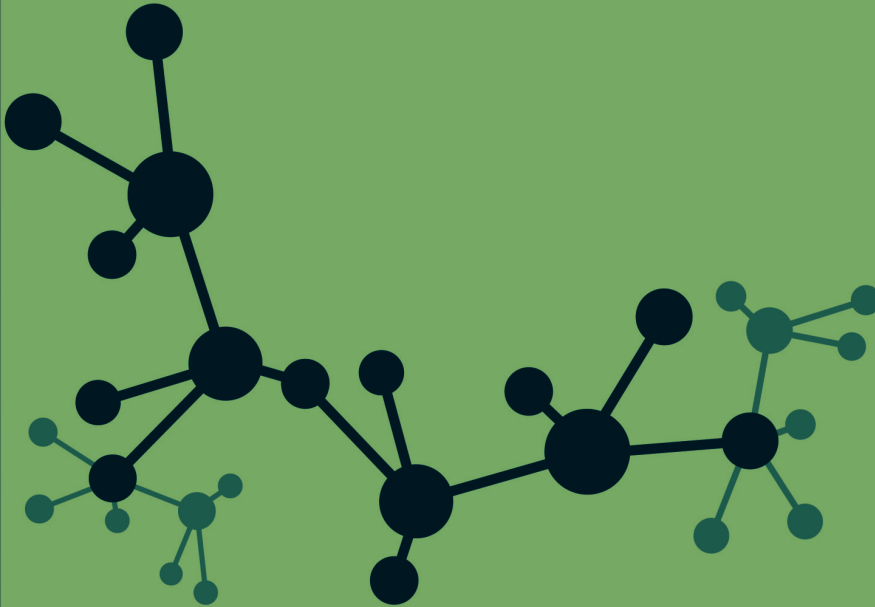




# FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Journal of Natural and Applied Sciences

agustos



Cilt: 23 Sayı: 02 Volume: 23 Issue: 02 e-ISSN: 1308 6529

2019  
ISPARTA



# SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

Cilt 23, Sayı 2, Yıl 2019

---

## SÜLEYMAN DEMİREL UNIVERSITY Journal of Natural and Applied Sciences

Volume 23, Issue 2, Year 2019

---

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

---

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



## **DERGİ HAKKINDA**

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

---

## **ABOUT THE JOURNAL**

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



## SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

### İMTİYAZ SAHİBİ

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

### BAS EDİTÖR

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

### EDİTÖRLER

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

**Banu ESENCAN TÜRKASLAN**,  
Dr.Öğr.Üyesi  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
**Cengiz GAZELOĞLU**, Dr. Öğr. Üyesi  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
**Faruk Süleyman BERBER**,  
Öğr. Gör. Dr.  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
**Oğuz YAYLA**, Doç. Dr.  
Hacettepe Üniversitesi

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

### DANIŞMA KURULU

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

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

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

### TEKNİK EDİTÖRLER

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

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

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

### BÜRO İŞLERİ

**Uğur KARATEPE**, Memur  
Süleyman Demirel Üniversitesi

### KAPAK TASARIM

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

**Mehmet Nuri KIVRAK**

**PRIVILIGE OWNER**

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

**EDITOR IN CHIEF**

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

**EDITORS**

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

**Banu ESENCAN TÜRKASLAN**,  
Asst. Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
**Cengiz GAZELOĞLU**, Asst. Prof. Dr.  
Süleyman Demirel University  
**Faruk Süleyman BERBER**,  
Teach. Asst. Dr.  
Süleyman Demirel University  
**Oğuz YAYLA**, Assoc. Prof. Dr.  
Hacettepe University

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

**ADVISORY BOARD**

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

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

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

**TECHNICAL EDITORS**

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

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

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

**OFFICE WORK**

**Uğur KARATEPE**, Staff  
Süleyman Demirel University

**COVER DESIGN**

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

Betweenness Centrality of Some Complementary Prism Graphs ..... <i>Bazı Tümleyen Prizma Grafların Arasındalık Merkezliği</i> <b>Aysun AYTAÇ, Canan ÇİFTÇİ</b>	277-283
Some Algebraic Properties of Generalized Fuzzy Rough Approximations Derived by Fuzzy Set-Valued Homomorphism of LA-G-Semigroups ..... <i>Bulanık Küme Değerli LA- F-Yarıgrup Homomorfleri ile Türetilmiş Genelleştirilmiş Bulanık Kaba Yaklaşımların Bazı Cebirsel Özellikleri</i> <b>Canan AKIN, Kübra EYÜBOĞLU</b>	284-291
Effect of System Parameters on Plankton Dynamics: A Mathematical Modelling Approach ..... <i>Sistem Parametrelerinin Plankton Dinamigi Üzerine Etkisi: Matematiksel Modelleme Yaklaşımı</i> <b>Yadigar ŞEKERCİ FIRAT</b>	292-299
En Hafif Kafes Yapı Tasarımı için Bakteri Yiyecek Arama Optimizasyon Algoritmasının Parametre Analizi ..... <i>Parameter Analysis of Bacterial Foraging Optimization Algorithm for Least Weight Design of Truss Structures</i> <b>Burak KAYMAK</b>	300-314
Biodiversity in the Lakes Region (Türkiye) and its Agricultural Importance..... <i>Göller Yöresi'nde (Türkiye) Bitkisel Biyoçeşitlilik ve Tarımsal Önemi</i> <b>Hasan ÖZÇELİK</b>	315-328
Mevcut Okul Türü Binaların Deprem Güvenliğinin Pratik Bir Şekilde Belirlenmesi için Bir Yaklaşım: ATI ..... <i>An Approach in Order to Practically Identify the Seismic Safety of Existing School Buildings: ATI</i> <b>Hakan ULUTAŞ, Hakan DİLMAÇ, Hamide TEKELİ, Fuat DEMİR</b>	329-337
Evaluation of TS500-2000 Shear Strength Provisions for Deep Beams ..... <i>Yüksek Kirişler için TS500-2000 Kayma Dayanımı İlkelerinin Değerlendirilmesi</i> <b>Almila UZEL</b>	338-342
Betonarme Manto Uygulamasının Prefabrike Yapıların Deprem Performansına Etkisi ..... <i>The Effects of Reinforced Concrete Jacketing on the Earthquake Performance of Precast Structures</i> <b>Cihan SOYDAN, Hasan ÖZKAYNAK</b>	343-355
Modifiye Edilmiş Pomza Kullanılarak Sulu Ortamlardan Adsorpsiyon Prosesi ile Arsenat (V) Giderimi..... <i>Removal of Arsenate (V) by Adsorption Process from Aqueous Media Using Modified Pumice</i> <b>Bülent KIRKAN, Mustafa BEKAROĞLU</b>	356-366
Sıralı Küme Örnekleme ile Kumaraswamy Dağılımı Parametrelerinin Tahmin Edilmesinde Genetik Algoritma Kullanılması ..... <i>On Estimating Parameters of the Kumaraswamy Distribution with Ranked Set Sampling Using Genetic Algorithms</i> <b>Adil KILIÇ, Güvenç ARSLAN</b>	367-373
Yeni Morfolinoetil-Süstitüveli (NHC)PdBr <sub>2</sub> (3-Kloropiridin) Kompleksleri: Sentez, Karakterizasyon ve Suzuki-Miyaura Reaksiyonundaki Katalitik Aktivite ..... <i>New Morpholinoethyl-Substituted (NHC)PdBr<sub>2</sub>(3-Chloropyridine) Complexes: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity in the Suzuki-Miyaura Reaction</i> <b>Aydın AKTAŞ</b>	374-380
A Comparison of Different Ridge Parameters under Both Multicollinearity and Heteroscedasticity..... <i>Çoklu Doğrusallık ve Değişen Varyans Altında Farklı Ridge Parametrelerinin Bir Karşılaştırması</i> <b>Volkan SEVİNÇ, Atila GÖKTAŞ</b>	381-389
Kayaçlarda Doku Katsayısı ile Kesilebilirlik Özellikleri Arasındaki Bağlıntıların İncelenmesi ..... <i>Investigation of the Relationship between the Texture Coefficient with Rock Cuttability Features</i> <b>Dilara HİÇYILMAZ GÜZEL, Kamil YILMAZ</b>	390-403
Deniz Boru Hattı Dinamik Davranışının Sonlu Elemanlar Yöntemi İle Analizi ..... <i>Analysis of Dynamic Behaviour of Marine Pipelines with Finite Elements Method</i> <b>Begüm Yurdanur DAĞLI, Dilay UNCU, Yeşim TUSKAN</b>	404-410
5-Merkapto-2-(3-metil-tiyofen-2-il-metilidenamino)-1,3,4-tiyadiazol Bileşiğinin Sentezi, Karakterizasyonu ve DFT Hesaplamaları ..... <i>Synthesis, Characterization and DFT Calculations of 5-Mercapto-2-(3-methylthiophene-2-yl methylidenamino)-1,3,4-thiadiazole</i> <b>Murat BEYTUR, Onur AKYILDIRIM, Özlem AKTAŞ YOKUŞ</b>	411-418

