu dalgalar uzay-zaman içinde belli belirsiz hareket eder ve bu dalgaların tespiti bize uzayda gerçekleşen olaylar ve uzayı oluşturan nesnelere hakkında bilgi verecektir. Bu dalgaların çok düşük genlikli olmasından dolayı gözlenebilmeleri oldukça zordur. İki teknikten (Rezonans Kütle Saptayıcıları ve Lazer Girişimölçerler) en etkili olanın Girişimölçerli olan olduğunun anlaşılması üzerine LIGO (Laser Interferometer Gravitational-Wave Observatory) üzerinde yoğunlaşmıştır. LIGO Fabry Perot kavimleri ve ek aynalarla çözünürlüğü ve Lazer gücü artırılmış bir Michelson Girişimölçeridir. Gözlemevi başta ABD’de (Hanford ve Livingstone’da) olmak üzere, VIRGO (İtalya),TAMA300 (Japonya)da inşa edilmiştir. Böylelikle yıldızların ölümü gibi bazı dinamik olaylar ve karadeliklerin oluşum nedeni anlaşılacaktır. Bilim adamları Kütleçekim dalgalarını uzay-zaman eğriliği ile ilişkilendirdiğinde Bing Bang (büyük patlama) den sonra ikinci önemli gelişme olan evrenin geleceği ve evrenin başlangıcı hakkında bilgiye sahip olarak evreni anlamamızı sağlayacaklardır. Bu ilerlemeler doğrultusunda yakında evrenin yeni olguları üzerine bir pencere açılacağı beklenmektedir. Kütleçekim dalgaları ilk kez LIGO tarafından 14 Eylül 2015 tarihinde tespit edildi [20]. Evreni oluşturan cisimlerden yayıldığı varsayılan kütleçekimsel dalgaların algılanabilmesi için gerçekleştirilen çalışmalar hem Einstein’ın alan denklemlerinin doğruluğunu onaylayacak hem de diğer pahalı teknolojik araçlar gerektiren deneylerde olduğu gibi kendi amacına ulaşmasa bile insanlığın bilgi birikiminin artmasına dolaylı katkıda bulunacaktır.

Kaynaklar

- [1] Einstein A. 1961. Relativity: The Special and General Theory. Lawson, Crown-New York, 30: 76-83.
- [2] Ohanian C., Ruffini R, 1994. Gravitation and Spacetime. W.. Norton & Co, W.W. Norton-New York, 2: 1-4.
- [3] Wald R.M. 1984. General Relativity. University of Chicago, Chicago-London, 1: 80-90.
- [4] Bertolami O. 1986. Time-Dependent Cosmological Term. Il Nuovo Ciment. B, 93 (1): 36-42
- [5] Abdel-Rahman A.M.M. 1990. A Critical Density Cosmological Model with Varying Gravitational and Cosmological “Constants”. Gen. Relat. and Gravit., 22 (6): 655-663.
- [6] Bermann M.S. 1990. Cosmological Models in General Relativity and Brans-Dicke Theories: A Comparison. Gen. Relat. and Gravit., 29 (6): 571-577.
- [7] Abdussattar and Vishwakarma R.G, 1997. Some FRW Models with Variable G and Λ . Class. and Quantum Gravit., 14 (4): 945-953.
- [8] Belinchon J.A. 2000. Cosmological Models with Bulk Viscosity in the Presence of Adiabatic Matter Creation and with Variable g, c, and Λ . Gen. Relat. and Gravit., 32 (8): 1487-1498.
- [9] Arbab I.A. 1997. Cosmological Models with Variable Cosmological and Gravitational “Constants” and Bulk Viscous Models. Gen.Relat. and Gravit., 29 (1): 61-74.
- [10] Sing T., Beesham A. 2000. Causal Viscous Cosmological Models With Variable G and Λ . Gen. Relat. and Gravit., 32 (4): 607-614.
- [11] Salti M., Korunur M., Acikgoz I. 2014. Extended Ricci and holographic dark energy models in fractal Cosmology. Eur. Phys. J. Plus, 129: 95.
- [12] Salti M., Yanar H., Aydogdu O., Sogut K. 2017. Logarithmic-corrected Ricci and modified Chaplygin gas dark energy models in fractal framework, Eur. Phys. J. Plus., 132: 225.

- [13] Beesham A. 1994. Bianchi Type I Cosmological Models with Variable G and Λ . Gen. Relat. and Gravit., 26 (2): 159-165.
- [14] Kalligas D., Wesson P.S., Everitt C.V.F. 1995. Bianchi Type I Cosmological Models with Variable G and Λ : A Comment,. Gen. Relat. and Gravit., 27 (6): 645-650.
- [15] Arbab I.A. 1998. Bianchi Type I Viscous Universe with Variable G and Λ . Gen. Relat. and Gravit., 30 (9): 1401-1405.
- [16] Beesham A., Ghost S.G., Lombart R.G. 2000. Anisotropic Viscous Cosmology with Variable G and Λ . Gen. Relat. and Gravit., 32 (3): 47-477.
- [17] Salti M. 2014. Reconstruction of ghost scalar fields, Eur. Phys. J. Plus, 129: 42.
- [18] Weinberg S. 1972. Gravitation and Cosmology: Principles and Applications of The General Principle of Relativity. John Wiley & Sons, Inc, Wiley-New York, 1: 151-155.
- [19] Riess A.G, Filippenko A.V., Challis P., Clocchiattia A., Diercks A., Garnavich P.M., Gilliland R.L., Hogan C.J., Jha S., Kirshner R.P., Leibundgut B., Phillips M.M., Reiss D., Schmidt B.P., Schommer R.A., Smith R.C., Spyromilio J., Stubbs C., Suntzeff N.B., Tonry J. 1998, Observational Evidence from Supernovae for an Accelerating Universe and a Cosmological Constant. Astron. J., 116: 1009.
- [20] Abott B.P. et al., 2016. Observation of Gravitational Waves from a Binary Black Hole Merger. Phy. Rev.Lett., 116: 061102.

Derleme Makalesi / Review Article

Platin ve Bakır Temelli *N*-Heterosiklik Karben (NHC) Komplekslerinin Antikanser Özellikleri ve Etki Mekanizmaları

Aydın AKTAŞ*

*İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 44280, Malatya, Türkiye
(ORCID: 0000-0001-8496-6782)*

Öz

Metal-*N*-heterosiklik karben (M-NHC) kompleksleri uzun yıllardır organometalik kimyada katalitik aktivite gösteren bileşikler olarak ön plana çıkmaktadırlar. Son yıllarda bu bileşiklerin biyolojik özelliklerini ön plana çıkaran çalışmalar yoğun ilgi görmektedir. Kanser çağımızın önemli bir hastalığı olup tedavisinde kullanılacak ilaçların keşfi oldukça önemlidir. Bu nedenle M-NHC komplekslerinin antikanser özellikleri ile ilgili çalışmalar önem kazanmıştır. Antikanser etki gösteren platin ve bakır temelli M-NHC kompleksleri, bu komplekslerin en önemli olanlarındandır. NHC'lere bağlı bulunan sübstituentlerin değiştirilmesi ile M-NHC komplekslerinin antikanser aktiviteleride değişmektedir. Bu bileşiklerin antikanser etki mekanizmaları DNA mutasyonları ve Reaktif Oksijen Türleri (ROT)'nden oluşur. Bununla beraber M-NHC komplekslerinin antikanser etki mekanizmalarını tam olarak ortaya koyacak ve yeni sentezlenecek komplekslere yol gösterecek çalışmalara ihtiyaç vardır.

Anahtar kelimeler: *N*-heterosiklik karben, Metal-NHC kompleksleri, Antikanser ajan, DNA mutasyonu, Reaktif oksijen türleri.

Platinum and Copper Based *N*-Heterocyclic Carbene (NHC) Complexes as Anticancer Properties and Mechanisms of Effect

Abstract

Metal-NHC (M-NHC) complexes have been used as the compounds that show catalytic activity for organometallic chemistry at a long time. In recent years, the studies that emphasize the biological properties of these compounds have attracted great interest. Cancer is an important disease of our age and the discovery of drugs to be used in its treatment is very important. Therefore, studies on anticancer properties of M-NHC complexes have important. Platinum and copper-based M-NHC complexes that show the anti-carcinogenic effect are the most important of these complexes. Furthermore, changing of the substituents attached to NHCs changes the anti-carcinogenic activities of the M-NHC complexes. The anti-carcinogenic mechanisms of these compounds occur from DNA mutation and Reactive Oxygen Species (ROS). Also, there is a need for studies that will fully reveal the anticancer action mechanisms of M-NHC complexes and lead to new complexes to be synthesized.

Keywords: *N*-heterocyclic carbene, Metal-NHC complexes, Anticancer agent, DNA mutation, Reactive oxygen species.

1. Giriş

Değerlik kabuğunda sadece altı elektron bulunduran, iki komşu gruba kovalent bağ ile bağlı bulunan nötral karbon türlerine karben denir. 1960'lardan önce karben kimyasını araştırmak ve çok reaktif olduğu düşüncesini bertaraf etmek için yoğun çabalar gösterilmiştir. Ancak, bu ligandların kullanıldığı M-NHC komplekslerinin kararlı olmalarından dolayı NHC'ler 40 yıla yakın bir süre M-NHC komplekslerinin gölgesinde kalmıştır [1]. Özellikle organik sentezlerde yaygın olarak kullanılan karbenler son derece reaktif ve kısa ömürlü organik türlerdir [2]. İlk olarak 1960'ların başında Wanzlick,

*Sorumlu yazar: aydinaktash@hotmail.com

Geliş Tarihi: 07.11.2018, Kabul Tarihi: 24.04.2019

en önemli singlet karbonlar arasında yer alan diazol halkaları üzerinde çalışmaya başlamış ve NHC'ler ile entetraaminler arasında bir dengenin olabileceğini öne sürmüştür. Fakat serbest karbon elde edemediğinden bunu kanıtlayamamıştır. Kısa bir süre sonra metal kompleksler için ligant olarak NHC'lerin ilk uygulamaları Öfele [1] ve Wanzlick [3] tarafından bağımsız olarak 1968'de açıklanmıştır.

Geçiş metal kimyasında ligant olarak NHC'lerin önemi 1991'e kadar hızla büyüyen bir araştırma alanı olmuştur. Arduengo tarafından NHC kristallerinin izolasyonu, depolanabilirliği ve aşırı kararlılığı üzerine bir çalışma yayınlamıştır [4]. Arduengo 1991 yılından sonra serbest karbonlarla ilgili çalışmalarını azotlu halkalara uygulamış ve bu tür karbonlara *N*-heterosiklik karbon (NHC) adı verilmiştir. İlerleyen yıllarda kararlı NHC'ler ve asiklik karbonlar gibi kararlı karbonlar ile ilgili heyecan verici çalışmalar yayınlanacaktır. Özellikle M-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri önemli bir çalışma alanı olmuştur [5-8]. Bununla beraber son yıllarda biyolojik özellikleri ile ilgili gerçekleştirilen çalışmalar da yoğun ilgi görmektedir [9, 10].

N-heterosiklik karbonlar, singlet temel halde bulunan ve içerisinde azot atomu bulunduran heterosiklik türlerdir. Güçlü σ -donör ve zayıf π -akseptör özelliği sayesinde neredeyse bütün geçiş metalleriyle bağ oluşturabilmektedirler [4, 11]. Bu özellikleri sayesinde NHC'ler koordine olduğu metal ile güçlü bir etkileşime girerek metal merkezinden kolaylıkla dissosiyasyon olmazlar. Azot atomları üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronlar π bağı yolu ile karbon karbonuna iletilirken, metal atomu π -geri bağlanması ile M-NHC bağının güçlenmesine katkıda bulunur [12]. Ayrıca fonksiyonel gruplardaki değişim (özellikle de azot atomunun bağlı bulunan gruplar) *N*-heterosiklik karbonlara elektronik ve sterik ayarlanabilirlik gibi eşsiz özellik katmaktadır [13]. NHC'lerde metal-ligand bağının kuvvetli olması ve elektron yoğunluğunun fazla olması nedeniyle M-NHC komplekslerinin katalitik aktiviteleri dikkat çekmektedir. Bununla beraber hazırlanan M-NHC komplekslerinde süstitüentlerin çeşitlendirilebilir olması, M-NHC yapısının süstitüentlerin yalnız başına gösterdikleri özellikleri kısıtlamaması, bu komplekslerin biyolojik özelliklerinin de çalışılması gerektiğini ortaya koymuştur. Son zamanlarda M-NHC komplekslerinin antikanser [14, 15], antimikrobiyal [16], antioksidan [17], antitümör [18] ve antifungal [19] gibi biyolojik aktiviteleri ile ilgili çok sayıda çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kararlı NHC öncüllerinin son zamanlarda enzim inhibisyon etkileri üzerine de çalışmalar bulunmaktadır [20-24].

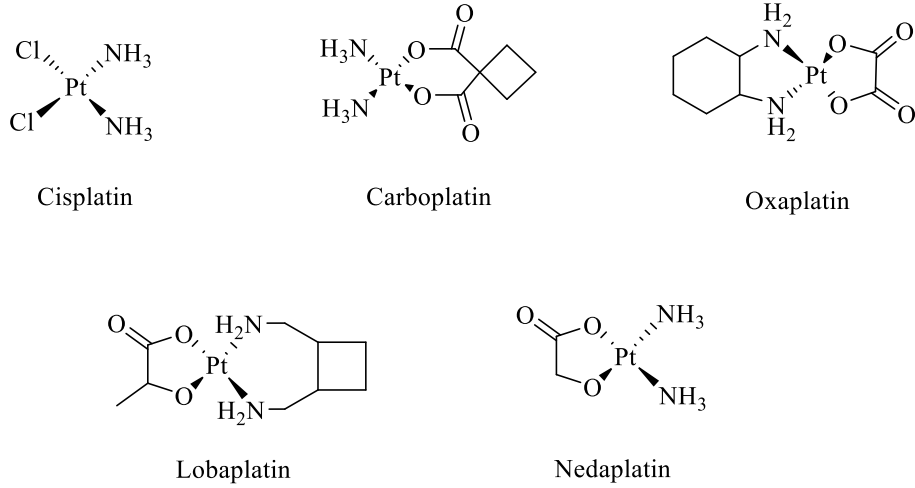
Günümüzde bilim adamlarının üzerinde en çok çalışma yaptıkları konulardan biri de kanser tedavisi üzerine gerçekleştirilen çalışmalardır. M-NHC komplekslerinin antikanser etkileri de deneylerle ispatlanmıştır. Platin (Pt) ve bakır (Cu) başta olmak üzere birçok metalin, NHC ligandları ile oluşturdukları bileşiklerin antikanser özellikleri keşfedilmiştir. Bu çalışmada Pt ve Cu metalleri NHC ligantları ile oluşturdukları M-NHC komplekslerinin antikanser özellikleri araştırılmıştır.

2. Bulgular ve Tartışma

2.1. M-NHC komplekslerinin antikanser özellikleri

2.1.1. Pt-NHC kompleksleri

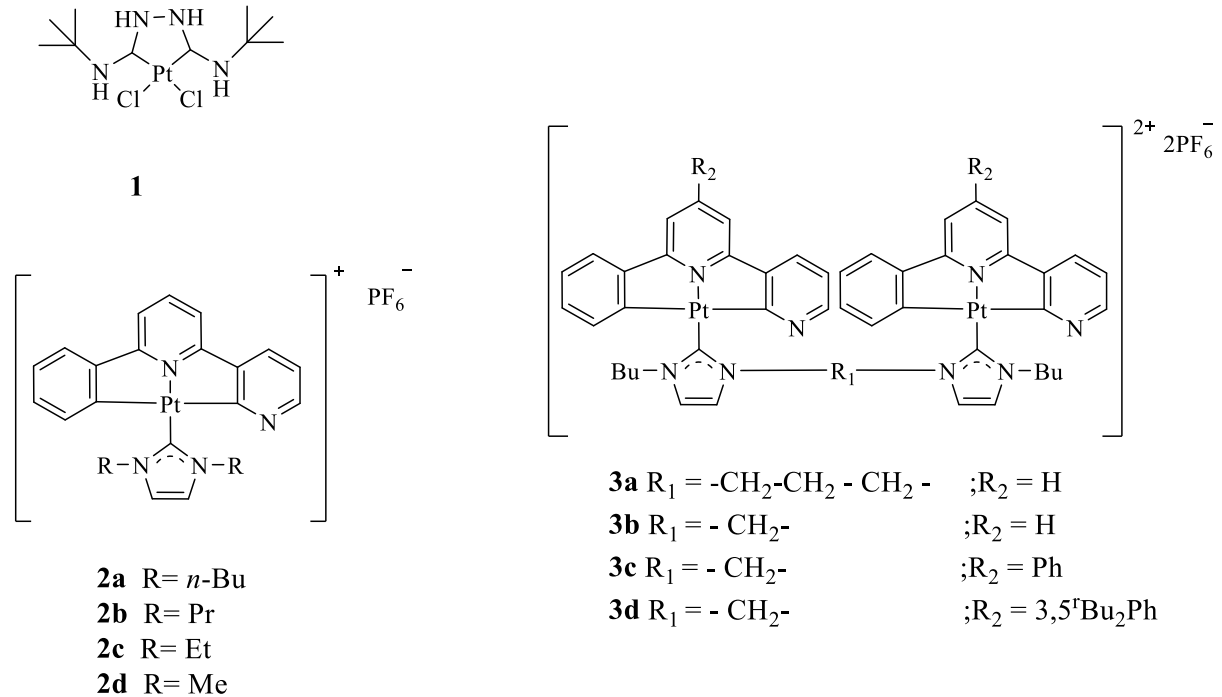
Rosenberg ve arkadaşları tarafından keşfedilen ve antikanser ajan olarak kullanılan cis-platin ya da diğer adıyla cis-diamindikloroplatinyum(II) (DDP), metal temelli bir ilacın ilk başarılı tarihsel örneği kabul edilmektedir [25]. Ayrıca cis-platin'in yanı sıra, karboplatin, oksaliplatin, nedaplatin ve lobaplatin gibi birkaç platin kompleksinin de tümör tedavisinde etkili olduğu kabul edilmektedir (Şekil 1) [26-30]. Ancak sınırlı sayıda tümörün, platin temelli antikanser ilaçlarıyla tedavi edilebileceği bir gerçektir. Bununla birlikte, uygulama alanı olan platin temelli bu ilaçların ciddi yan etkileri (Gastrointestinal ve hematolojik toksisite gibi) [31, 32] ve suda düşük çözünürlüğü nedeniyle kullanımı sınırlıdır. Ayrıca bazı tümörler, platin temelli ilaçlara doğal dirençli olabilir veya bazı tümörler DDP tedavi sırasında direnç geliştirebilir [26-28, 33]. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için, metal temelli yeni ilaçların geliştirilmesinde, gelişmiş organik ligandları içeren geçiş metal komplekslerinin sentezine giderek daha fazla ilgi duyulmuştur [27, 29, 33-35].



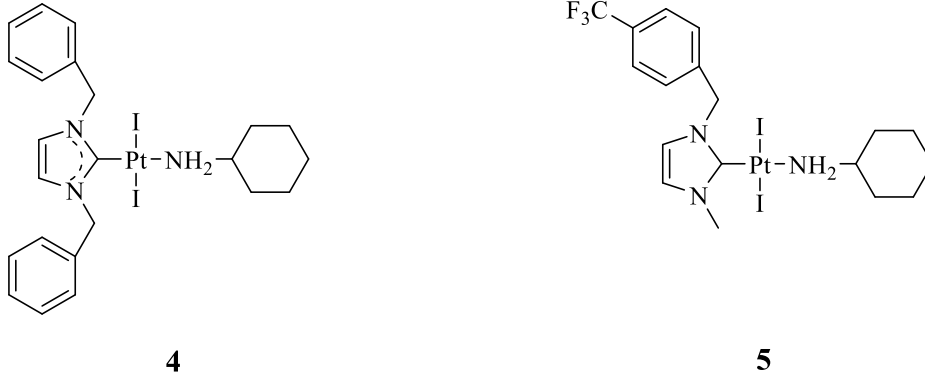
Şekil 1. İlk Olarak Keşfedilen Platin Temelli İlaçları

M-NHC kompleksleri ilaç olarak kullanıldığında, hücredeki çeşitli organelleri potansiyel olarak uyarabilir [36]. Pt temelli ilaçların aktivitesinin, DNA'nın yanı sıra alternatif bazı bölgeleri etkileyip etkilemeyeceği önemlidir. Bunun tespit edilmesiyle dirençli tümörler tedavi edilebilir. Yakın zamanda, platin(II)NHC komplekslerinin mitokondriyi hedeflediğini ve ardından çeşitli mekanizmalar yoluyla (reaktif oksijen türlerini (ROT) üretmek gibi) hücre apoptozunu indüklediğini gösteren çalışmalar yayınlanmıştır [37-39].

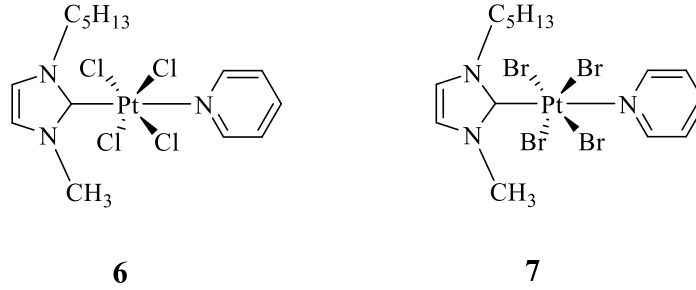
Son yıllarda diğer platin temelli ilaçların yan etkilerinden dolayı, platin-NHC kompleksleri yoğun ilgi görmektedir. Yapılan çalışmada **1** no'lu Pt-NHC kompleksinin serbest -SH (tiyol) grubu içeren peptit yapılarına ve DNA'ya bağlandığı ortaya konulmuştur. Ayrıca yapılan biyolojik aktivite çalışmalarında ksatin benzimidazol ve imidazol türevli NHC ligantlarının farklı özellikte oldukları ortaya konulmuştur [40]. Geleneksel platin temelli ilaçlar DNA'nın küçük oyuklarına kovalent bağla çapraz bağ oluşturarak (özellikle guanin ile bağlanıp) antikanser aktivite gösterirler. **2a-d** ve **3a-d** Pt-NHC komplekslerinin düzlemsel konfigürasyon nedeniyle, π - π istiflenme içeren DNA ile etkileşerek antikanser aktivite gösterdiği ortaya konmuştur [41].



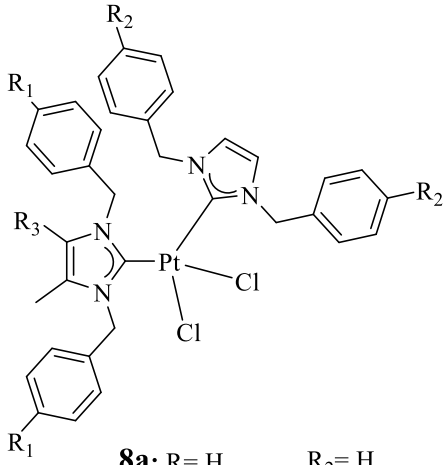
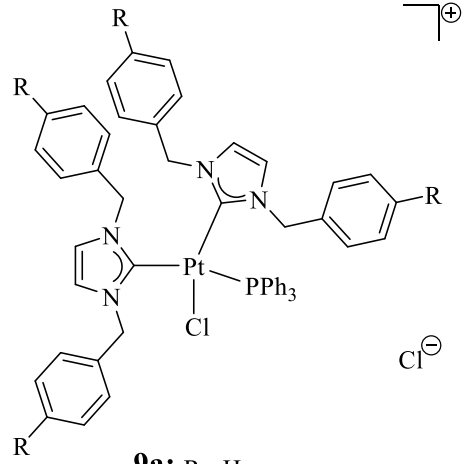
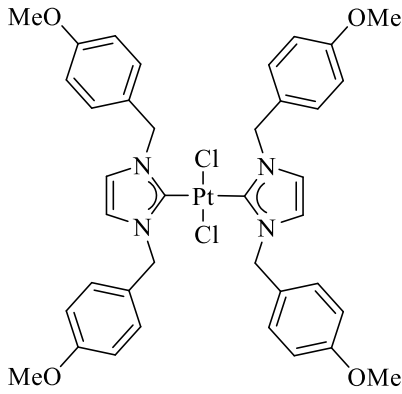
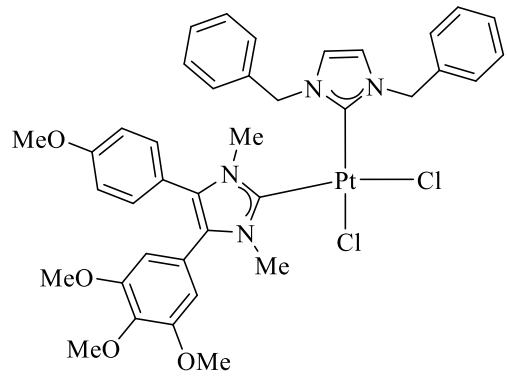
Ayrıca, farklı bir çalışmada SK-OV-3 hücrelerine karşı cis-platin için 6,1 μM olan IC_{50} değeri **4** ve **5** kompleksleri için 2.8 μM ve 2.6 μM olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar **4** ve **5** komplekslerinin cis-platin'den önemli ölçüde daha etkili olduğunu göstermektedir [39].