İnsansız Hava Araçları Kullanılarak Olası Kaya Düşmelerinin Coğrafi Bilgi Sistemleri Tabanlı 3D Modellenmesi: Kasımlar Köyü (Isparta-Türkiye) Örneği .....	419-426
<i>3D Modeling of Possible Rockfall Using Unmanned Aerial Vehicles Based on Geographic Information System: The Case of the Kasımlar Village (Isparta, Turkey)</i>	
<b>Erhan ŞENER</b>	
Ağır Metallerin Çeşitli Gözenekli Malzemeler Üzerinde Adsorpsiyonu .....	427-432
<i>Adsorption of Heavy Metals with Various Porous Materials</i>	
<b>Ayşe Dilek ATASOY, Benan YAZICI KARABULUT</b>	
Effects of Some Entomopathogen Fungi on <i>Apis mellifera</i> L. and <i>Bombus terrestris</i> L. ....	433-439
<i>Bazı Entomopatojen Fungusların Apis mellifera L. ve Bombus terrestris L.'e Etkileri</i>	
<b>Sultan AKKOÇ, İsmail KARACA, Gürsel KARACA</b>	
Acıgöl Grabeni Kuzeyindeki Pliyo-Kuvaterner Yaşlı Karasal Çökellerin Fasiyes Özellikleri ve Bölgenin Paleootamsal Gelişimi, GB-Türkiye .....	440-451
<i>The Facies Properties of Plio-Quaternary Terrestrial Sediments in North of the Acıgöl Graben and Palaeoenvironmental Evolution of the Region, SW-Turkey</i>	
<b>Ezher TAGLIASACCHI, Fuzuli YAĞMURLU</b>	
Tıbbi Adaçayı ( <i>Salvia officinalis</i> L.)'nda Klon Seleksiyonu ile Geliştirilmiş B-Klonlarının Tarımsal ve Teknolojik Özellikleri .....	452-456
<i>Agronomic and Technological Properties of B-Clones Developed by Clonal Selection of Common Sage (Salvia officinalis L.)</i>	
<b>Ümmü TUĞLU, Hasan BAYDAR</b>	
Tüketicilerin Yatak Seçim Davranışlarının İncelenmesi.....	457-465
<i>Investigation of Consumers' Mattress Selection Behaviors</i>	
<b>Havva TOKGÖZ, Sibel KAPLAN</b>	
Twisting Angle Analysis of Laminated Composite Plates using Numerical and Statistical Methods .....	466-471
<i>Sayısal ve İstatistiksel Metotlar Kullanılarak Tabakalı Kompozit Plakaların Burulma Açısı Analizi</i>	
<b>Savaş EVRAN</b>	
Alzheimer Hastalığı ile İlişkilendirilen APH1A Genindeki Zararlı SNP'lerin In Silico Yöntemler ile Belirlenmesi.....	472-480
<i>Determination of Deleterious SNPs in APH1A Gene Related to Alzheimer's Disease by In Silico Methods</i>	
<b>Ebru ÖZKAN OKTAY, Tuğba KAMAN, Ömer Faruk KARASAKAL, Korkut ULUCAN, Muhsin KONUK, Nevzat TARHAN</b>	
Akıllı Ev Uygulamaları için Yeni Nesil IoT Denetleyici ile Gerçek Zamanlı Uzaktan İzleme ve Kontrol Uygulaması .....	481-487
<i>Real Time Remote Monitoring and Control Application with New Generation IoT Controller for Smart Home Applications</i>	
<b>Mehmet TAŞTAN</b>	
Karasu Nehri Su Kalitesinin Farklı Su Kalite İndeksleri Açısından Değerlendirilmesi.....	488-497
<i>Evaluation of Karasu River Water Quality in Terms of Different Water Quality Indexes</i>	
<b>Alper ALVER, Emine BAŞTÜRK</b>	
Development of Kernel Mode RAM Driver for RAM Image on Windows.....	498-504
<i>Windows'da RAM İmajı için Kernel Mode RAM Sürücüsü</i>	
<b>Ahmet Ali SÜZEN, Kubilay TAŞDELEN, Ecir Uğur KÜÇÜKSİLLE</b>	
Schiff Bazı İçeren Tek Kristal Bileşik Üzerinde X-Işınları, Spektroskopik ve Moleküler Doking Çalışmaları.....	505-514
<i>X-Rays, Spectroscopic and Molecular Docking Studies on Single Crystal Compounds Containing Schiff Base</i>	
<b>Tuncay KARAKURT, Seher MERAL, Ayşen ALAMAN AĞAR</b>	
Karacabey (Bursa) İlçesinin Hidrojeoloji İncelemesi ve İçme Sularının Sağlık Risk Değerlendirmesi .....	515-527
<i>Hydrogeological Investigation and Health Risk Assessment of Karacabey (Bursa) District</i>	
<b>Ayşen DAVRAZ, İhsan Selim ERASLAN</b>	
Hayrabolu'da Evsel Katı Atık Toplama Faaliyetleri Sonucu Oluşan Sera Gazlarının Tespiti ve Karşılaştırılması .....	528-539
<i>Determination and Comparison of Greenhouse Gases As A Result of Household Solid Waste Collection in Hayrabolu</i>	
<b>Eyüp Nafiz KORKUT</b>	