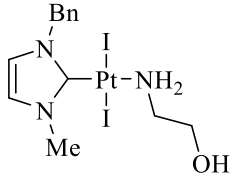
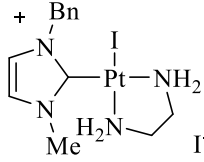
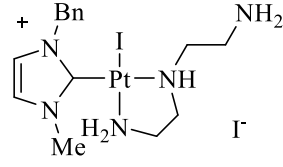
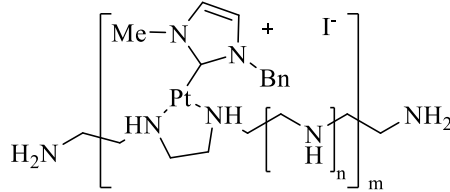
Bouché ve arkadaşları, sentezledikleri Pt(IV)NHC komplekslerinin HCT116, MCF7 ve PC3 insan kanser hücrelerine karşı aktivitelerini incelemişlerdir. Çalışmalarında Pt(IV) bileşiklerinin sitotoksik aktivitesinin mitokondriyal fonksiyon bozukluklarıyla ilişkili olup olmadığını araştırmak ve mitokondrideki ROT üretimini değerlendirmek için Pt(IV)NHC kompleksleri **6** ve **7** ile çalışmışlardır [42]. Böylece hem ROT üretimi hem de mitokondrinin normal solunum aktivitesindeki azalmayı araştırmışlardır. Genellikle Pt(II)oksaliplatin kullanılarak tedavi edilen kanser hücreleri HCT116 üzerindeki etkileri incelendiğinde, Pt(IV)NHC kompleksleri **6** ve **7**, ROT üretimini indüklediği bilinen ve bir referans olarak kullanılan staurosporine [43] benzer, oksaliplatin'den daha yüksek bir ROT üretimi göstermiştir [42]. İnsan kanser hücreleri HCT116 için IC_{50} değeri kompleks **6** için 1.4 μM , kompleks **7** için 5.0 μM , cisplatin için 3.7 μM olarak bulunmuştur.



Rehm ve arkadaşları, **8a-e**, **9a-b**, **10** ve **11** kompleksleri kullanarak yedi insan kanser hücre dizisine karşı sitotoksikite çalışması yapmışlardır [44]. Tüm kompleksler cis-platine dirençli HT-29 [45] ve yüksek ilaç-dirençli KB-V1 / Vbl serviks [46] karsinom hücre ağına karşı düşük IC_{50} değerleri ile dikkate değer etkinlik göstermiştir. Rehm ve arkadaşları, bu çalışmalarında in vitro DNA etkileşimi deneyi ile cis/trans-NHC-Pt komplekslerinin DNA etkileşimi, Elektroforetik Mobilite Kaydırma Deneyi (EMSA) ile incelenmiştir. Trans-[PtII(NHC)₂Cl₂] **10** kompleksi DNA ile etkileşime girmezken, cis izomeri **8b** kompleksi DNA ile etkileşime girmiştir. Bununla beraber cis izomeri **9b** kompleksi için daha büyük bir etki gözlenmiştir.

**8a:** R= H R₂= H**b:** R= OMe R₂= OMe**c:** R= H R₂= OMe**d:** R= H R₂= F**e:** R= OMe R₂= F**9a:** R= H**b:** R= OMe**10****11**

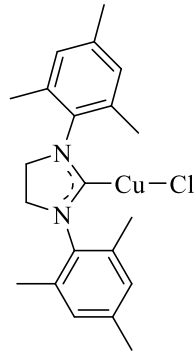
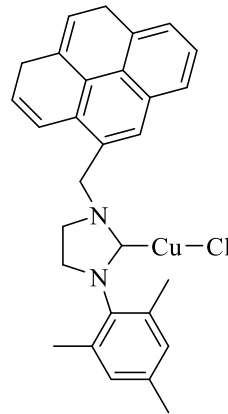
Chekkat ve arkadaşları, *in vitro* ve *in vivo* deneylerde güçlü antitümör etkinliğine sahip NHC-polietilenimin platin kompleksleri sentezlemiştir. Katyonik kompleksler **12b** ve **12c**'nin tamamen inaktif olduğu bulunmasına karşın, etanol amin ligandı içeren **12a** nötr platin-NHC kompleksi sitotoksik aktivite göstermiştir. Sentezlenen komplekslerden özellikle polimer kompleks 12PEI U87, HCT116, PC3, 3T3 ve TCI hücre ağları üzerinde etkili olmuştur. *In vitro* çalışmada, sentezlenen **12PEI** kompleksinin HCT116 hücre ağı üzerinde (**12PEI**₁₀ için IC₅₀ ≈ 21 μM, **12PEI**₂₀ için IC₅₀ ≈ 7 μM ve **12PEI**₃₀ için IC₅₀ ≈ 3 μM) etkili olduğu bulunmuştur. Komplekslerin DNA üzerinde oksidatif stresi arttırdığı ve mitokondride ROT üreterek apoptozu stimüle ettiği saptanmıştır [47].

**12a****12b****12c****12_{PEI}**

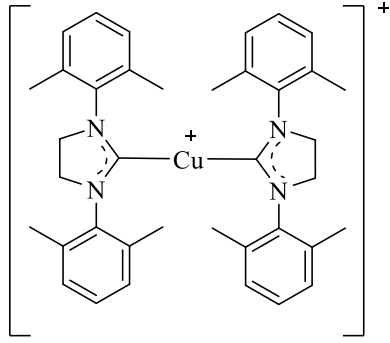
2.1.2. Cu-NHC kompleksleri

Bakır elementi Pt ile karşılaştırıldığında hücre metabolizması açısından daha az toksik ve oldukça önemli rollere sahiptir [34, 48-50]. Çünkü Cu elementi birçok enzimin kofaktörüdür. Dolayısıyla Cu elementi biyolojik özellikleri ile medikal alanda yoğun uygulama alanı bulmuştur [34, 36, 48, 51-53]. Cu-NHC komplekslerinin antikanser özellikleri Pt-NHC komplekslerinden farklıdır. Özellikle Cu-NHC bileşiklerinin redoks döngüsü ve ROT oluşturma mekanizmaları ön plandadır [52].

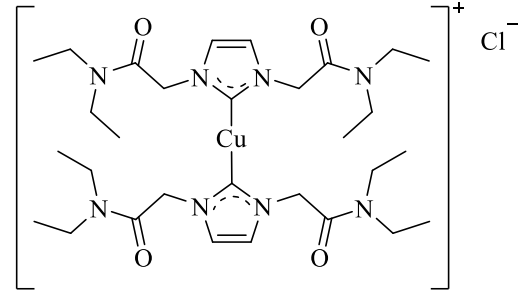
Gautier ve Morel grupları tarafından geliştirilen Cu(I)-NHC kompleksleri **13** ve **14** (Şekil 2.14.) insan kanser hücrelerine karşı yüksek sitotoksosite göstermişlerdir [54].

**13****14**

Bakır ile ilgili yapılan diğer bir çalışmada Cu(I)-NHC kompleksleri **15** ve **16** ROT aracılığı ile kanser hücreleri üzerinde güçlü sitotoksosite gösterdiği saptanmıştır [37, 55, 56].

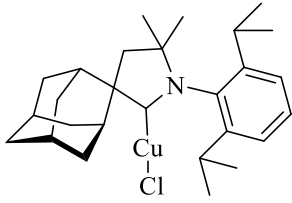


15

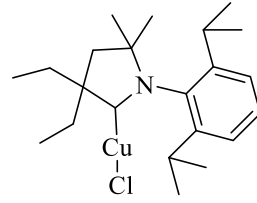


16

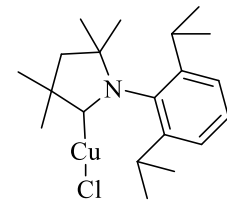
Bertrand ve arkadaşları, asiklik karben ligantları ile Cu-NHC kompleksleri sentezlemişlerdir. Bu bakır kompleksleri **17**, **18** ve **19** düşük submikromolar aralıkta IC₅₀ değerleri ile ve MCF-7'ye karşı yüksek aktivite göstermişlerdir. Tipik olarak yüksek cis-platin direncini gösteren bir hücre dizisi olan A549'a karşı IC₅₀ değerleri de cis-platinden daha düşük çıkmıştır [57].



17

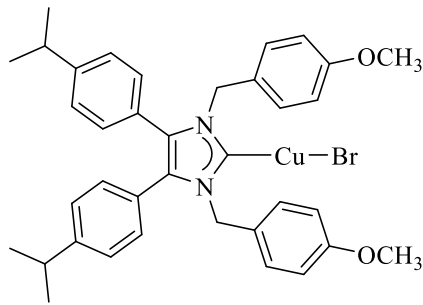


18

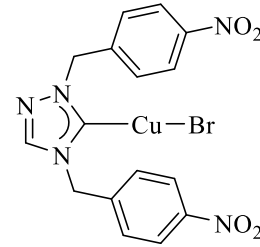


19

Streciwik ve ark. çalışmalarında, Cu(I)NHC kompleksleri 20 mikromolar ve submikromolar aralıkta düşük IC₅₀ değerleri ile MCF-7 ve Caki-1 hücrelerine karşı yüksek sitotoksikite gösterdiklerini tespit etmişlerdir [58]. Özellikle MCF-7 hücrelerine karşı 0.60 µM'lık IC₅₀ değeri ve Caki-1 hücrelerine karşı 0.65 µM'lık IC₅₀ değerine sahip olan Cu(I)NHC kompleksi **20**, umut verici sonuçlar sergilediğinden daha ileri biyolojik çalışmalar için seçilmiştir [59]. Bu Cu(I)NHC kompleksi **20**, *in vitro* olarak NCI60 kanser hücresi panelinde test edildi ve 288 nM'lik bir ortalama GI₅₀ değeri sergileyen, renal hücreli kanser hücreleri de dahil olmak üzere çok çeşitli insan kanser hücrelerine karşı çok iyi aktivite göstermiştir. Caki-1 tümör taşıyan farelerde, maksimum tolere edilebilir doz deneylerinde düşük dozda (5 mg / kg), toksik olmayan ölümlerle hafif ve tersinir vücut ağırlığı kaybına neden olmuştur.



20



21

Cu(I)NHC kompleksi **21**, Pellei ve ark. tarafından cis-platin'e duyarlı ve dirençli hücreler dahil olmak üzere çeşitli insan kanser hücrelerinde sitotoksik özellik açısından geliştirildi ve değerlendirildi [60]. Cu(I)NHC kompleksi **21**, insan A431 servikal, A549 akciğer, HCT-15 kolon ve BxPC3 pankreatik kanser hücrelerine karşı cis-platinden yaklaşık 3–7 kat daha etkili olmuştur. Ayrıca test edilen tüm

kanser hücre ağlarına karşı eşdeğer M-NHC kompleksleri (Ag-NHC ve Au-NHC) ile karşılaştırıldığında en sitotoksik türev olarak ortaya çıkmıştır.

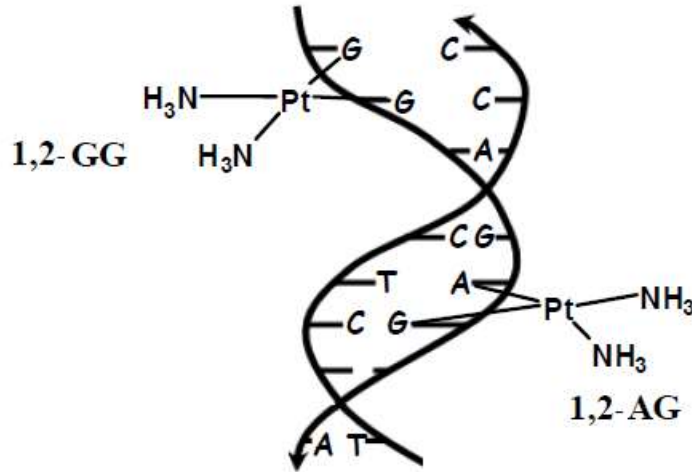
2.2. M-NHC'lerin antikanser etki mekanizmaları

M-NHC'lerin antikanser ajanı olarak kullanılmasında farklı etki mekanizmaları ortaya konmuştur. Bu etki mekanizmaları DNA mutasyonları ve Reaktif Oksijen Türevleri (ROT) üretimidir.

2.2.1. DNA mutasyonları

DNA molekülü metal temelli ilaçların ilk hedef noktası olarak düşünülmektedir. Bunun en önemli örneğini platin temelli ilaçlar oluşturmaktadır [57]. Bu nedenle metal temelli yeni ilaçlar tasarlarken en önemli parametrelerden biri DNA ile etkileşime girmesi ve mutasyonlar meydana getirmesidir. Bu ilaçların yapısının çeşitlendirilmesi ve etkinliğinin artırılmasında, DNA ile etkileşimin yanında, hidrojen bağı oluşturabilmeleri ve aren halkasının açılmasını başlatacak hidrofobik etkileşimler yapabilmeleri de önemlidir.

DNA'ya bağlanma türüne göre ilaçlar iki tip olarak sınıflandırılırlar. Bunlardan birincisi koordinasyon bağlanması olup genellikle DNA'nın oyuklarına bağlanan, DNA zincirleri arasında şelat oluşturan ve DNA sarmalında yer alan fosfodiester köprüsüne bağlanan ajanlardır. İkinci sınıf ise koordinasyon bağlanması içermeyip elektrostatik etkileşimleri kapsamaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda Pt komplekslerinin etki mekanizmasının DNA'nın çift sarmal heliks yapısı ile etkileşime girmeleri olduğu rapor edilmiştir. Şekil 2.'de Pt komplekslerinin en sık şekilde DNA üzerinde bağlandığı 1-2, Guanin-Guanin (1,2-GG) ve 1-2, Adenin-Guanin (1,2-AG) bölgelerini göstermektedir. Bu aynı zamanda birçok metal temelli antikanser ilaçları içinde muhtemel bağlanma noktasını temsil etmektedir [61].



Şekil 2. DNA çift sarmal heliks yapısına Pt-komplekslerinin muhtemel bağlanma noktaları

Özellikle guanin bazının 7. pozisyonundaki N (azot) atomu en muhtemel hedefdir. Metal merkezli antikanser ajanların DNA'ya bu şekilde bağlanarak oluşturdukları hasarlı DNA hücre bölünmesini inhibe ederek kanser hücrelerinin çoğalmasını engellemektedir [61].

2.2.2. Reaktif oksijen türleri (ROT) üretimi

Oksijenden oluşan radikaller, biyolojik sistemlerdeki en önemli serbest radikallerdir. Süper oksit anyonu, nitrik oksit, hidroksil radikali, lipid peroksit, hidrojen peroksit bilinen ROT'lerdir. ROT hücredeki hayati role sahip DNA, protein, lipidler gibi moleküllere saldırarak hücrede hasar oluşturur. Özellikle DNA molekülünde oksidasyon ile oluşan hasar sonucu hücre bölünmesi durdurularak apoptozis mekanizmaları etkin hale getirilir ve hücre ölüme gönderilir. Bu konuda yapılan çalışmalar

ile M-NHC bileşiklerinin hücrelerde ROT üretimini arttırarak kanser hücreleri üzerinde etkili olduğu ortaya konulmuştur. Özellikle Cu-NHC bileşiklerinin redoks döngüsü ve ROT oluşturma mekanizmalarını oldukça aktif olarak kullandıkları rapor edilmiştir [62]. Ayrıca oluşan serbest radikallerinin hücrede önemli görevlere sahip protein tiroksin fosfataz enzimlerin aktivitesini inhibe ederek hücrenin redoks döngüsü ve metabolik regülasyonunu bozduğu rapor edilmiş olup bu özelliklerin de antikanser aktivitede etkili olduğu düşünülmektedir [37, 55, 56].

3. Sonuç ve Öneriler

M-NHC kompleksleri, katalizör özellikleri iyi bilinen bileşikler olup son yıllarda biyolojik özellikleri ile ön plana çıkmaktadır. Son 10 yılda bu biyolojik özelliklerden antikanser özellikleri yoğun ilgi görmektedir. Literatürde antikanser özellik sergileyen bileşiklerin sentezi ve uygulamasını içeren birçok çalışma mevcuttur. Yapılan çalışmalarda metal olarak Pt ve Cu yaygın kullanım alanına sahiptir. Bu bileşiklerin antikanser etki mekanizmaları, tam olarak bilinmemekle beraber özellikle DNA mutasyonları ve ROT üretimi artışı ile hücrede oksidasyon olaylarının artması gösterilmektedir. Bununla beraber bu bileşiklerin antikanser etki mekanizmasını ortaya koyacak ve yeni sentez çalışmalarına yol gösterecek çalışmaların yapılmasının gerekliliği de açıktır.

Kaynaklar

- [1] Öfele K. 1968. 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer Übergangsmetall-carben-komplex. *Journal Organometallic Chemistry*, 12: 42-43.
- [2] Matzingerand S., Fulscher M.P. 1995. Methyl substitution in carbenes. A theoretica prediction of the singlet-triplet energy separation of dimethylcarbene. *Journal of Physical Chemistry*, 99 (27): 10747-10751
- [3] Wanzlick H.W., Schönherr H.J. 1968. Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex. *Angewandte Chemie International Edition*, 7 (2): 141-142.
- [4] Arduengo III A.J., Harlow R.L., Kline M. 1991. A Stable Crystalline Carbene. *Journal of the American Chemical society*, 113(1): 361-363.
- [5] Sarı Y., Aktaş A., Barut Celepci D., Gök Y., Aygün M. 2017. Synthesis, Characterization and Crystal Structure of New 2-Morpholinoethyl-Substituted Bis-(NHC)Pd(II) Complexes and the Catalytic Activity in the Direct Arylation Reaction. *Catalysis Letter*, 147 (9): 2340-2351.
- [6] Gök Y., Aktaş A., Erdoğan H., Sarı Y. 2018. New 4-vinylbenzyl-substituted bis(NHC)-Pd(II) complexes: Synthesis, characterization and the catalytic activity in the direct arylation reaction. *Inorganica Chimica Acta*, 471: 735-740.
- [7] Erdoğan H., Aktaş A., Gök Y., Sarı Y. 2018. N-Propylphthalimide-substituted bis-(NHC)PdX₂ complexes: synthesis, characterization and catalytic activity in direct arylation reactions. *Transition Metal Chemistry*, 43 (1): 31-37.
- [8] Aktaş A., Akkoç S., Gök Y. 2013. Palladium catalyzed Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura reactions using naphthalenomethyl-substituted imidazolidin-2-ylidene ligands in aqueous media. *Journal of Coordination Chemistry*, 66 (16): 2901-2909.
- [9] Haque R.A., Choo S.Y., Budagumpi S., Iqbal M.A., Abdullah A.A. 2015. Silver(I) complexes of mono- and bidentate N-heterocyclic carbene ligands: Synthesis, crystal structures, and in vitro antibacterial and anticancer studies. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 90: 82-92.
- [10] Li Y., Tan C.-P., Zhang W., He L., Ji L.-N., Mao Z.-W. 2015. Phosphorescent iridium(III)-bis-N-heterocyclic carbene complexes as mitochondria-targeted theranostic and photodynamic anticancer agents. *Biomaterials* 39: 95-104.
- [11] Nguyen M.T., Nguyenand T.L., Le H.T. 1999. Theoretical Study of Dithioformic Acid, Dithiohydroxy Carbene and Their Radica Cations: Unimolecularand Assisted Rearrangements. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103 (29): 5758-5765.
- [12] Kühl O. 2010. Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes. *John Wiley&Sons*, 7-8.
- [13] Kühl O. 2009. Sterically induced differences in N-heterocyclic carbene transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 253 (21-22): 2481-2492.

- [14] Cisnetti F., Gautier A. 2013. Metal/*N*-Heterocyclic Carbene Complexes: Opportunities for the Development of Anticancer Metallo-drugs. *Angewandte Chemie International Edition*, 52 (46): 11976-11978.
- [15] Aktaş A., Keleştemur Ü., Gök Y., Balcıoğlu S., Ateş B., Aygün M. 2017. Synthesis, characterization, crystal structure, and antimicrobial studies of 2-morpholinoethyl-substituted benzimidazolium salts and their silver(I)-*N*-heterocyclic carbene complexes. *Research on Chemical Intermediates*, 43 (11): 6379–6393.
- [16] Savić N.D., Glišić B.Đ., Wadepohl H., Pavić A., Senerović L., Nikodinović-Runic J., Djurana M.I. 2016. Silver(I) complexes with quinazoline and phthalazine: synthesis, structural characterization and evaluation of biological activities. *Medicinal Chemistry Communication*, 7: 282-291.
- [17] Krishnamoorthy P., Sathyadevi P., Butorac R.R., Cowley A.H., Bhuvanesh N.S.P., Dharmaraj N. 2012. Copper(I) and nickel(II) complexes with 1[*thin space (1/6-em)*]:[*thin space (1/6-em)*]1 vs. 1[*thin space (1/6-em)*]:[*thin space (1/6-em)*]2 coordination of ferrocenyl hydrazone ligands: Do the geometry and composition of complexes affect DNA binding/cleavage, protein binding, antioxidant and cytotoxic activities, *Dalton Transactions*, 41: 4423-4436.
- [18] Li Y., Liu G.-F., Tan C.-P., Ji L.-N., Mao Z.-W. 2014. Antitumor properties and mechanisms of mitochondria-targeted Ag(I) and Au(I) complexes containing *N*-heterocyclic carbenes derived from cyclophanes. *Metallomics*, 6: 1460-1468.
- [19] Çetinkaya B., Özdemir İ., Binbaşoğlu B., Günel S. 1999. Antibacterial and Antifungal Activities of Complexes of Ruthenium (II). *Arzneimittelforschung*, 49 (6): 538-540.
- [20] Aktaş A., Taslimi P., Gülçin İ., Gök Y. 2017. Novel NHC Precursors: Synthesis, Characterization, and Carbonic Anhydrase and Acetylcholinesterase Inhibitory Properties. *Archiv der Pharmazie*, 350, DOI:10.1002/ardp.201700045.
- [21] Sarı Y., Aktaş A., Taslimi P., Gök Y., Gülçin İ. 2017. Novel *N*-propylphthalimide and 4-vinylbenzyl-substituted benzimidazole salts: Synthesis, characterization, and determination of their metal chelating effects and inhibition profiles against acetylcholinesterase and carbonic anhydrase enzymes. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, doi.org/10.1002/jbt.22009.
- [22] Erdemir F., Barut Celepci D., Aktaş A., Taslimi P., Gök Y., Karabıyık H., Gülçin İ. 2018. 2-Hydroxyethyl substituted NHC precursors: Synthesis, characterization, crystal structure and carbonic anhydrase, α -glycosidase, butyrylcholinesterase, and acetylcholinesterase inhibitory properties. *Journal of Molecular Structure* 1155: 797-806.
- [23] Türker F., Barut Celepci D., Aktaş A., Taslimi P., Gök Y., Aygün M., Gülçin İ. 2018. meta-cyanobenzyl substituted benzimidazolium salts: Synthesis, characterization, crystal structure and carbonic anhydrase, α -glycosidase, butyrylcholinesterase, and acetylcholinesterase inhibitory properties. *Archiv der Pharmazie*, doi.org/10.1002/ardp.201800029.
- [24] Behçet A., Çağlılar T., Barut Celepci D., Aktaş A., Taslimi P., Gök Y., Aygün M., Kaya R., Gülçin İ. 2018. Synthesis, characterization and crystal structure of 2-(4-hydroxyphenyl)ethyl and 2-(4-nitrophenyl)ethyl Substituted Benzimidazole Bromide Salts: Their inhibitory properties against carbonic anhydrase and acetylcholinesterase. *Journal of Molecular Structure*, 1170: 160-169.
- [25] Rosenberg B., VanCamp L., Krigas T. 1965. Inhibition of Cell Division in *Escherichia coli* by Electrolysis Products from a Platinum Electrode. *Nature*, 205: 698-699.
- [26] Ott I., Gust R. 2007. Preclinical and Clinical Studies on the Use of Platinum Complexes for Breast Cancer Treatment. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, 7 (16): 95-110.
- [27] Gust R., Beck W., Jaouen G., Schönenberger H. 2009. Optimization of cisplatin for the treatment of hormone-dependent tumoral diseases: Part 2: Use of non-steroidal ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, 253 (21-22): 2760-2779.
- [28] Berners-Price S.J. 2011. Activating Platinum Anticancer Complexes with Visible Light. *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (4): 804-805.
- [29] Wedlock L.E., Berners-Price S.J. 2011. Recent Advances in Mapping the Sub-cellular Distribution of Metal-Based Anticancer Drugs. *Australian Journal of Chemistry*, 64 (6): 692-704.
- [30] Wheate N.J., Walker S., Craig G.E., Oun R. 2010. The status of platinum anticancer drugs in the clinic and in clinical trials. *Dalton Transactions*, 39: 8113-8127.