Atık Tuğla Tozunun Mineral Katkı Olarak Kullanımının Kendiliğinden Yerleşen Betonun Taze Hal, Mekanik ve Durabilite Özelliklerine Etkisi .....	540-548
<i>Effect of Use of Waste Clay Brick Powder as Mineral Admixture on Fresh, Mechanical and Durability Properties of Self-Consolidating Concrete</i>	
<b>Murat TUYAN</b>	
Şuhut (Afyonkarahisar) Batısı Su Kaynaklarının Hidrojeoloji ve Hidrojeokimyasal İncelemesi .....	549-559
<i>Hydrogeological and Hydrogeochemical Investigation of Water Springs in West of the Şuhut (Afyonkarahisar)</i>	
<b>Ayşen DAVRAZ, Yaşar BAL, Fatma AKSEVER, Simge VAROL</b>	
Kütahya ve Köprüören Ovalarındaki Yüzey ve Yeraltısularının Hidrojeokimyasal Özellikleri ve İz Element İçerikleri.....	560-573
<i>Hydrogeochemical Features and Trace Element Contents of Surface and Groundwaters in Kütahya and Köprüören Plains</i>	
<b>Meral ÖZCAN, Hüseyin KARAKUŞ</b>	
Methylene Blue Removal of Fixed-Bed Column Reactor with Pumice and nZVI-Pumice: Experimental and Modeling Study.....	574-581
<i>Pomza ve nSDD-Pomza ile Sabit Yataklı Kolon Reaktörde Metilen Mavisini Giderimi: Deneysel ve Modelleme Çalışması</i>	
<b>Mesut GENİŞOĞLU, Ayşegül Yağmur GÖREN, Esin BALCI, Yaşar Kemal RECEPOĞLU, Hatice Eser ÖKTEN</b>	
Bazı Biyoinsektisitlerin <i>Myzus persicae</i> (Sulzer) (Hemiptera: Aphididae)'ye Etkileri.....	582-589
<i>Effects of Some Bioinsecticides on Myzus persicae</i>	
<b>Gülsüm KURŞUNCU ŞAHİN, İsmail KARACA</b>	
An Efficient Electronic Checkbook Scheme with Mutual Authentication.....	590-596
<i>Karşılıklı Kimlik Doğrulaması Sağlayan Etkin Elektronik Çek Defteri Şeması</i>	
<b>İsa SERTKAYA, Öznur KALKAR</b>	
Sıcak Pres ile Üretilmiş Al-Nano SiC Kompozitin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi.....	597-600
<i>Investigation of Mechanical Properties of Al-Nano SiC Composite Produced by Hot Pressing</i>	
<b>Rıdvan YAMANOĞLU, Erdinç EFENDİ</b>	
Kaotik Harita Temelli Ağaç Tohum Algoritması.....	601-610
<i>Chaotic Map Based Tree Seed Algorithm</i>	
<b>Burhanettin DURMUŞ</b>	
Edge Detection Using Integrate and Fire Neuron .....	611-616
<i>Topla ve Ateşle Nöron Modeli Kullanılarak Kenar Algılama</i>	
<b>Mürsel Ozan İNCETAŞ, Rukiye UZUN ARSLAN</b>	
En Uygun Güzergâh Algoritması ile Doğa Yürüyüşü Rotalarının Modellenmesi .....	617-624
<i>Modeling of Hiking Routes Using the Least Cost Path Algorithm</i>	
<b>Serdar SELİM</b>	
Transformasyon Grafların Komşu İzole Saçılım Sayısı .....	625-629
<i>Neighbor Isolated Scattering Number of Transformation Graphs</i>	
<b>Ersin ASLAN, Büşra AÇAN</b>	
Bazı Kaliks[4, 8]aren Türevlerinin Metal ve Kromat İyon Taşıma Özelliklerinin İncelenmesi.....	630-634
<i>Investigation of Metal Cation and Dichromate Anions Extraction Properties of Some Calix[4, 8]aren Derivatives</i>	
<b>Ömer GÜNGÖR</b>	
A Comparative Study of Machine Learning and Deep Learning for Time Series Forecasting: A Case Study of Choosing the Best Prediction Model for Turkey Electricity Production.....	635-646
<i>Zaman Serileri Tahminlenmesinde Makine Öğrenimi ve Derin Öğrenme Tekniklerinin Kıyaslanması: Türkiye Elektrik Üretimi için En İyi Tahmin Modelinin Seçilmesine Yönelik Bir Vaka Çalışması</i>	
<b>Ramazan ÜNLÜ</b>	
Korning Cam ve Si Alttaşlar Üzerine RF Magnetron Püskürtme ile Büyütülen SnO <sub>2</sub> İnce Filmlerin Derinlik Profil Analizi.....	647-650
<i>Depth Profile Analysis of SnO<sub>2</sub> Thin Films Deposited on Corning Glass and Si Substrates by RF Magnetron Sputtering</i>	
<b>Nihan AKIN SÖNMEZ</b>	
Bazı Heterosiklik Bileşiklerin İyonlaşma/Protonasyon, Lipofilite ve Çözünürlük Sabitlerinin Belirlenmesi. ....	651-657
<i>Evaluation of Ionization/Protonation, Lipophilicity and Solubility Constants for Some Heterocyclic Compounds</i>	
<b>Kader POTURCU, Ebru ÇUBUK DEMİRALAY</b>	

The Relation Between Urban Morphology and Physical Environmental Qualities: Comparing Walkability in Neighborhoods via Analyses of Spatial Statistics and Indices of Graph Theory and Space Syntax..... 658-665  
*Kent Morfolojisi ve Mekansal Kalite: Mahallelerde Yürünebilirliğin Mekansal İstatiksel Analizler ve Grafik Teorisi ve Mekan Dizimi Ölçütleri ile Karşılaştırılması*  
**Ebru CUBUKCU, Bochra MENSI, Cigdem HOROZ**

Eriyik Yiğma Modellemesi Esaslı Üç Boyutlu (3B) Eklemeli Üretim Tekniği Kullanılarak Poliüretan Malzemededen Bir Yapay İnsan Kulak Kepçesi Üretimi..... 666-672  
*Production of an Artificial Human Auricle from Polyurethane by Using Three Dimensional (3D) Additive Manufacturing Technique Based Fused Deposition Modelling*  
**Hurşit Sefa AYDIN, Ömer Yunus GÜMÜŞ, İsrail KÜÇÜK**



## Betweenness Centrality of Some Complementary Prism Graphs

Aysun AYTAÇ\*<sup>1</sup>, Canan ÇİFTÇİ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ege University, Faculty of Science, Department of Mathematics, 35100, İzmir  
(ORCID:https://orcid.org/0000-0003-2086-8969)

<sup>2</sup>Ordu University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Mathematics, 52200, Ordu  
(ORCID:https://orcid.org/0000-0001-5397-0367)

(Alınış / Received: 02.07.2018, Kabul / Accepted: 02.05.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Keywords

Graph theory,  
Network design and  
communication,  
Betweenness centrality,  
Complementary prism graph

**Abstract:** There are a lot of centrality measures that have been introduced for networks. One of them is betweenness centrality. It is a measure of the influence of a vertex over the flow of information between all pairs of vertices. This information flows over the shortest paths between these vertices. The fact that any vertex has a high value of centrality indicates that what level this vertex is in connection with vertices which are not adjacent with each other. Since this vertex controls flows of information, it has a potential role in the network. In this paper, we study on the betweenness centrality of some complementary prism graphs.

## Bazı Tümlleyen Prizma Grafların Arasındalık Merkezliği

### Anahtar Kelimeler

Graf teori,  
Ağ tasarımı ve iletişim,  
Arasındalık merkezliği,  
Tümlleyen prizma graf

**Özet:** Literatürde ağlar için tanımlanmış birçok merkezlik ölçümü vardır. Bunlardan biri arasındalık merkezliğidir. Arasındalık merkezliği bir tepenin tüm tepe çiftleri arasındaki bilgi akışına etkisinin bir ölçümüdür. Bu bilgi akışı, tepeler arasındaki en kısa yollar üzerinde olmaktadır. Herhangi bir tepenin yüksek arasındalık merkezliğe sahip olması o tepenin birbiriyle komşu olmayan tepelerle ne düzeyde bağlantı içinde olduğunu göstermektedir. Bu tepe ağdaki bilgi akışını kontrol ettiğinden ağda önemli bir yere sahiptir. Bu makalede bazı tümlleyen prizma grafların arasındalık merkezliği üzerine çalışılmıştır.

### 1. Introduction

There are a lot of important properties for a network. One of them is which vertices lie on the shortest paths (geodesics) among pairs of other vertices [1, 2]. Betweenness centrality is based on shortest paths enumeration. It determines the importance or the centrality of a vertex (or an edge) in a network and plays an important role in analysis of social or communication networks [3], computer networks [4] and many other types of network data models [5, 6]. For example, in a telecommunication network, vertices with the higher value of centrality are more important. Because, more information passes through these vertices than the others. Since they lie on the largest number of paths taken by messages, removing these vertices from the network cuts off communications between others. Hence, the betweenness centrality is related to a network's connectivity and therefore its reliability [7].

The concept of betweenness centrality was first introduced by Bavelas [8] in 1948. Particularly, this concept is used in human communication in this study and it indicates that when a person in a group is located on the shortest

communication path connecting pairs of others, that person is in central position [9].

*Betweenness centrality*  $C_B(v)$  for a vertex  $v$  is defined as

$$C_B(v) = \sum_{s \neq v \neq t} \frac{\sigma_{st}(v)}{\sigma_{st}},$$

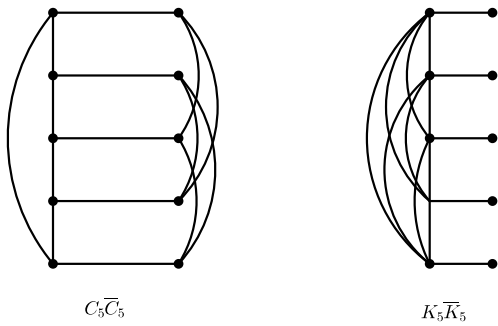
where  $\sigma_{st}$  is the number of shortest paths with vertices  $s$  and  $t$  as their end vertices, while  $\sigma_{st}(v)$  is the number of those shortest paths that include vertex  $v$ .

The betweenness centrality of a graph  $G$  on  $n$  vertices is defined as

$$C_B(G) = \frac{2 \sum_{i=1}^n [C_B(v^*) - C_B(v_i)]}{(n-1)^2(n-2)},$$

where  $C_B(v^*)$  is the largest value of  $C_B(v_i)$  for any vertex  $v_i$  in the given graph  $G$ .