- [31] Monneret C. 2011. Platinum anticancer drugs. From serendipity to rational design. *Annales Pharmaceutiques Françaises*, 69 (6): 286-295.
- [32] Rabik C.A. Dolan ME. 2007. Molecular mechanisms of resistance and toxicity associated with platinating agents. *Cancer Treatment Reviews*, 33 (1): 9-23.
- [33] Gust R., Beck W., Jaouen G., Schönenberger H. 2009. Optimization of cisplatin for the treatment of hormone dependent tumoral diseases: Part 1: Use of steroidal ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, 253 (21-22): 2742-2759.
- [34] Tan S.J. Yan Y.K., Lee P.P., Lim K.H. 2010. Copper, gold and silver compounds as potential new anti-tumor metallodrugs. *Future Medicinal Chemistry*, 2 (10): 1591-1608.
- [35] Scott L.E., Orvig C. 2009. Medicinal Inorganic Chemistry Approaches to Passivation and Removal of Aberrant Metal Ions in Disease. *Chemical Reviews*, 109 (10): 4885-4910.
- [36] Hindi K.M., Panzner M.J., Tessier C.A., Cannon C.L., Youngs W.J. 2009. The Medicinal Applications of Imidazolium Carbene–Metal Complexes. *Chem. Rev.*, 109 (8): 3859-3884.
- [37] Gautier A., Cisnetti F. 2012. Advances in metal–carbene complexes as potent anti-cancer agents. *Metallomics*, 4: 23-32.
- [38] Mercs L., Albrecht M. 2010. Beyond catalysis: N-heterocyclic carbene complexes as components for medicinal, luminescent, and functional materials applications. *Chemical Society Reviews*, 39 (6): 1903-1912.
- [39] Liu W., Gust R. 2013. Metal N-heterocyclic carbene complexes as potential antitumor metallodrugs. *Chemical Society Reviews*, 42 (2): 755-773.
- [40] Alves G., Morel L., El-Ghozzi M., Avignant D., Legeret B., Nauton L., Cisnetti F., Gautier A. 2011. A platinum Chugaev carbene complex as a potent anticancer agent. *Chemical Communications*, 47 (27): 7830-7832.
- [41] Sun R.W.-Y., Chow A.L.-F., Li X.-H., Yan J.J., Chui S.S.-Y., Che C.-M. 2011. Luminescent cyclometalated platinum(II) complexes containing N-heterocyclic carbene ligands with potent in vitro and in vivo anti-cancer properties accumulate in cytoplasmic structures of cancer cells, *Chemical Science*, 2: 728-736.
- [42] Bouché M., Dahm G., Wantz M., Fournel S., Acharda T., Bellemin-Lapponnaz S. 2016. Platinum(IV) N-heterocyclic carbene complexes: their synthesis, characterisation and cytotoxic activity. *Dalton Transactions*, 45 (28): 11362-11368.
- [43] Ramiro-Cortés Y., Guemez-Gamboa A., Morán J. 2011. Reactive oxygen species participate in the p38-mediated apoptosis induced by potassium deprivation and staurosporine in cerebellar granule neurons. *International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 43 (9): 1373-1382.
- [44] Rehm T., Rothemund M., Muenzner J.K., Noor A., Kempe R., Schobert R. 2016 *Dalton Trans.*, 45: 15390-15398
- [45] Sergeant C., Franco N., Chapusot C., Lizard-Nacol S., Isambert N., Correia M., Chauffert B. 2002. Human colon cancer cells surviving high doses of cisplatin or oxaliplatin in vitro are not defective in DNA mismatch repair proteins. *Cancer Chemotherapy and Pharmacology*, 49 (6): 445-452.
- [46] Shen D.-W., Cardarelli Hwang C.J., Cornwell M., Richert N., Ishii S., Pastan I., Gottesman M.M. 1986. Multiple drug-resistant human KB carcinoma cells independently selected for high-level resistance to colchicine, adriamycin, or vinblastine show changes in expression of specific proteins. *Journal of Biological Chemistry*, 261: 7762-7770.
- [47] Chekkat N., Dahm G., Chardon E., Wantz M., Sitz J., Decossas M., Lambert O., Frisch B., Rubbiani R., Gasser G., Guichard G., Fournel S., Bellemin-Lapponnaz S. 2016. N-Heterocyclic Carbene–Polyethylenimine Platinum Complexes with Potent in Vitro and in Vivo Antitumor Efficacy. *Bioconjugate Chemistry*, 27 (8): 1942-194.
- [48] Tisato F., Marzano C., Porchia M., Pellei M., Santini C. 2010. Copper in diseases and treatments, and copper-based anticancer strategies. *Medicinal Research Reviews*, 30 (4): 708-749.
- [49] Wang T., Guo Z. 2006. Copper in Medicine: Homeostasis, Chelation Therapy and Antitumor Drug Design. *Current Medicinal Chemistry*, 13 (5): 525-537.
- [50] Marzano C., Pellei M., Tisato F., Santini C. 2009. Anti-Cancer Agents. *Medicinal Chemistry*, 9 (2): 185-211.
- [51] Teyssot M.L., Jarrousse A.S., Chevy A., De Haze A., Beaudoin C., Manin M., Nolan S.P., Diez-Gonzalez S., Morel L., Gautier A. 2009. Toxicity of Copper(I)–NHC Complexes Against Human

- Tumor Cells: Induction of Cell Cycle Arrest, Apoptosis, and DNA Cleavage. *Chemistry A European Journal*, 15 (2): 314-318.
- [52] Ruiz-Azuara L., Bravo-Gomez M.E. 2010. Copper Compounds in Cancer Chemotherapy. *Current Medicinal Chemistry*, 17 (31): 3606-3615.
- [53] Bowen R.J., Navarro M., Shearwood A.M., Healy P.C., Skelton B.W., Filipovska A., Berners-Price S.J. 2009. 1:2 Adducts of copper(I) halides with 1,2-bis(di-2-pyridylphosphino)ethane: solid state and solution structural studies and antitumour activity. *Dalton Transactions*, 2009 (48): 10861-10870.
- [54] Teyssot M.L., Jarrousse A.S., Manin M., Chevy A., Roche S., Norre F., Beaudoin C., Morel L., Boyer D., Mahiou R., Gautier A. 2009. Metal-NHC complexes: a survey of anti-cancer properties. *Dalton Transactions*, 2009 (35): 6894-6902.
- [55] Pellei M., Gandin V., Marinelli M., Marzano C., Yousufuddin M., Dias H.V.R., Santini C. 2012. Synthesis and Biological Activity of Ester- and Amide-Functionalized Imidazolium Salts and Related Water-Soluble Coinage Metal N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Inorganic Chemistry*, 51 (12): 9873-9882.
- [56] Yang P., Guo M. 1999. Interactions of organometallic anticancer agents with nucleotides and DNA. *Coordination Chemistry Reviews*, 185–186: 189-211.
- [57] Bertrand B., Romanov A.S., Brooks M., Davis J., Schmidt C., Ott I., O’Connell M., Bochmann M. 2017. Synthesis, structure and cytotoxicity of cyclic (alkyl)(amino) carbene and acyclic carbene complexes of group 11 metals. *Dalton Transactions*, 46: 15875-15887.
- [58] Streciwilk W., Hackenberg F., Muller-Bunz H., Tacke M. 2014. Synthesis and cytotoxicity studies of p-benzyl substituted NHC–copper(I) bromide derivatives. *Polyhedron*, 80: 3–9.
- [59] Walther W., Fichtner I., Hackenberg F., Streciwilk W., Tacke M. 2014. In Vitro and In Vivo Investigations into the Carbene Gold Chloride and Thioglucoside Anticancer Drug Candidates NHC-AuCl and NHC-AuSR. *Letters in Drug Design & Discovery*, 11 (2):825-832.
- [60] Pellei M., Gandin V., Marinelli M., Orsetti A., Del Bello F., Santini C., Marzano C. 2015. Novel triazolium based 11th group NHCs: synthesis, characterization and cellular response mechanisms. *Dalton Transactions*, 44: 21041-21052.
- [61] Pizarro A.M., Sadler P.J. 2009. Unusual DNA binding modes for metal anticancer complexes. *Biochimie*, 91 (10): 1198-1211.
- [62] Ehrenfeld G.M., Shipley J.B., Heimbrook D.C., Sugiyama H., Long E.C., Van B.J.H., Van M.G.A., Oppenheimer N.J., Hecht S.M. 1987. Copper-Dependent Cleavage of DNA by Bleomycin. *Biochemistry*, 26: 931-942.

Derleme Makalesi / Review Article

Buğdayın Biyoetanol Üretimindeki Önemi

Zafer Ömer ÖZDEMİR^{1,2*}, Ziya KAYI²

¹*Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, İstanbul*

²*Kırklareli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Sistemleri Müh. ABD, Kırklareli*
(ORCID: 0000-0002-8362-3136) (ORCID: 0000-0003-3295-5381)

Öz

Dünyadaki nüfus artışı ve teknolojik gelişmelerle birlikte enerji ihtiyacı artarak devam etmektedir. Bu ihtiyacı gidermek amacıyla fosil yakıtlar olan petrol ve petrol türevleri kullanılmakta, çevresel kirlenme ve sera gazı etkisi bu nedenle artmaktadır. Fosil yakıt kaynaklarının azalması nedeniyle yenilenebilir, sürdürülebilir, temiz, alternatif enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu alternatif enerji kaynaklarının günümüzde en yaygın türlerinden biri biyoetanol'dür. Biyoetanol, fermentasyon yoluyla çeşitli ham maddelerden elde edilmekte ve belli oranlarda benzinle karıştırılıp kullanılabilir. Bu ham maddeler basit şekerler, nişasta ve lignoselüloz olarak sınıflandırılabilir. Biyoetanolin üretimindeki önemli ham maddelerden biri buğday, bir diğeri buğday samanıdır. Bugün ve gelecekte; Türkiye ve dünyadaki üretim potansiyeli düşünüldüğünde buğday, alternatif enerji kaynaklarının üretiminde önemli bir yer alacaktır.

Anahtar kelimeler: Biyoetanol, Biyoyakıt, Buğday, Buğday samanı, Enerji.

The Importance of Wheat in Bioethanol Production

Abstract

Due to population growth and technological developments in the world, energy demand continues to increase. In order to make this demand, petroleum and petroleum derivatives, which are fossil fuels, are being used, environmental pollution and greenhouse effect are increasing. Reduced, sustainable, clean, alternative energy sources are needed because of the decrease in fossil fuel resources. One of the most common types of these alternative energy sources today is bioethanol. Bioethanol is obtained from various raw materials by fermentation and can be mixed with gasoline at certain ratios. These raw materials can be classified as simple sugars, starch and lignocellulose. One of the important raw materials in bioethanol production is wheat, another wheat straw. Today and in the future; When Turkey and the world wheat production potential of thought, wheat will takes an important place in the production of alternative energy sources.

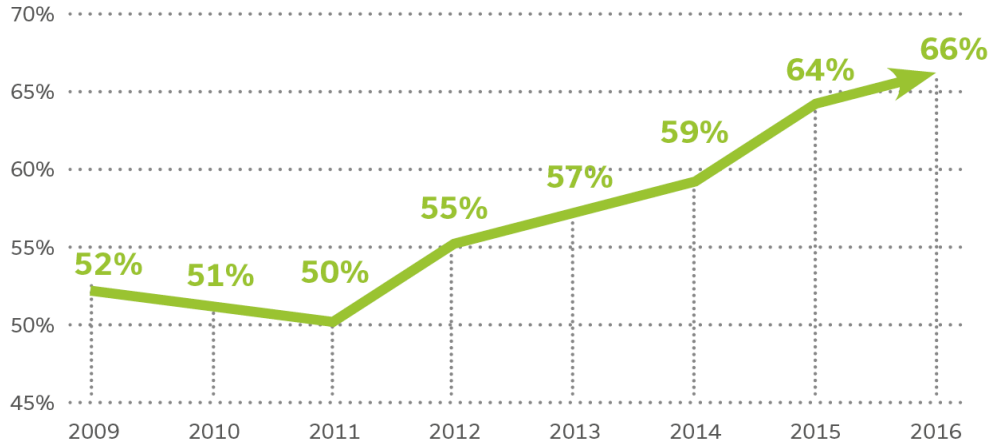
Keywords: Bioethanol, Biofuel, Energy, Wheat, Wheatstraw.

1. Giriş

Günümüzde dünyadaki nüfus artışı ve gelişen teknoloji sonucu enerji ihtiyacı artarak devam etmektedir. Kullanılmakta olan enerji kaynaklarının çoğu ilerleyen zamanla birlikte hızla tükenmekte ve çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Tükenen enerji kaynaklarının başında petrol ve türevi ürünler gelmektedir. Petrol üretiminin yıllık olarak 2050 yılına kadar, 25 milyar varilden yaklaşık 5 milyar varile düşeceği öngörülmektedir [1]. Biyoetanol, biyokütleden elde edilen bir biyoyakıttır ve fosil yakıtlara alternatif yenilenebilir bir üründür [2, 3]. Şekil 1'de de açıkça görüleceği üzere, biyoetanol kullanımı ile yenilenebilir sertifikalı sera gazı emisyonu tasarrufu 2011 yılından bu yana sürekli artış göstererek 2016 yılında %66 seviyesine ulaşmıştır.

*Sorumlu yazar: zaferomer.ozdemir@sbu.edu.tr

Geliş Tarihi: 06.09.2018, Kabul Tarihi: 12.03.2019



Şekil 1. 2011'den bu yana, fosil yakıtlara karşı yenilenebilir etanolün ortalama sera gazı emisyonu tasarrufu, sürekli artarak 2016'da % 66'ya ulaşmıştır [4]

Biyoeanol, buğday, mısır, sorgum, şeker kamışı vb. ile lignoselülozik hammaddeden fermentasyon yoluyla üretilir [5, 6]. Biyoeanol, tek başına yakıt olarak kullanılabilirdiği gibi diğer yakıtlarla karıştırılarak kullanılabilen alternatif bir biyoyakıttır. Araçlarda etanolün yakıt olarak kullanımı 1897 yılında Nikolaus Otto'nun icat ettiği içten yanmalı motor ile başlar. Sonraları belli oranlarda yakıt-etanol karışımları benzin ile çalışan tüm motorlarda başarıyla kullanılmıştır [7, 8]. Dünya üzerindeki biyoeanol üretiminin büyük bir kısmı tarımsal ürünlerden sağlanmaktadır.

Tablo 1. Biyoeanol üretiminin tarihsel süreci

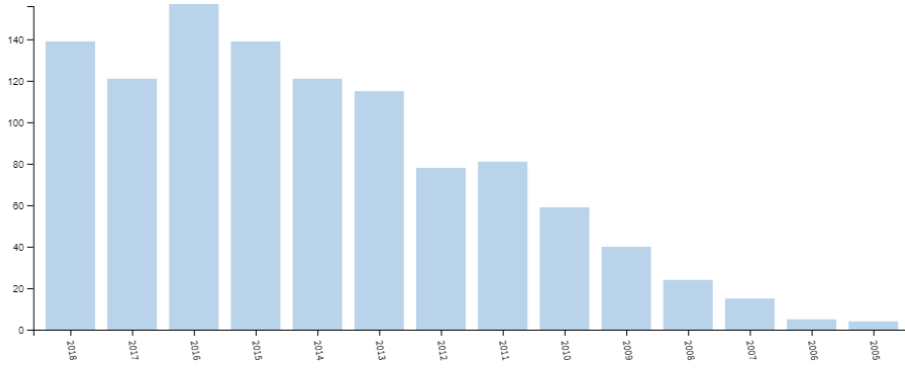
Biyoyakıt Türü	Zaman Aralığı	Hammadde Kaynağı	Referans
1. Nesil	(2000-2010)	Hammaddeleri aynı zamanda gıda olan tarım ürünleri	[2,9]
2. Nesil	(2010-2030)	Üretimi gıda dışı kaynaklardan (buğday samanı) sağlanır	[2,10]
3. Nesil	(2030 -)	Yüksek oranda yağ veya selüloz içeren Genetiği Değiştirilmiş Organizmalardan (bitki ve alglerden) üretilmesi planlanmaktadır	[2,11]

Bu günlerde 2. Nesil Biyoyakıt kaynaklara yönelmenin temel sebeplerinden biri 1. Nesil Biyoyakıt kaynaklarının gıda maddesi olarak kullanılmasıdır. 1. Nesil Biyoyakıt için fiyat girdilerinin biyoyakıt değer zinciri boyunca (2010-2020) aynı kalması gerektiği düşünülerek çalışma yapılır, ancak 1. Nesil Biyoyakıt hammaddelerinin gıda maddesi olarak kullanılması sonucu bu maddelerde fiyat artışı olması da 2. Nesil Biyoyakıt kaynaklarına yönelmenin bir başka sebebidir [2, 12, 13].