This paper determines betweenness centrality of some complementary prism graphs. In 2007, Haynes *et al.* in [10] introduced the *complementary product* as a generalization of the Cartesian product. *Complementary prisms* of a graph



**Figure 1.** The Petersen graph  $C_5\bar{C}_5$  and the corona  $K_5 \circ K_1$

$G$  is the subset of complementary products. Let  $G$  be a graph and  $\bar{G}$  be the complement of  $G$ . The complementary prism  $G\bar{G}$  of  $G$  is the graph formed from the disjoint union  $G \cup \bar{G}$  of  $G$  and  $\bar{G}$  by adding the edges of a perfect matching between the corresponding vertices of  $G$  and  $\bar{G}$ . In other words, for a graph  $G$  with vertex set  $V(G)$  and edge set  $E(G)$  the complementary prism of  $G$  is the graph with vertex set  $V(G\bar{G}) = \{v_1, v_2, \dots, v_n\} \cup \{\bar{v}_1, \bar{v}_2, \dots, \bar{v}_n\}$  and edge set

$$E(G\bar{G}) = E(G) \cup \{\bar{v}_i\bar{v}_j : 1 \leq i < j \leq n \text{ and } v_i v_j \notin E(G)\} \cup \{v_1\bar{v}_1, v_2\bar{v}_2, \dots, v_n\bar{v}_n\},$$

in which for a vertex  $v$  of  $G$ , vertex  $\bar{v}$  is the corresponding vertex in  $\bar{G}$  [11, 12]. As demonstrated in Figure 1, the graph  $C_5\bar{C}_5$  is the Petersen graph. Also, the graph  $K_n\bar{K}_n$  is the corona  $K_n \circ K_1$ , where the corona  $K_n \circ K_1$  is the graph obtained from  $K_n$  by attaching a pendant edge to each vertex of  $K_n$ . Complementary prisms are investigated in [11–15].

For notation and graph theory terminology we in general follow [16]. Before stating our results, we give some notations and formal definitions. Let  $G = (V(G), E(G))$  be a graph with vertex set  $V(G)$  and edge set  $E(G)$ . The order of  $G$  is the number of vertices of  $G$ . Given any two vertices  $u, v \in V(G)$ , the distance  $d(u, v)$  is the length of the shortest path or geodesic path between  $u$  and  $v$ . The diameter  $diam(G)$  of a graph  $G$  is the maximum distance between two vertices of  $G$ . The degree of a vertex  $v$  in a graph  $G$  is the number of edges of  $G$  incident to  $v$  and denoted by  $deg_G(v)$ . Throughout this paper,  $deg(v)$  represents  $deg_{G\bar{G}}(v)$  for any vertex  $v$  in  $G\bar{G}$ . The center vertex of a star or wheel graph is the only vertex that has a maximum degree.

## 2. Betweenness Centrality of Some Complementary Prism Graphs

In this section, we first state two known theorems that we use in the proof of our results. Next, we determine the betweenness centrality of some complementary prism graphs.

**Theorem 2.1.** [2] The betweenness centrality of a vertex  $v$  in  $S_n$  is given by

$$C_B(v) = \begin{cases} \binom{n-1}{2}, & \text{for center vertex,} \\ 0, & \text{for other vertices.} \end{cases}$$

**Theorem 2.2.** [2] The betweenness centrality of a vertex  $v$  in a wheel graph  $W_n, n > 5$  is given by

$$C_B(v) = \begin{cases} \frac{(n-1)(n-5)}{2}, & \text{if } v \text{ is center vertex,} \\ \frac{1}{2}, & \text{otherwise.} \end{cases}$$

**Theorem 2.3.** Let  $K_n\bar{K}_n$  be the complementary prism of a complete graph on  $2n$  vertices. Then the betweenness centrality of a vertex  $v$  in  $K_n\bar{K}_n$  is given by

$$C_B(v) = \begin{cases} 2n - 2, & \text{if } v \text{ is in } K_n, \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases}$$

*Proof.* Take a vertex  $v$  in  $K_n$ . On  $K_n$ , there exists  $n - 1$  adjacent vertices of  $v$  and each pair of these vertices contributes 0 to  $v$ . Consider any adjacent vertex of  $v$  in  $K_n$ . There is only one geodesic path joining this vertex to corresponding vertex of  $v$  and it passes through  $v$ . Thus, each pair contributes centrality 1 to  $v$  and gives a total of  $n - 1$ . Now, consider any vertex in  $\bar{K}_n$  other than corresponding vertex of  $v$ . There is only one geodesic path from this vertex to corresponding vertex of  $v$  passing through  $v$ , and it contributes a betweenness centrality 1 to  $v$ . Since there are  $n - 1$  such pairs, they provide a betweenness centrality  $n - 1$  to  $v$ . Hence, the betweenness centrality of any vertex  $v$  in  $K_n$  is  $2n - 2$ .

Take a vertex  $\bar{v}$  in  $\bar{K}_n$ . Since  $deg(\bar{v}) = 1$ , there is one path joining vertex  $\bar{v}$  and all other vertices of  $K_n\bar{K}_n$ . However, it does not pass through  $\bar{v}$ . Then the betweenness centrality of  $\bar{v}$  is 0.  $\square$

Maximum value of the betweenness centrality of vertices in  $K_n\bar{K}_n$  and the graph centrality are as follows:

$$C_B(v^*) = 2n - 2,$$

$$C_B(K_n\bar{K}_n) = \frac{2 \sum_{i=1}^{2n} [C_B(v^*) - C_B(v_i)]}{(2n - 1)^2(2n - 2)} = \frac{2n}{(2n - 1)^2}.$$

**Theorem 2.4.** Let  $S_n\bar{S}_n$  be the complementary prism of a star on  $2n$  vertices and  $c$  be the center vertex of  $S_n$ . Then the betweenness centrality of a vertex  $v$  in  $S_n\bar{S}_n$  is given by

$$C_B(v) = \begin{cases} \frac{(n-1)(n+2)}{2}, & \text{for center vertex } c, \\ 0, & \text{for } \bar{c}, \\ 2, & \text{for any vertex in } S_n - \{c\}, \\ n - 2, & \text{for any vertex in } \bar{S}_n - \{\bar{c}\}, \end{cases}$$

in which  $\bar{c}$  is the corresponding vertex of  $c$ .

*Proof.* Let  $v_1$  be the center vertex of  $S_n$  in  $S_n\bar{S}_n$ . By Theorem 2.1, pairs of vertices in  $S_n$  contribute  $\binom{n-1}{2}$  to  $v_1$ . Consider the pairs  $(\bar{v}_1, v_i)$  and  $(\bar{v}_1, \bar{v}_i)$  for all

$i \in \{2, 3, \dots, n\}$ . Each pair has a geodesic path which passes through  $v_1$  and contributes 1 to the centrality of  $v_1$ . Since there are  $2n - 2$  such pairs, they give a total of  $2n - 2$ . Thus, the betweenness centrality of  $v_1$  is  $\binom{n-1}{2} + 2n - 2 = \frac{(n-1)(n+2)}{2}$ .

Let  $\bar{v}_1$  be the corresponding vertex of center vertex in  $\bar{S}_n$ . Since  $deg(\bar{v}_1) = 1$ , there are no pairs in  $S_n\bar{S}_n$  which pass through  $\bar{v}_1$ . Thus, the betweenness centrality of  $\bar{v}_1$  is 0.

Consider any vertex  $v_i$  in  $S_n$ , where  $i \in \{2, 3, \dots, n\}$ . None of  $\binom{n-1}{2}$  pairs in  $S_n$  contains  $v_i$ . However, there is a geodesic path joining corresponding vertex  $\bar{v}_i$  and  $v_1$  and  $\bar{v}_1$  passing through  $v_i$ . Since each one contributes 1 to the centrality of  $v_i$ , the betweenness centrality of  $v_i$  is 2.

For any vertex  $\bar{v}_i$ , there exists  $n - 2$  adjacent vertices of  $\bar{v}_i$  in  $\bar{S}_n$ , in which  $i \in \{2, 3, \dots, n\}$ . Then there is a geodesic path joining each adjacent vertex to  $v_i$  and it passes through  $\bar{v}_i$ . Thus, each pair contributes centrality 1 to  $\bar{v}_i$  and they contribute a total of  $n - 2$ .  $\square$

The largest value of the betweenness centrality of vertices of  $S_n\bar{S}_n$  is

$$C_B(v^*) = \frac{(n-1)(n+2)}{2},$$

and the betweenness centrality of  $S_n\bar{S}_n$  is

$$\begin{aligned} C_B(S_n\bar{S}_n) &= \frac{2 \sum_{i=1}^{2n} [C_B(v^*) - C_B(v_i)]}{(2n-1)^2(2n-2)} \\ &= \frac{2}{(2n-1)^2(2n-2)} \left\{ \left( \frac{(n-1)(n+2)}{2} - 0 \right) \right. \\ &\quad \left. + (n-1) \left( \frac{(n-1)(n+2)}{2} - 2 \right) \right. \\ &\quad \left. + (n-1) \left( \frac{(n-1)(n+2)}{2} - (n-2) \right) \right\} \\ &= \frac{2n^2 + n - 2}{2(2n-1)^2}. \end{aligned}$$

**Theorem 2.5.** Let  $P_n\bar{P}_n$  be the complementary prism of a path of order  $2n$ . Then the betweenness centrality of vertices of  $P_n\bar{P}_n$  for  $n > 6$  is given as follows:

If  $v_i \in V(P_n)$ , then

$$C_B(v_i) = \begin{cases} 1, & \text{if } i \in \{1, n\}, \\ \frac{7}{2}, & \text{if } i \in \{2, n-1\}, \\ 4, & \text{if } i \in \{3, 4, \dots, n-2\}. \end{cases}$$

If  $\bar{v}_i \in V(\bar{P}_n)$ , then

$$C_B(\bar{v}_i) = \begin{cases} 2n + \frac{1}{n-3} - \frac{9}{2}, & \text{if } i \in \{1, n\}, \\ 2n + \frac{1}{n-3} + \frac{n-5}{n-4} - \frac{15}{2}, & \text{if } i \in \{2, n-1\}, \\ 2n + \frac{1}{n-3} + \frac{n-6}{n-4} - \frac{17}{2}, & \text{if } i \in \{3, n-2\}, \\ 2n + \frac{2}{n-3} + \frac{n-7}{n-4} - 9, & \text{if } i \in \{4, 5, \dots, n-3\}. \end{cases}$$

*Proof.* Since  $diam(P_n\bar{P}_n) = 3$ , there is a geodesic path of length at most 3 between two vertices in  $P_n\bar{P}_n$ . For the betweenness centrality of any vertex  $v$  in  $P_n\bar{P}_n$ , we have two cases: when  $v \in V(P_n)$  and when  $v \in V(\bar{P}_n)$ .

**Case 1.** Let  $v_i$  be a vertex in  $P_n$ , where  $i \in \{1, 2, \dots, n\}$ . Since the distance between any non-adjacent vertices of  $\bar{P}_n$  is 2, none of  $\binom{n}{2}$  pairs of vertices of  $\bar{P}_n$  passes through  $v_i$ .

For all  $i \geq 1$ , consider the pair  $(v_j, \bar{v}_k)$ , where  $j \in \{1, 2, \dots, n\}$ ,  $j \neq i$  and  $k \in \{1, 2, \dots, n\}$ . There is a geodesic path joining  $\bar{v}_i$  to adjacent vertices of  $v_i$  in  $P_n$  which passes through  $v_i$ . Since there are  $deg(v_i) - 1$  adjacent vertices of  $v_i$  in  $P_n$ , they contribute a betweenness centrality  $deg(v_i) - 1$  to  $v_i$ .

For contribution of any pair of vertices in  $P_n$  to the betweenness centrality of  $v_i$ , we partitioned the vertex set of  $P_n$  into the following three pairs.

- Let  $i \in \{1, n\}$ .

Since the distance between any two vertices of  $P_n$  is at most 3 in  $P_n\bar{P}_n$ , none of geodesic paths between these vertices except  $v_1$  and  $v_n$  contains  $v_1$  or  $v_n$ . Thus, these pairs contribute to  $v_1$  or  $v_n$  the betweenness centrality zero.

As a consequence, we have

$$C_B(v_i) = deg(v_i) - 1 = 1 \quad \text{for } i \in \{1, n\},$$

in which  $deg(v_i) = 2$ .

- Let  $i \in \{2, n-1\}$ .

For the pair  $(v_{i-1}, v_{i+1})$ , there is a geodesic path of length 2 passing through  $v_i$  and it contributes a betweenness centrality 1 to  $v_i$ . Moreover, consider the paths of length 3 containing  $v_i$ . There are two geodesic paths joining  $v_1$  and  $v_4$ , one of which passes through  $v_2$ . Similarly, there are two geodesic paths joining  $v_n$  and  $v_{n-3}$ , one of which passes through  $v_{n-1}$ . Hence, each pair contributes  $\frac{1}{2}$  to  $v_i$ .

As a consequence, we have

$$C_B(v_i) = deg(v_i) - 1 + 1 + \frac{1}{2} = \frac{7}{2} \quad \text{for } i \in \{2, n-1\},$$

in which  $deg(v_i) = 3$ .

- Let  $i \in \{3, 4, 5, \dots, n-2\}$ .

There is a geodesic path of length 2 between adjacent vertices of  $v_i$  in  $P_n$  passing through  $v_i$  and it contributes a betweenness centrality 1 to  $v_i$ . Moreover, each pair  $(v_{i-2}, v_{i+1})$  and  $(v_{i-1}, v_{i+2})$  have two geodesic paths of length 3, one of which passes through  $v_i$ . These two pairs provide a total of 1 to the centrality of  $v_i$ .

As a consequence, we have

$$C_B(v_i) = deg(v_i) - 1 + 1 + 1 = 4 \quad \text{for } i \in \{3, 4, \dots, n-2\},$$

in which  $deg(v_i) = 3$ .

**Case 2.** Let  $\bar{v}_i$  be a vertex in  $\bar{P}_n$ , where  $i \in \{1, 2, \dots, n\}$ . For all  $i \geq 1$ , consider the pair  $(v_j, \bar{v}_k)$ , where  $j, k \in \{1, 2, \dots, n\}$  and  $k \neq i$ . There is only one geodesic path joining  $v_i$  and adjacent vertices of  $\bar{v}_i$  in  $\bar{P}_n$  and it passes through  $\bar{v}_i$ . Since  $\bar{v}_i$  has  $deg(\bar{v}_i) - 1$  adjacent vertices in  $\bar{P}_n$ , it provides the betweenness centrality  $deg(\bar{v}_i) - 1$  to  $\bar{v}_i$ .

We partitioned vertex set of  $\bar{P}_n$  into three pairs for contribution of any pair of vertices in  $P_n$  and similarly any pair of vertices in  $\bar{P}_n$  to the betweenness centrality of  $\bar{v}_i$ .

- Let  $i \in \{1, 2, 3\}$ .

Consider pairs of vertices in  $\bar{P}_n$ . Now, for each pair  $(\bar{v}_{j+2}, \bar{v}_{j+3})$ , where  $j \in \{i, i+1, i+2, \dots, n-3\}$ , there is one geodesic path passing through  $\bar{v}_i$ . There are  $n-i-2$  such pairs. While there are  $n-3$  geodesic paths for the pair  $(\bar{v}_{n-1}, \bar{v}_n)$ , there are  $n-4$  geodesic paths for the remaining  $n-i-3$  pairs. Thus, these  $n-i-2$  pairs contribute  $\frac{1}{n-3} + \frac{n-i-3}{n-4}$  to the betweenness centrality of  $\bar{v}_i$ .

Consider pairs of vertices in  $P_n$ . If the distance between two vertices of  $P_n$  is 1 or 2 in  $P_n$ , there is a geodesic path joining these vertices but it does not contain  $\bar{v}_i$ . Thus, consider paths of length at least 3 in  $P_n$ . There are two geodesic paths of length 3 joining  $v_i$  and  $v_{i+3}$ , one of which passes through  $\bar{v}_i$ . Thereby, they contribute  $\frac{1}{2}$  to the centrality of  $\bar{v}_i$ . Now, consider paths of length greater than 3 in  $P_n$ . Each pair  $(v_i, v_{i+3+k})$  has only one geodesic path and it passes through  $\bar{v}_i$  for each  $k \in \{1, 2, \dots, n-i-3\}$ . Since there are  $n-i-3$  such pairs, it contributes a betweenness centrality  $n-i-3$  to  $\bar{v}_i$ .

As a consequence, for  $i \in \{1, 2, 3\}$

$$C_B(\bar{v}_i) = deg(\bar{v}_i) + \frac{1}{n-3} + \frac{n-i-3}{n-4} + n-i - \frac{7}{2}.$$

- Let  $i \in \{4, 5, \dots, n-3\}$ .