Buğday dünyada en çok üretimi yapılan bir tarımsal ürün olarak 115'i aşkın ülkede tarımsal ve ticari olarak üretimi yapılmaktadır. Dünyada nüfusunun gıda gereksiniminin yaklaşık %21'i buğday ürünleri kullanılarak karşılanmaktadır [14]. Türkiye'de buğday hububat ekim alanı içerisinde yaklaşık %67'lik pay ile ilk sırada yer almaktadır [15, 16].

Dünyada biyoeanol üretimi için buğday kullanımı mısır ve şeker kamışından sonra üçüncü sırada yer almaktadır [17]. 2016 yılında Avrupa da %31 ile buğdaydan üretilen biyoeanol ilk sırada yer almıştır [4].

Bu araştırmanın konusu olan buğdaydan biyoyakıt üretiminin yıllara göre yayın sayısı Şekil 2'de görülmektedir. Buna göre 2005 yılı ile başlayan artış göstermiş fakat aynı düzeyde artış devamlılık mümkün olmamıştır.



Şekil 2. 2005-2018 yılları arasındaki Buğday'ın Biyoyakıt konulu makalelerin sayısı (Web of Science 04 Şubat 2019 tarama sonucu).

Buğday kullanımının biyoetanol üretiminde önde olduğu ülkeler Kanada, İspanya, Fransa, İsveç ve Avustralya'dır [18]. Buğdayın içerisindeki nişasta oranı biyoetanol üretiminde önemlidir. Biyoetanol üretimi için, kuru ağırlıktaki nişasta miktarı önemlidir. Bu miktar buğdayda ortalama olarak %65'tir ve bu oran buğdayı önemli bir biyoetanol kaynağı yapmaktadır. Nişasta oranı, buğday kepeğinde %20 civarındadır. Biyoetanol üretiminde, nişasta değeri yüksek ve protein miktarı düşük buğday çeşitleri önem arz etmektedir. Protein miktarı, buğdayda çevre koşulları (iklim, toprak, hastalık ve zararlılar), üretim koşulları (gübreleme, sulama, makineli tarım) ve çeşide bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Protein miktarı fazla olan buğday, sert ve azotu bol topraklarda yetişen buğday olmaktadır. Bu nedenle, yumuşak buğdayların nişasta miktarı sert buğdaylara kıyasla daha fazladır. Topbaş buğday adı verilen ve üretimi Türkiye'nin Orta Anadolu ve diğer bazı bölgelerinde yapılan buğday çeşidi kuraklığa dayanıklı ve düşük protein miktarı olduğundan biyoetanol üretimi için daha uygun olduğu belirlenmiştir [19].

Buğdayda bulunan nişasta bir dönüşüm basamağından sonra glikoza dönüştürülerek fermente edilir. Bu işlem ile oluşan ek maliyet, üretim sürecindeki diğer maliyetlere kıyasla ciddi oranda değildir. Biyoetanol üretim işlemleri buğdayın öğütülmesi ile başlar. Sıcaklık ve nem değerleri kontrol edilerek, malt haline getirilir ve nişastanın glikoza dönüşümü enzimler ile gerçekleştirilir [20]. Bu işlemlerin ardından biyoetanol üretmek amacıyla elde edilen glikoz, mayalar yardımı ile fermentasyona uğratılır. Fermentasyon işleminden sonra ortaya çıkan lapa; biyoetanol, fermentasyona uğramamış buğday artığı ve maya hücrelerinden oluşur. Lapa içerisindeki, biyoetanolin su ve artıkların ayrılması damıtma ile yapılmaktadır. Bu işlemler sonucunda elde edilen biyoetanol %96 saflıktadır [6, 15].

Kalan artıklar yaş halde veya kurutucular vasıtası ile kurutulmuş damıtık tahıl + çözünür maddeler içeren yan ürünler elde edilir. Bu yan ürünler hayvan yemi olarak değerlendirilir. Elde edilen yan ürünler kurutulmuş elden çıkarılabileceği gibi kurutulmadan da elden çıkarılması mümkündür. Elde edilen yaş yan ürünlerin yaklaşık olarak %35'i katı muhteviyattan oluşmaktadır. Yaş olan bu yan ürünler uzun süre depolanamaz, sıcaklık değerine bağlı olarak 3-10 gün içerisinde elden çıkarılması gerekmektedir ayrıca yaş olması bakımından uzak mesafelere taşınamazlar. Besleyici özellikleri kurutma işlemi sonucu elde edilen yan ürünlerin besleyici özelliği ile aynıdır. Kurutma işlemi için harcanacak enerji yaş yan üründe harcanmamaktadır. Yan ürünlerin kurutulması işlemi yapılmazsa enerji tüketim değerlerinde tasarruf sağlanabilir ve üretim maliyetlerini optimize etme şansına sahip olunmaktadır.

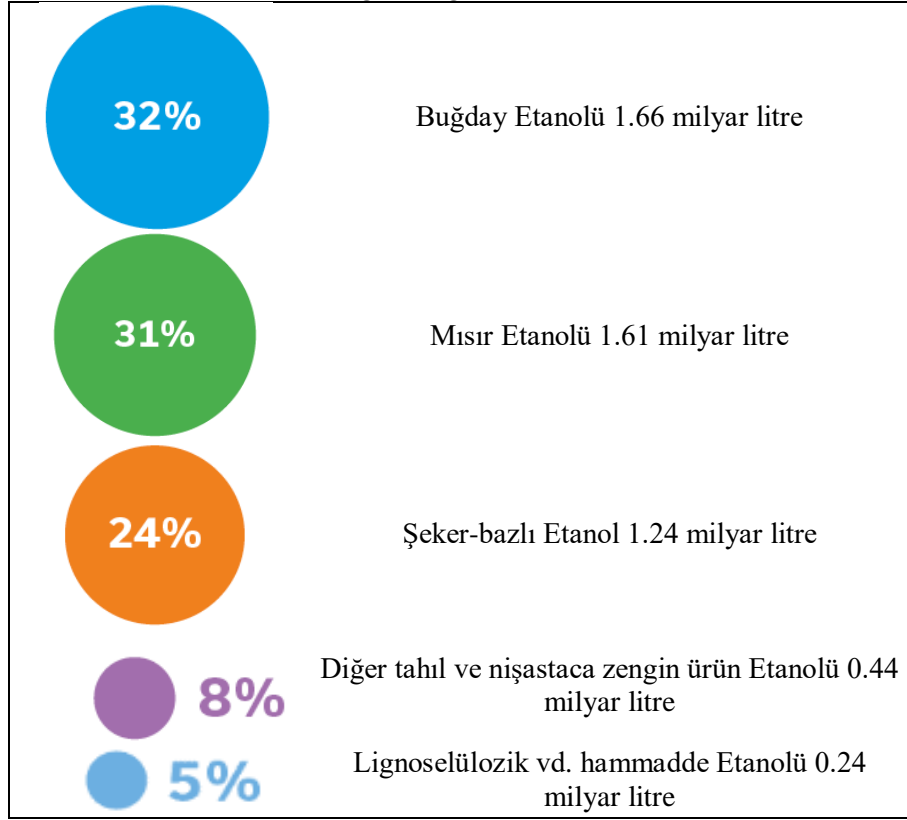
Buğdayın olumlu özellikleri şöyledir:

- Depolama imkânı,
- Dünya çapında piyasada pazarlanma kolaylığı,
- İyi tane oluşumu ve yüksek nişasta miktarına sahip olması,
- Biyoetanol üretiminde tecrübe varlığı,
- Biyoetanol üretiminde ve yüksek vasıflı yan ürünlerde iyi imalat özellikleri,
- Atık su miktarının oldukça az olması.

Olumsuz özellikleri ise şöyledir:

- Üretiminde toprağı çok zorlaması,
- Pahalı hammadde ihtiyacı,
- Birim alandan üretim miktarının düşük olması.

Tablo 2. 2016 yılında hammadde tiplerine göre Avrupa’da üretilen Biyoetanölün hammadde türlerine göre dağılımı [4].



Biyoetanölün üretimi sırasında kullanılan tarım ürünü hammaddenin fiyat ve kalitesi mevsimden mevsime değışiklik gösterebilmektedir. Tarım ürünlerinde her sene aynı verimle hasat yapmak mümkün değıildir. Ürünün miktarı ve kalitesi büyük oranda; çevre şartları, hava durumu, toprak verimliliğı, toprağın eğimi, yapılan zirai çalışmalara bağılıdır [21]. Tarım alanlarının sınırlı olması ve ekim yapılan tarım arazilerinden elde edilen hububatın gıda için kullanılmasının yanında etanol üretimi amacıyla kullanılmaya başlaması sonucu gıda ve etanol kaynakları kısıtlı hale gelmeye başlamıştır. Gelişen bu durum etanol fiyatlarında artışa neden olmuştur. Bu nedenlerden dolayı araştırmacılar, düşük fiyatlı etanol üretimi sağlayacak hammadde arayışına başlamış, sonuç olarak tarımsal artıklar, odunsu maddeler, saman, katı hayvan artıkları gibi lignoselüloz yönünden zengin hammaddelere yönelmişlerdir. Bu hammaddeler öncelikli olarak şekere dönüştürme (sakarifikasyon) ön işlemine tabii tutulurlar [22]. Bu işlemden sonra fermentasyon ortamına eklenirler. En çok kullanılan lignoselülozik materyaller pirinç samanı ve buğday samanıdır [1, 8, 23]. Lignoelülozik materyal üretiminde verim yüksektir. Ama ekonomik, verimsiz topraklara uygunluğu ve çevresel etkilerinin az olması nedeniyle tercih edilmektedir. Buğday samanının içeriğı %30 selüloz, %50 hemiselüloz ve %15 lignin'dir. Buğday samanından biyoetanöl elde edilmesi ancak ön işlemler ile mümkündür. Bu ön işlemler ile hemiselüloz ve lignin uzaklaştırılır, selülozun kristalitesi azaltılır ve hammaddenin gözenekli yapısı artırılır. Dönüştürme iki süreci içerir; birinci kısımda buğday sapının yapısındaki selülozun ayrıştırılması aşamasından sonra selüloz hidroliz (parçalanarak) edilerek glikoza dönüştürülür. Yapılan işlemler sonucu lif yapısı değıştirilerek maddenin yüzey alanı artırılır ve enzimin selülozik materyale karşı daha etkin olması sağlanır [8, 21, 24, 25].

Yapılacak ön işlem aşağıdaki etkileri oluşturmalıdır:

1. Fermentasyona uygun şeker oluşumunu artırmalı,
2. Karbonhidrat yapının bozunmasına veya azalmasına yol açmamalı,

3. Fermentasyon ve hidroliz basamaklarını yavaşlatacak maddeler üretmemeli,
4. Ekonomik özellikte olmalı [1, 8].

4. Sonuç ve Öneriler

Günümüzdeki enerji ihtiyacı düşünüldüğünde ve eldeki fosil enerji kaynaklarının tükenme süreci göz önüne alındığında alternatif enerji kaynaklarının hayatımızda ne derece önemli bir yer kapladığı ve potansiyeli anlaşılmaktadır. Fosil yakıtların yerini alması muhtemel alternatif enerji kaynağı, biyoetanol olarak gözükmektedir. Biyoetanol üretiminde hammadde ihtiyacının karşılanması konusunda temel besin maddelerinden birisi olan buğdayın verimli bir hammadde olduğu anlaşılmaktadır. Buğdayın hem tanesinden hem de üretim artışı olan buğday samanından biyoetanol üretilebilmektedir. Ayrıca biyoyakıt üretim sonucu elde edilen artıklardan yine hayvan yemi olarak faydalanma imkânı bulunmaktadır. Buğdayın bir tonundan ortalama 340 litre biyoetanol elde edilmesi bu ürünün etanol elde edilmesinde verimli bir kaynak olduğunu gösterse de buğdayın bir besin maddesi olması, üretiminde mevsimsel etkilerin önemli bir yer alması dezavantajları arasındadır. Ayrıca kurak bir mevsimde ve enerji ihtiyacının her geçen gün arttığı bir ortamda üretimindeki azalmadan kaynaklanan fiyat artışları insanoğlunun ileride hem besin hem enerji ihtiyacının çok daha maliyetli olmasına neden olabilecektir. Buğdayın üretim artışı olan samandan, daha verimli bir şekilde enerji elde edilmesi ve nişasta oranı yüksek, enerji üretimi amacıyla kullanılacak buğday üretilmesi konusunda çalışmaların yapılması besin-enerji ihtiyacının karşılanmasında dengeli bir oran elde edilmesine yardımcı olacaktır.

Kaynaklar

- [1] Sun Y., Cheng J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresour Technol.*, 83 (1): 1-11.
- [2] Mohapatra S. 2019. Bioethanol From Biorenewable Feedstocks: Technology, Economics, and Challenges. *Bioethanol Prod from Food Crop*, 3-27.
- [3] Demirbas A. 2008. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Convers Manag.*, 49 (8): 2106-2116.
- [4] ePURE. 2016. European renewable ethanol – key figures 2016. <https://epure.org/media/1610/2016-industry-statistics.pdf> (Erişim tarihi: 16.06.2018).
- [5] Adıgüzel A.O. 2013. Biyoetanolün Genel Özellikleri ve Üretimi İçin Gerekli Hammadde Kaynakları. *BEÜ Fen Bilim Dergisi*, 2 (2): 204-220.
- [6] Polat F., Aksu T. 2009. Yenilenebilir Enerji Kaynağından Potansiyel Yem Kaynağına Giden Yol: Damıtık Tahıllar I- Damıtık Tahılların Elde Edilişi ve Nitelikleri. *Atatürk Üniversitesi Vet Bil Derg* 4 (3):197–208.
- [7] Swain M.R., Singh A., Sharma A.K., Tuli D.K. 2019. Bioethanol Production From Rice- and Wheat Straw: An Overview. *Bioethanol Prod from Food Crop.*, doi: 10.1016/B978-0-12-813766-6.00011-4.
- [8] Meral R., Kanberoğlu G.S. 2012. Tahıllardan Etanol Üretimi Ethanol Production from Cereals. *Iğdır Univ J Inst Sci Tech.*, 2 (3): 61-68.
- [9] Zabed H., Sahu J.N., Suely A., Boyce A.N., Faruq G. 2017. Bioethanol production from renewable sources : Current perspectives and technological progress. *Renew Sustain Energy Rev.*, 71 (December 2016): 475-501.
- [10] Aditiya H.B., Mahlia T.M.I., Chong W.T., Nur H., Sebayang A.H. 2016. Second generation bioethanol production: A critical review. *Renew Sustain Energy Rev.*, 66: 631-653.
- [11] Jambo S.A., Abdulla R., Mohd Azhar S.H., Marbawi H., Gansau J.A., Ravindra P. 2016. A review on third generation bioethanol feedstock. *Renew Sustain Energy Rev.*, 65: 756-769.
- [12] van Eijck J., Batidzirai B., Faaij A. 2014. Current and future economic performance of first and second generation biofuels in developing countries. *Appl Energy*, 135: 115-141.
- [13] Buckeridge M.S., Grandis A., Tavares E.Q.P. 2019. Disassembling the Glycomic Code of Sugarcane Cell Walls to Improve Second-Generation Bioethanol Production. *Bioethanol Prod from Food Crop.*, doi: 10.1016/B978-0-12-813766-6.00002-3.
- [14] Talebnia F., Karakashev D., Angelidaki I. 2010. Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. *Bioresour Technol.*, 101 (13): 4744-4753.

- [15] Bulut B. 2006. Tarıma Dayalı Alternatif Yakıt Kaynaklarından Biyoetanol ve Türkiye İçin En Uygun Biyoetanol Hammaddesi Seçimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 145s, İstanbul.
- [16] Toprak Mahsulleri Ofisi Genel Müdürlüğü. 2016. 2016 Yılı Hububat Raporu.
- [17] Sarkar N., Ghosh S.K., Bannerjee S., Aikat K. 2012. Bioethanol production from agricultural wastes: An overview. *Renew Energy*, 37 (1): 19-27.
- [18] Sanchez O.J., Cardona C.A. 2008. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresour Technol.*, 99 (13): 5270-5295.
- [19] Özberk F., Karagöz A., Özberk İ., Atli A. 2016. Buğday Genetik Kaynaklarından Yerel ve Kültür Çeşitlerine; Türkiye’de Buğday ve Ekmek. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 25 (2): 218-233.
- [20] Manochio C., Andrade B.R., Rodriguez R.P., Moraes B.S. 2017. Ethanol from biomass: A comparative overview. *Renew Sustain Energy Rev.*, 80 (November 2016): 743-755.
- [21] Tomas-Pejo E., Oliva J.M., Ballesteros M. 2008. Realistic approach for full-scale bioethanol production from lignocellulose: A review. *J Sci Ind Res (India)*, 67 (11): 874-884.
- [22] Jiang B., Yu J., Luo X., Zhu Y., Jin Y. 2018. A strategy to improve enzymatic saccharification of wheat straw by adding water-soluble lignin prepared from alkali pretreatment spent liquor. *Process Biochem.*, doi: 10.1016/j.procbio.2018.05.007.
- [23] Ballesteros I., José Negro M., Miguel Oliva J., Cabanas A., Manzanares P., Ballesteros M. 2016. *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*. Elsevier Science.
- [24] Xu C., Arancon R.A.D., Labidi J., Luque R. 2014. *Chem Soc Rev Lignin depolymerisation strategies : towards valuable chemicals and fuels*. *Chem Soc Rev.*, doi: 10.1039/C4CS00235K.
- [25] Li X., Zheng Y. 2017. Lignin-enzyme interaction: Mechanism, mitigation approach, modeling, and research prospects. *Biotechnol Adv.*, 35 (4): 466-489.

BEU FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

YAZIM KURALLARI

İLK SUNUŞ FORMATI

Makaleler elektronik ortamda Word dosyası olarak sunulmalıdır. Makale, A4 kâğıda, 11 punto büyüklüğündeki Times New Roman fontuyla, tüm kenarlardan 2,5 cm boşluk bırakılarak, tek satır aralıklı olarak yazılmalıdır. Makaleler 20 sayfayı geçmeyecek şekilde yazılmalı ve online olarak <http://dergipark.gov.tr/bitlisfen> adresinden gönderilmelidir. Kör hakemlik uygulamasından dolayı makale ana dosyasında yazar bilgileri verilmemelidir. Yazar bilgileri ayrı bir dosya yüklenerek verilmelidir. Bir sayıda aynı yazara ait en fazla 2 yayın bulunabilir. **Gönderiler, araştırma ve yayın etiğine uyum olmak zorundadır.** Makaleler aşağıda verilen düzene ve kurallara göre yazılmalıdır.

Makalenin ana bölümleri Giriş, Materyal ve Metot, Bulgular ve Tartışma, Sonuç ve Kaynaklardan oluşur.

Benzerlik Oranı: Gönderilen makalelerin benzerlik oranı %15'i geçmemelidir. Her bir benzerlik oranı ise %3'i geçmemelidir.

Makale Dili: Türkçe veya İngilizce'dir.

Başlık: İçeriğe uygun, kısa ve anlaşılır olmalıdır. Türkçe ve İngilizce başlıklar Times New Roman, 14 punto, kalın (**bold**), ilk harfleri büyük ve ortalanarak yazılmalıdır.

Yazar isimleri ve adresleri: Başlığın altındaki yazar isimleri kısaltmasız, ilk harf büyük ve soyadı büyük harflerle, 12 punto, ortalı olarak yazılmalıdır. Yazar isimlerinden sonra virgül ve adres belirtmek için üst simge olarak rakam kullanılmalıdır (1, 2, 3, gibi). Sorumlu yazar isminde mutlaka üst simge yıldız sembolü olmalıdır

(*). Yazarların tam adresleri isimlerinin hemen alt kısmına küçük harflerle (İlk harfler büyük), ortalı, italik ve 10 punto yazılmalı, sorumlu yazarın e-mail adresi ilk sayfanın sol alt köşesinde (*) sembolü ile belirtilmelidir.

Özet ve Anahtar kelimeler (Summary ve Keywords): Makalede Türkçe ve İngilizce öz olmalı ve makale özü en az 75, en fazla 250 sözcük içerecek şekilde 10 punto olarak yazılmalıdır. Her iki özün hemen altında en az 3, en fazla 6 sözcükten oluşan Anahtar Kelimeler (Keywords) 10 punto olarak yazılmalıdır.

Ana Metin: Makaledeki ana başlıklar ve varsa alt başlıklar anlaşılır ve numaralı olmalıdır. Tüm ana metin başlıkları sola yanaşık, İlk harfleri büyük diğerleri küçük harflerle, 11 punto ve kalın karakter olmalıdır. Alt başlıklar 11 punto yazılmalıdır. Metin; iki yana yaslı, paragraflar arası satır boşluğu kullanılmamalı, alt başlıklardan hemen sonraki ilk paragrafta girinti olmamalıdır.

Giriş: Konu hakkında kısa bir literatür bilgisi vermeli, sonunda çalışmanın amacı kısaca belirtilmelidir.

Materyal ve Metot: Detaylı ve açıklayıcı bir biçimde verilmelidir.

Bulgular ve Tartışma: Bu bölümde elde edilen sonuçlara yer verilmeli, sonuçlar gerekirse şekil ve tablolarla da desteklenmelidir. Elde edilen bulgular ilgili literatürlerle karşılaştırılmalıdır.

Sonuç ve Öneriler: Sonuçlar gereksiz tekrarlardan kaçınılarak mutlaka yorumlanmalıdır. Sonuçların başka araştırmalarla benzerlik ve farklılıkları verilmeli, bunların olası nedenleri tartışılmalıdır.

Teşekkür: Gerek görüldüğü takdirde ya da proje vs. kapsamında bir çalışma ise; çalışmada yardımcıları olan kişi(ler), kurum ve kuruluşlara yardım ve desteklerinden dolayı teşekkür edilmelidir.

Kaynaklar: Kaynakların metin içinde gösterimi numara sırasına göre olmalıdır ([1], [2] v.b.). Makale içinde verilen her kaynak, makalenin Kaynaklar kısmında mutlaka yer almalıdır. Kaynaklar makale sonunda numara sırasına göre verilmelidir. Kaynakların makale sonundaki gösterimi aşağıdaki örneklerdeki gibi olmalıdır.

Kaynak bir makale ise;

1. Köksal K., Koç F. 2016. Optical Manipulation of Photo-induced Current in Spherical Semiconductor Quantum Dots by Optical Vortices, *Philosophical Magazine*, 96 (25): 2686-2695.
2. Öztürk Ö. 2017. A Different Solution Method for the Confluent Hypergeometric Equation, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7 (2): 215-224.
3. Kurşat M., Emre İ., Yılmaz Ö., Erecevit P. 2011. Antioxidant and antimicrobial activity in the seeds of *Origanum vulgare* L. subsp. *gracile* (C. Koch) Ietswaart and *Origanum acutidens* (Hand.-Mazz.) Ietswaart from Turkey, *Grasas y aceites*, 62 (4): 410-417.

Kaynak bir kitap ise;

1. Chapra C.S., Canale R.P. 2003. *Yazılım ve Programlama Uygulamalarıyla Mühendisler için Sayısal Yöntemler*, Literatür Yayınları, 1004s. İstanbul.
2. Demirsoy A. 1999. *Genel ve Türkiye Zoocoğrafyası "Hayvan Coğrafyası"*. Meteksan Yayınları, 965s. Ankara.

Kitap bölümü ise;

1. Cullen J. 1975. *Artemisia L.* in *Flora of Turkey and East Aegean Islands*, Edited by Davis PH, Vol.5, Edinburgh: Edinburgh Univ Press, 311-324.
2. Cassidy J., Elder R. 1984. Spillways of high dams, in *Developments in Hydraulic Engineering 2*, Edited by Novak P., Applied Science Publishers Ltd. Essex, UK, 153-173.

Kaynak sempozyum ise;

1. Akyüz M., Kırbağ S. 2012. Fatty Acid and Vitamin Composition of *Pleurotus eryngii* var. *ferulae* Grown on Various Agro-wastes, 21. Ulusal Biyoloji Kongresi, pp1168-1169, 3-7 Eylül, İzmir.
2. Tabur M.A., Uzun A., Ayvaz Y. 2004. Why is White-headed Duck Wintering in Lake Burdur (Turkey) decreasing? 1st International Eurasian Ornithology Congress 8-11 April, Abstract Book, 63s. Antalya.

Web adresi;**İnternet kaynağın yazar ismi ve tarihi biliniyorsa;**

1. Şenel F. 2006. Kırım-Kongo Kanamalı Ateşi. <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/pdf/kene>. (Erişim Tarihi: 21.01.2007).

Yazar ve tarih isimleri bilinmiyorsa;

1. Biyolojik çeşitlilik 2005. Türkiye'nin Biyolojik Çeşitliliği. <http://www.bcs.gov.tr/1.4.php> (Erişim tarihi: 15.01.2007).

Kaynak Tez ise;

1. Kurşat M. 2010. Türkiye'de Yetişen *Artemisia L. (Asteraceae)* Taksonlarının Taksonomik Revizyonu. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, 348s, Elazığ.