Consider the pair  $(\bar{v}_{j+2}, \bar{v}_{j+3})$ , where  $j \in \{-1, 0, 1, \dots, i-5, i+1, \dots, n-3\}$ . There are  $n-5$  such pairs and two of them are  $(\bar{v}_1, \bar{v}_2)$  and  $(\bar{v}_{n-1}, \bar{v}_n)$ . For these two pairs, there are  $n-3$  geodesic paths of length 2, one of them passes through  $\bar{v}_i$ . Hence, they contribute centrality  $\frac{2}{n-3}$  to  $\bar{v}_i$ . For the remaining  $n-7$  pairs, there are  $n-4$  geodesic paths of length 2, one of them passes through  $\bar{v}_i$ . Hence, each pair contributes centrality  $\frac{1}{n-4}$  to  $\bar{v}_i$  and they contribute a total of  $\frac{n-7}{n-4}$ . Therefore,  $n-5$  pairs of vertices in  $\bar{P}_n$  provides a betweenness centrality  $\frac{2}{n-3} + \frac{n-7}{n-4}$  to  $\bar{v}_i$ .

Consider pairs of vertices in  $P_n$ . There is a geodesic path of length at least 3 passing through  $\bar{v}_i$ . Thus, we consider pairs  $(v_{i-3-k}, v_i)$  and  $(v_i, v_{i+3+l})$ , where  $k \in \{0, 1, \dots, i-4\}$  and  $l \in \{0, 1, \dots, n-i-3\}$ . For each pair  $(v_{i-3}, v_i)$  and  $(v_i, v_{i+3})$  where  $k=0$  and  $l=0$ , there are two geodesic paths of length 3 and one of them passes through  $\bar{v}_i$ . Thus, they contribute a betweenness centrality

1 to  $\bar{v}_i$ . If  $k > 0$  or  $l > 0$ , then each pair has only one geodesic path of length greater than 3 passing through  $\bar{v}_i$ . Since there are  $n-7$  such pairs, they contribute a betweenness centrality  $n-7$  to  $\bar{v}_i$ .

As a consequence, for  $i \in \{4, 5, \dots, n-3\}$

$$C_B(\bar{v}_i) = deg(\bar{v}_i) + \frac{2}{n-3} + \frac{n-7}{n-4} + n-7.$$

- Let  $i \in \{n-2, n-1, n\}$ .

Consider the pair  $(\bar{v}_j, \bar{v}_{j+1})$  for  $j \in \{1, 2, \dots, i-3\}$ . There are  $i-3$  such pairs and one of them is  $(\bar{v}_1, \bar{v}_2)$ . For this pair, there is  $n-3$  geodesic paths joining  $\bar{v}_1$  and  $\bar{v}_2$ , one of which passes through  $\bar{v}_i$ . Thus, it contributes  $\frac{1}{n-3}$  to  $\bar{v}_i$ . For the remaining  $i-4$  pairs, there are  $n-4$  geodesic paths joining  $\bar{v}_j$  and  $\bar{v}_{j+1}$ , one of which passes through  $\bar{v}_i$  for each  $j \in \{2, 3, \dots, i-3\}$ . Each pair contributes  $\frac{1}{n-4}$  to  $\bar{v}_i$  giving a total of  $\frac{i-4}{n-4}$ .

Consider pairs of vertices in  $P_n$ . Among the paths of length 3 in  $P_n$ , there are two geodesic paths joining  $v_i$  and  $v_{i-3}$ , one of which passes through  $\bar{v}_i$ . Hence, they contribute  $\frac{1}{2}$  to  $\bar{v}_i$ . Now, consider all paths of length greater than 3 in  $P_n$ . There are  $i-4$  geodesic paths joining  $v_i$  and  $v_{i-3-k}$ , one of which passes through  $\bar{v}_i$  for  $k \in \{1, 2, \dots, i-4\}$ . Thus, each pairs contributes centrality 1 to  $\bar{v}_i$  giving a total of  $i-4$ .

As a consequence, for  $i \in \{n-2, n-1, n\}$

$$C_B(\bar{v}_i) = deg(\bar{v}_i) + \frac{1}{n-3} + \frac{i-4}{n-4} - \frac{9}{2} + i.$$

It is clear that  $deg(\bar{v}_1) = deg(\bar{v}_n) = n-1$  and  $deg(\bar{v}_i) = n-2$  for  $i \neq 1, n$ . Simplifying the equations of Case 2,

$$C_B(\bar{v}_i) = \begin{cases} 2n + \frac{1}{n-3} - \frac{9}{2}, & \text{if } i \in \{1, n\}, \\ 2n + \frac{1}{n-3} + \frac{n-5}{n-4} - \frac{15}{2}, & \text{if } i \in \{2, n-1\}, \\ 2n + \frac{1}{n-3} + \frac{n-6}{n-4} - \frac{17}{2}, & \text{if } i \in \{3, n-2\}, \\ 2n + \frac{2}{n-3} + \frac{n-7}{n-4} - 9, & \text{if } i \in \{4, 5, \dots, n-3\}. \end{cases}$$

is obtained. □

The maximum centrality value of Case 2 is at the first or end vertex of  $\bar{P}_n$ . Comparing the maximum values of Case 1 and Case 2 we have

$$C_B(v^*) = 2n + \frac{1}{n-3} - \frac{9}{2}.$$

Thus, the betweenness centrality of  $P_n \bar{P}_n$  is as follows:

$$C_B(P_n \bar{P}_n) = \frac{2}{(2n-1)^2(2n-2)} \sum_{i=1}^{2n} [C_B(v^*) - C_B(v_i)] = \frac{2n^3 - 11n^2 + 14n + 9}{(2n-1)^2(n-1)(n-3)}.$$

**Theorem 2.6.** *The betweenness centrality of any vertex  $v$  in the complementary prism of a cycle with  $n > 6$  is*

$$C_B(v) = \begin{cases} 4, & \text{if } v \in V(C_n) \\ 2n-8, & \text{if } v \in V(\bar{C}_n). \end{cases}$$

*Proof.* Since  $diam(C_n\bar{C}_n) = 3$ , there is a geodesic path of length at most 3 between two vertices in  $C_n\bar{C}_n$ . Since  $C_n$  and  $\bar{C}_n$  are vertex transitive, it is sufficient to consider without loss of generality that the betweenness centrality of any vertex in  $C_n$  and similarly in  $\bar{C}_n$ .

**Case 1.** Let  $v_i$  be any vertex in  $C_n$ , where  $i \in \{1, 2, \dots, n\}$ . The distance between non-adjacent vertices of  $\bar{C}_n$  is 2 in  $C_n\bar{C}_n$  and these vertices do not lie on any geodesic paths containing  $v_i$ . Then their betweenness centralities to  $v_i$  are zero.

Consider pairs of vertices in  $C_n$ . For each pairs  $(v_{i-1}, v_{i+2})$  and  $(v_{i-2}, v_{i+1})$ , there are two geodesic paths of length 3, one of which passes through  $v_i$ . Note that, we take  $v_0 = v_n$  and  $v_{-1} = v_{n-1}$ . Among the paths of length less than 3 in  $C_n$ , there is only one geodesic path joining two adjacent vertices of  $v_i$  in  $C_n$  passes through  $v_i$ . Thus, they provide a total of 2 to the centrality of  $v_i$ .

Now, consider the paths joining vertices of  $C_n$  and vertices of  $\bar{C}_n$ . There is only one geodesic path joining  $\bar{v}_i$  and two adjacent vertices of  $v_i$  in  $C_n$  passing through  $v_i$ . Thus, each one contributes 1 to the centrality of  $v_i$  and they give a total of 2.

Consequently, the betweenness centrality of any vertex in  $C_n$  is 4.

**Case 2.** Let  $\bar{v}_i$  be any vertex in  $\bar{C}_n$ , where  $i \in \{1, 2, \dots, n\}$ . Consider pairs of vertices in  $C_n$ . There are two vertices in  $C_n$  at distance 3 with  $v_i$ , and there are two geodesic paths joining  $v_i$  and each of these two vertices. One of two geodesic paths passes through  $\bar{v}_i$ . Thus, each one contributes  $\frac{1}{2}$  to the centrality of  $\bar{v}_i$  and they give a total of 1. Furthermore, each geodesic path joining  $v_i$  and  $n - 7$  vertices of  $C_n$  that the distance with  $v_i$  in  $C_n$  is greater than 3, if any, contributes 1 to the centrality of  $\bar{v}_i$ . Then it gives a total of  $n - 7$ .

Consider pairs of vertices between  $V(C_n)$  and  $V(\bar{C}_n)$ . There is only one geodesic path joining vertex  $v_i$  and each adjacent vertex of  $\bar{v}_i$  in  $\bar{C}_n$ . Since there are  $n - 3$  such adjacent vertices, they contribute a betweenness centrality  $n - 3$  to  $\bar{v}_i$ .

Consider pairs of vertices in  $\bar{C}_n$ . Since there are  $n - 3$  adjacent vertices of  $\bar{v}_i$  in  $\bar{C}_n$ , there are  $n - 4$  non-adjacent pairs of vertices with these  $n - 3$  vertices. For each pair, there are  $n - 4$  geodesic paths joining its vertices, one of which passes through  $\bar{v}_i$ . Thus,  $n - 4$  pairs contribute 1 to the centrality of  $\bar{v}_i$ .

Consequently, the betweenness centrality of any vertex in  $\bar{C}_n$  is  $2n - 8$ .  $\square$

The largest value of the betweenness centrality of vertices of  $C_n\bar{C}_n$

$$C_B(v^*) = 2n - 8,$$

and the betweenness centrality of  $C_n\bar{C}_n$  is

$$C_B(C_n\bar{C}_n) = \frac{2 \sum_{i=1}^{2n} [C_B(v^*) - C_B(v_i)]}{(2n - 1)^2(2n - 2)} = \frac{2n(n - 6)}{(2n - 1)^2(n - 1)}.$$

**Theorem 2.7.** Let  $K_{n,m}\bar{K}_{n,m}$  be the complementary prism of a complete bipartite graph with  $n \leq m$ . Then the betweenness centrality of a vertex  $v$  in  $K_{n,m}\bar{K}_{n,m}$  is given by

$$C_B(v) = \begin{cases} \frac{m^2 - m + 4mn}{2n}, & \text{if } deg(v) = m + 1, \\ \frac{n^2 - n + 4mn}{2m}, & \text{if } deg(v) = n + 1, \\ n - 1, & \text{if } deg(v) = n, \\ m - 1, & \text{if } deg(v) = m. \end{cases}$$

*Proof.* Let  $V(K_{n,m}\bar{K}_{n,m}) = V_1^{(1)} \cup V_1^{(2)} \cup V_2^{(1)} \cup V_2^{(2)}$ , where  $V_1^{(1)} = \{v_1, v_2, \dots, v_n\}$ ,  $V_1^{(2)} = \{v_{n+1}, v_{n+2}, \dots, v_{n+m}\}$  and  $V_2^{(1)} = \{\bar{v}_1, \bar{v}_2, \dots, \bar{v}_n\}$ ,  $V_2^{(2)} = \{\bar{v}_{n+1}, \bar{v}_{n+2}, \dots, \bar{v}_{n+m}\}$ . The degree of any vertex of  $V_1^{(1)}$ ,  $V_1^{(2)}$ ,  $V_2^{(1)}$  and  $V_2^{(2)}$  in  $K_{n,m}\bar{K}_{n,m}$  are  $m + 1$ ,  $n + 1$ ,  $n$  and  $m$ , respectively. Then we have following cases:

**Case 1.** Let  $v_i$  be a vertex in  $V_1^{(1)}$ , where  $i \in \{1, 2, \dots, n\}$ . Consider pairs of vertices  $(v_j, v_k)$ , where  $j, k \in \{n + 1, n + 2, \dots, n + m\}$  and  $j \neq k$ . For each pair, there are  $n$  geodesic paths joining the adjacent vertices of  $v_j$  in  $V_1^{(1)}$  and  $v_k$ , one of which passes through  $v_i$ . Thus, each pair contributes centrality  $\frac{1}{n}$  to  $v_i$  and they give a total of  $\binom{m}{2} \frac{1}{n}$ .

Consider pairs of vertices  $(v_j, \bar{v}_k)$  for  $v_j \in V_1^{(2)}$  and  $\bar{v}_k \in V_2^{(1)}$ . For these pairs there is only one geodesic path joining vertex  $v_j$  and corresponding vertex of  $v_i$  in  $V_2^{(1)}$  containing  $v_i$ . Since there are  $m$  such pairs, they contribute a betweenness centrality  $m$  to  $v_i$ .

Consider pairs of vertices between  $V_2^{(1)}$  and  $V_2^{(2)}$ . There is only one geodesic path joining corresponding vertex of  $v_i$  in  $V_2^{(1)}$  and any vertex of  $V_2^{(2)}$  passing through  $v_i$ . Since  $|V_2^{(2)}| = m$ , this contributes centrality  $m$  to  $v_i$ . The remaining pairs of vertices do not lie on any geodesic paths passing through  $v_i$ . Thus, their contribution of the betweenness centrality to  $v_i$  is zero.

As a consequence, the betweenness centrality of  $v_i$  in  $V_1^{(1)}$  is

$$\binom{m}{2} \frac{1}{n} + 2m = \frac{m^2 - m + 4mn}{2n}.$$

**Case 2.** Let  $v_i$  be a vertex in  $V_1^{(2)}$ , where  $i \in \{n + 1, n + 2, \dots, n + m\}$ . The proof is similar to that of Case 1 and is omitted. Hence, we have

$$C_B(v_i) = \frac{n^2 - n + 4mn}{2m}.$$

**Case 3.** Let  $\bar{v}_i$  be a vertex in  $V_2^{(1)}$ , where  $i \in \{1, 2, \dots, n\}$ . In this case, there is only one geodesic path from

corresponding vertex of  $\bar{v}_i$  in  $V_1^{(1)}$  to any vertex  $\bar{v}_k$  passing through  $\bar{v}_i$  for each  $k \in \{1, 2, \dots, n\}$  and  $k \neq i$ . Since there are  $n - 1$  such pairs, they contribute  $n - 1$  to  $\bar{v}_i$ . None of other pairs lies on any geodesic paths. As a consequence, the betweenness centrality of any vertex  $\bar{v}_i$  in  $V_2^{(1)}$  is  $n - 1$ .

**Case 4.** Let  $\bar{v}_i$  be a vertex in  $V_2^{(2)}$ , where  $i \in \{n + 1, n + 2, \dots, n + m\}$ . When this case is proved similar to Case 3, we have  $C_B(v_i) = m - 1$ .  $\square$

The largest value of the betweenness centrality of vertices of  $K_{n,m}\bar{K}_{n,m}$  is

$$C_B(v^*) = \frac{m^2 - m + 4mn}{2n},$$

and the betweenness centrality of  $K_{n,m}\bar{K}_{n,m}$  is

$$\begin{aligned} C_B(K_{n,m}\bar{K}_{n,m}) &= \frac{2 \sum_{i=1}^{2(n+m)} [C_B(v^*) - C_B(v_i)]}{(2(n+m) - 1)^2(2(n+m) - 2)} \\ &= \frac{mn + 3n^2 + 7m^2n - 3n^3 + m^2(2m - 2)}{2n(2n + 2m - 1)^2(n + m - 1)}. \end{aligned}$$

**Theorem 2.8.** For the complementary prism of a wheel graph  $W_{1,n}\bar{W}_{1,n}$  of order  $2n + 2$ , let  $c$  and  $\bar{c}$  be center vertex of  $W_{1,n}$  and corresponding vertex of  $c$  in  $\bar{W}_{1,n}$ , respectively. Then the betweenness centrality of a vertex  $v$  in  $W_{1,n}\bar{W}_{1,n}$  for  $n > 5$  is given by

$$C_B(v) = \begin{cases} \frac{n^2}{2}, & \text{if } v = c \\ 0, & \text{if } v = \bar{c} \\ \frac{9}{2}, & \text{if } v \text{ is in } W_{1,n} - \{c\} \\ n - 2, & \text{if } v \text{ is in } \bar{W}_{1,n} - \{\bar{c}\}. \end{cases}$$

*Proof.* Let  $V(W_{1,n}) = \{c, v_1, v_2, \dots, v_n\}$  and  $V(\bar{W}_{1,n}) = \{\bar{c}, \bar{v}_1, \bar{v}_2, \dots, \bar{v}_n\}$ , where  $c$  is center vertex of  $W_{1,n}$  and  $\bar{c}$  is corresponding vertex of  $c$  in  $\bar{W}_{1,n}$ . Wheel graph  $W_{1,n}$  contains a cycle of order  $n$  and center vertex is adjacent to each vertex of cycle  $C_n$ . Then we have following four cases:

**Case 1.** Take center vertex  $c$  of  $W_{1,n}$ .

Since  $diam(W_{1,n}) = 2$ , the distance between two vertices of  $C_n$  in  $W_{1,n}\bar{W}_{1,n}$  is at most 2. Thus, by Theorem 2.2 vertices of  $W_{1,n}$  in  $W_{1,n}\bar{W}_{1,n}$  contribute a betweenness centrality  $\frac{n(n-4)}{2}$  to  $c$ .