Kaynak Anonim ise;

1. Anonim, 1990. Sulak Alanların Korunması. Doğal Hayatı Koruma Derneği, 93s. İstanbul.

Şekil ve Tablolar: Fotoğraf, resim, çizim ve grafik gibi göstermeler şekil olarak verilmelidir. Resim, şekil ve grafikler net ve ofset baskı tekniğine uygun olmalıdır. Şekiller (Renkli ve siyah-beyaz fotoğraflar, siyah-beyaz çizimler, haritalar) metin içerisinde verilmelidir. Şekiller 16x20 cm den büyük olmamalıdır. Resim ve fotoğraflar en az 600 dpi çözünürlükte olmalıdır. Tüm tablo ve şekiller makale

boyunca sırayla numaralandırılmalı (Tablo 1., Şekil 1.), başlık ve açıklamalar içermelidir. Açıklamaların sonunda nokta veya virgöl konulmamalıdır. Tablo başlıkları tablonun üstünde, şekil başlıkları ise şekil altında ortalı ve 10 punto olmalıdır.

Birim Sistemi: Makalelerde kullanılan birim sistemleri SI birim sistemlerine uyumlu olmalıdır.

Yayına Kabul Edilen Makalelerin Son Düzeltmelerindeki Dikkat Edilecek Hususlar

Tüm kenar boşlukları (sağ, sol, üst ve alt) 2,5 cm ve satır aralığı tek olmalı,

- Özetler 10 punto, ana metin 11 punto olmalı,
- Makale başlıkları (Türkçe – İngilizce) 14 punto, kalın yalnızca ilk harfler büyük,
- Metin ana başlıkları 11 punto, kalın yalnız ilk harfler büyük,
- Alt başlıklar 11 punto, kalın ve sadece ilk harfi büyük olmalıdır.

BEU JOURNAL OF SCIENCE

Manuscript Preparation

Format of First Submission

Manuscripts should be submitted digitally as MS Word. Files should be prepared by using A4 paper size with 2.5 cm margin from all sides, in 11 font size and Times New Roman font with single space. Manuscripts should not exceed 20 pages and should be submitted via <http://dergipark.gov.tr/bitlisfen> web site. Author informations should not be given in the main file of the article due to blind review. Author informations should be given by uploading a different file. Up to 2 publications of the same author can be found in one issue. Submissions must comply with research and publication. Manuscripts should be written according to following rules and structure.

Main sections of the article are Introduction, Material and Methods, Results and Discussion, and References. An Acknowledgement section can be included before References.

Similarity Ratio: The similarity rate of submitted articles should not exceed 15%. Each similarity rate should not exceed 3%.

Manuscript Language: Turkish or English.

Title: It should a concise and clear phrase describing the content of the text. Both Turkish and English titles should be centered and bold in Times New Roman with 14 font size and First Letters Should Be Capitalized.

Author Names and Addresses: Full names of all authors are given below the title. Surnames (Family Names) and first letters of the Given Names should be capitalized with 12 font size as centered. Author names are separated by coma. Superscript Arabic letters (¹, ², ³, ect.) should be used to indicate addresses. Corresponding author should be indicated with an asterisk (*). Full addresses of the authors should be written with lower case italic letter and be centered (10 font) immediately after author names. E-mail address of the corresponding author should be given lower left corner of the first page, leading with an asterisk (*).

Abstract and Key Words: All manuscript should include Turkish and English abstracts and each abstract should be written in 10 font size including at least 75 words and at most 250 words. Keywords consisting of at least 3 words and at most 6 words should be written in 10 points just under both abstracts.

Main Text: Titles of main sections and subsections should be comprehensible and numbered. All main section titles should be left aligned, bold, and in 11 font size with capitalized first letters. Subsection titles should be in 11 font size. The text should be justified. There should be no space between paragraphs. Paragraphs following a title should not have first-line indent.

Introduction: A brief summary of the subject and the current literature should be given. The aim of the study should be briefly stated at the end.

Material and Method: It should be given in detail and clearly.

Results and Discussion: The results should be presented in a comprehensible manner which may include figures and tables. Presented results should be compared with the literature.

Conclusion: The results should be interpreted in avoiding unnecessary repetitions. It should be stated and discussed with its possible reasons if the results comply with previous studies or not.

Acknowledgement: If appropriate, acknowledgements to sponsor(s) and assisting individual(s) should be given.

References: References should be cited in text according to order of appetences with Arabic numbers in square brackets (e.g. [1], [2], ect.). All references cited in the text should be listed in References and vice versa. Journal names should not be abbreviated in the References. References should be listed according to numeric order at the end of the article. References should be written according to following examples.

Article:

1. Köksal K., Koç F. 2016. Optical Manipulation of Photo-induced Current in Spherical Semiconductor Quantum Dots by Optical Vortices, *Philosophical Magazine*, 96 (25): 2686-2695.
2. Öztürk Ö. 2017. A Different Solution Method for the Confluent Hypergeometric Equation, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7 (2): 215-224.
3. Kurşat M., Emre İ., Yılmaz Ö., Erecevit P. 2011. Antioxidant and antimicrobial activity in the seeds of *Origanum vulgare* L. subsp. *gracile* (C. Koch) Ietswaart and *Origanum acutidens* (Hand.-Mazz.) Ietswaart from Turkey, *Grasas y aceites*, 62 (4): 410-417.

Book:

1. Chapra C.S., Canale R.P. 2003. *Yazılım ve Programlama Uygulamalarıyla Mühendisler için Sayısal Yöntemler*, Literatür Yayınları, 1004s. İstanbul.
2. Demirsoy A. 1999. *Genel ve Türkiye Zoocoğrafyası "Hayvan Coğrafyası"*. Meteksan Yayınları, 965s. Ankara.

Book Chapter:

1. Cullen J. 1975. *Artemisia* L. in *Flora of Turkey and East Aegean Islands*, Edited by Davis PH, Vol.5, Edinburgh: Edinburgh Univ Press, 311-324.
2. Cassidy J., Elder R. 1984. Spillways of high dams, in *Developments in Hydraulic Engineering 2*, Edited by Novak P., Applied Science Publishers Ltd. Essex, UK, 153-173.

Symposium Proceeding:

1. Akvüz M., Kırbağ S. 2012. Fatty Acid and Vitamin Composition of *Pleurotus eringii* var. *ferulae* Grown on Various Agro-wastes, 21. Ulusal Biyoloji Kongresi, pp1168-1169, 3-7 Eylül, İzmir.
2. Tabur M.A., Uzun A., Ayvaz Y. 2004. Why is White-headed Duck Wintering in Lake Burdur (Turkey) decreasing? 1st International Eurasian Ornithology Congress 8-11 April, Abstract Book, 63s. Antalya.

Web sites:**If the author name and date are known:**

1. Senel F. 2006. Kırım-Kongo Kanamalı Ateşi. <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/pdf/kene>. (Access Date: 21.01.2007).

If the author name and date are unknown:

1. Biyolojik çeşitlilik 2005. Türkiye'nin Biyolojik Çeşitliliği, <http://www.bcs.gov.tr/1.4.php> (Access Date: 15.01.2007).

Thesis:

1. Kursat M. 2010. Türkiye'de Yetisen *Artemisia* L. (*Asteraceae*) Taksonlarının Taksonomik Revizyonu. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, PhD Thesis, 348s, Elazığ.

Anonymous:

1. Anonymous, 1990. Sulak Alanların Korunması. Doğal Hayatı Koruma Derneği, 93s. İstanbul.

Figures and Tables: Images like photos, pictures, drawings, and graphs should be given as figures. Figures should be clear and appropriate for press. All figures should be given within the text. Figures should not exceed the size of 16x20 cm. Pixel based figures should be minimum of 600 dpi. All tables and figures should be numbered (e.g. Table 1, Figure 1), and should include a title and legend. There should be no period or comma after the legend. The titles should be centered and in 10 font size. Tables and figure titles should be placed above the table and below the figure, respectively.

Units: All units should be given according to SI (International System of Units).

Final Check List For Articles Accepted For Publication

- All margins are 2.5 cm.
- Paragraphs are single spaced.
- Article titles (Turkish and English) are bold and in 14 font size with capitalized first letters.
- Main section titles are bold and in 11 font size with capitalized first letters.
- Subsection titles are bold and in 11 font size and only the first letter of the first word is capitalized.

BEU FEN BİLİMLERİ DERGİSİ YAYIN İLKELERİ

Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, mühendislik ve temel bilimler alanlarındaki gelişmeleri ve yenilikleri takip etmek, meslek kuruluşlarının, araştırmacıların ve bireylerin ulusal ve uluslararası gelişmelerine katkıda bulunmak ve bu alanlarda elektronik bir kaynak oluşturmak amacıyla yayımlanmaktadır. Derginin yazım dili Türkçe veya İngilizcedir. Fen Bilimleri Dergisi, Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü yayını olup, 2012 yılından bu yana ücretsiz ve açık erişimli olarak yayın hayatına devam etmektedir. Mühendislik ve temel bilimlerin bilgi tabanına ve teknolojik gelişmelere ışık tutması amacıyla bu alanlarda yapılmış deneysel ve teorik ilerlemeleri konu alan özgün araştırma makalelerine, derlemelere ve teknik notlara yer verilmektedir. Dergiye gönderilen çalışmaların benzerlik oranı %15'i geçmemelidir. Yazım kurallarına uymayan makaleler, hakemlere gönderilmeden önce düzeltilmek üzere yazara geri gönderilir. Bu nedenle, derginin yazım kuralları dikkate alınmalıdır. Ayrıca, editörlerden yazarlara iletilen düzeltmelere veya taleplere 15 gün içerisinde cevap verilmediği takdirde ilgili makaleler reddedilir. Makaleler şekiller ve tablolar dâhil 20 sayfayı geçmemelidir. Dergiye yayın için gönderilen makaleler en az iki hakem tarafından değerlendirilir. Yazarlardan hakem önerisi talep edilmemektedir. Makalelerin dergide yayımlanabilmesi için hakemler tarafından olumlu görüş bildirilmesi gerekmektedir. Dergi Editör Kurulu, hakem raporlarını (iki hakemin değerlendirmeleri geldikten sonra) dikkate alarak makalelerin yayımlanmak üzere kabul edilip edilmemesine karar verir. Fen Bilimleri Dergisi, yılda iki defa (Haziran, Aralık) yayımlanmaktadır. **Dergimiz Tübitak-Ulakbim Mühendislik ve Temel Bilimler Veri Tabanı Dergi Listesinde taranmaktadır.**

Dergide yayımlanacak makalelerin bilimsel etik kuralları içerisinde olması gerekmektedir. Makalede yer alan tüm yazarlar, çalışmalarının yayın haklarını Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi'ne verdiklerine dair **Telif Hakları Formu**'nu imzalamalıdır. Bu form iletilmeden yayın kabul edilse de yayımlanmayacaktır. Bütün bu bilgiler aşağıdaki DergiPark sistemi, e-posta adresi veya posta adresi ile editörlüğe gönderilmelidir. Dergide yayımlanacak makalelerin içeriğinden kaynaklanan her türlü yasal sorumluluklar ve telif haklarına ilişkin doğabilecek hukuki sorumluluklar tamamen yazarlara aittir.

Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü

Bitlis Eren Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
13000, Merkez, Bitlis/TÜRKİYE
E-posta : fbe@beu.edu.tr
Web : <http://dergipark.gov.tr/bitlisfen>



Makale No/Article ID:

B.E.U.

FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

Telif Hakkı Devir Formu / Copyright Form

[Makale Adı / Article title]

.....
.....
.....

Başlıklı makalenin telif hakkından feragat etmeyi/ettiğimizi, makalenin telif hakkının Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne devredildiğini ve Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü makalenin yayımlanabilmesi konusunda yetkili kılındığını kabul eder ve imza ederiz.

Ayrıca, adı geçen makalenin tüm içeriği konusunda tüm sorumluluk yazar/yazarlara ait olup, makalenin içeriği konusunda doğabilecek sorunlardan Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü sorumlu değildir.

Bütün yazarlar tarafından imzalanması gerekiyor: (Sorumlu yazar/Corresponding author*)

<u>Yazarın Adı ve Soyadı / Author Names</u>	<u>İmzası / Signature</u>	<u>Tarih / Date</u>
1		
2		
3		
4		
5		

NOT: Eksik imza durumunda sorumluluk imzalayan yazarlara aittir. Form doldurulup imzalandıktan sonra online veya e-posta yoluyla gönderilmelidir:

Web : <http://dergipark.gov.tr/bitlisfen>

E-mail : fbe@beu.edu.tr



Article ID:

BEU
JOURNAL OF SCIENCE
Copyright Transfer Form

We, the authors of the manuscript entitled

relinquish our copyrights on the manuscript in favor of BEU Graduate School of Science. Hence, we, the authors, accept and signs for this copyright transfer which includes but not limited to granting the right to publish the manuscript to the Editorial Board of BEU Journal of Science.

Nevertheless, we, the authors, retain all responsibilities regarding the manuscript. The Editorial Board of BEU Journal of Science cannot be held responsible for any conflict due to the content of the manuscript, by any means.

All authors must sign:

Authors' Full Names	Signature	Date
1. _____	_____	_____
2. _____	_____	_____
3. _____	_____	_____
4. _____	_____	_____
5. _____	_____	_____

(Add additional lines if needed. Corresponding author should be indicated by “*”.)

In case of absent signature, signing authors will be responsible. Filled and signed forms should be sent online or by email.

Web : <http://dergipark.gov.tr/bitlisfen>

E-mail : fbe@beu.edu.tr