Among the paths between any vertex of  $W_{1,n}$  and any vertex of  $\bar{W}_{1,n}$ , there is only one geodesic path of length 2 joining  $\bar{c}$  and  $v_i$  for each  $i \in \{1, 2, \dots, n\}$  passing through  $c$ . Thus, each path contributes 1 to the centrality of  $c$  and they give a total of  $n$ .

Consider pairs of vertices in  $\bar{W}_{1,n}$ . Since the distance between any two vertices in  $\bar{W}_{1,n} - \{\bar{c}\}$  is at most 2 in  $W_{1,n}\bar{W}_{1,n}$ , none of paths joining two vertices of  $\bar{W}_{1,n} - \{\bar{c}\}$  contains  $c$ . Only there is one geodesic path joining vertex  $\bar{c}$  and vertex  $\bar{v}_i$  passing through  $c$  for each  $i \in \{1, 2, \dots, n\}$ .

Since there is  $n$  such pairs, they contribute centrality  $n$  to  $c$ .

As a consequence, the betweenness centrality of  $c$  is  $\frac{n(n-4)}{2} + 2n = \frac{n^2}{2}$ .

**Case 2.** Take corresponding vertex of center vertex.

Since  $deg(\bar{c}) = 1$ , there is one path joining  $\bar{c}$  and all other vertices. However, no one contains  $\bar{c}$ . Thus, the betweenness centrality of  $\bar{c}$  is zero.

**Case 3.** Consider any vertex  $v_i$  in  $W_{1,n} - \{c\}$ , where  $i \in \{1, 2, \dots, n\}$ .

There are two geodesic paths joining adjacent vertices of  $v_i$  on  $C_n$ , one of them passes through  $v_i$ . Thus, its contribution to the centrality of  $v_i$  is  $\frac{1}{2}$ .

After examining the geodesic paths joining vertices of  $W_{1,n}$  and vertices of  $\bar{W}_{1,n}$ , it is seen that there is a geodesic path of length 2 only joining corresponding vertex of  $v_i$  and adjacent vertex of  $v_i$  in  $W_{1,n}$  passing through  $v_i$ . Since  $v_i$  has three adjacent vertices in  $W_{1,n}$ , they contribute a betweenness centrality 3 to  $v_i$ .

Now, consider pairs of vertices in  $\bar{W}_{1,n}$ . Since the distance between any two vertices of  $\bar{W}_{1,n} - \{\bar{c}\}$  is at most 2 in  $W_{1,n}\bar{W}_{1,n}$ , no paths joining vertices of  $\bar{W}_{1,n} - \{\bar{c}\}$  pass through  $v_i$ . However, there is a geodesic path of length 3 joining vertex  $\bar{c}$  and vertex  $\bar{v}_i$  passing through  $v_i$ . It contributes a betweenness centrality 1 to  $v_i$ .

As a consequence, the betweenness centrality of any vertex in  $W_{1,n} - \{c\}$  is  $\frac{1}{2} + 3 + 1 = \frac{9}{2}$ .

**Case 4.** Consider any vertex  $\bar{v}_i$  in  $\bar{W}_{1,n} - \{\bar{c}\}$ , where  $i \in \{1, 2, \dots, n\}$ .

There is a geodesic path joining  $v_i$  and adjacent vertices of  $\bar{v}_i$  in  $\bar{W}_{1,n}$  and it contains  $\bar{v}_i$ . Since  $\bar{v}_i$  has  $n - 3$  adjacent vertices in  $\bar{W}_{1,n}$ , their contribution is  $n - 3$  to  $v_i$ . The distance between all pair of vertices of  $W_{1,n}$  is at most 2 in  $W_{1,n}\bar{W}_{1,n}$ . Thus, none of paths joining these vertices contains  $\bar{v}_i$ .

Among pairs of vertices in  $\bar{W}_{1,n}$ , consider the pair  $(\bar{v}_{j(\text{mod } n)}, \bar{v}_{j+1(\text{mod } n)})$ , where  $j \in \{i + 2, i + 3, \dots, n + i - 3\}$  and  $\bar{v}_0 = \bar{v}_n$ . There are  $n - 4$  geodesic paths joining  $\bar{v}_j$  and  $\bar{v}_{j+1}$  for each  $j \in \{i + 2, i + 3, \dots, n + i - 3\}$  and one of these contains  $\bar{v}_i$ . Since there are  $n - 4$  such pairs, they contribute a betweenness centrality 1 to  $\bar{v}_i$ .

As a consequence, the betweenness centrality of any vertex in  $\bar{W}_{1,n} - \{\bar{c}\}$  is  $n - 3 + 1 = n - 2$ .  $\square$

The largest value  $C_B(v^*)$  is  $\frac{n^2}{2}$  and the graph centrality is as follows:

$$C_B(W_{1,n}\bar{W}_{1,n}) = \frac{2 \sum_{i=1}^{2(n+1)} [C_B(v^*) - C_B(v_i)]}{2n(2n + 1)^2} = \frac{2n^2 - n - 5}{2(2n + 1)^2}.$$

## References

- [1] Bader, D. A., Kintali, S., Madduri, K., Mihail, M. 2007. Approximating Betweenness Centrality. In International Workshop on Algorithms and Models for the Web-Graph, 124-137. Springer Berlin Heidelberg.
- [2] Raghavan Unnithan, S. K., Kannan, B., Jathavedan, M. 2014. Betweenness Centrality in Some Classes of Graphs. International Journal of Combinatorics, 2014, Article ID 241723, 12 pages.
- [3] Otte, E., Rousseau, R. 2002. Social Network Analysis: a powerful strategy, also for the information sciences. Journal of information Science, 28(6), 441-453.
- [4] Latora, V., Marchiori, M. 2007. A Measure of Centrality Based on Network Efficiency. New Journal of Physics, 9(6), 188.
- [5] Estrada, E. 2006. Virtual Identification of Essential Proteins within the Protein Interaction Network of Yeast. Proteomics, 6(1), 35-40.
- [6] Rubinov, M., Sporns, O. 2010. Complex Network Measures of Brain Connectivity: uses and interpretations. Neuroimage, 52(3), 1059-1069.
- [7] Dehmer, M., Emmert-Streib, F. (Eds.). 2014. Quantitative Graph Theory: Mathematical Foundations and Applications. CRC press, 516p.
- [8] Bavelas, A. 1948. A Mathematical Model for Group Structures. Human organization. 7(3), 16-30.
- [9] Freeman, L. C. 1977. A Set of Measures of Centrality Based on Betweenness. Sociometry, 40(1), 35-41.
- [10] Haynes, T. W., Henning, M. A., Slater, P. J., van der Merwe, L. C. 2007. The Complementary Product of Two Graphs. Bulletin of the Institute of Combinatorics and its Applications, 51, 21-30.
- [11] Cappelle, M. R., Coelho, E. M., Coelho, H., Penso, L. D., Rautenbach, D. 2015. Identifying Codes in the Complementary Prism of Cycles. arXiv preprint arXiv:1507.05083.
- [12] Haynes, T. W., Henning, M. A., van der Merwe, L. C. 2009. Domination and Total Domination in Complementary Prisms. Journal of Combinatorial Optimization, 18(1), 23-37.
- [13] Chaluvvaraju, B., Chaitra, V. 2012. Roman domination in complementary prism graphs. Mathematical Combinatorics, 2, 24-31.
- [14] Desormeaux, W. J., Haynes, T. W., Vaughan, L. 2013. Double domination in complementary prisms. Utilitas Mathematica, 91, 131-142.
- [15] Kazemi, A. P. 2012.  $k$ -Tuple Total Domination in Complementary Prisms. ISRN Discrete Mathematics, 2011.
- [16] Chartrand, G., Lesniak, L., Zhang, P. 2010. Graphs & Digraphs, Fifth Edition. Taylor & Francis. CRC Press. 586p.



## Some Algebraic Properties of Generalized Fuzzy Rough Approximations Derived by Fuzzy Set-Valued Homomorphism of LA- $\Gamma$ -Semigroups

Canan AKIN<sup>\*1</sup>, Kübra EYÜBOĞLU<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, 28200, Giresun  
(ORCID:https://orcid.org/0000-0002-8922-3272)

<sup>2</sup>Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 28200, Giresun  
(ORCID:https://orcid.org/0000-0001-9069-4066)

(Alınış / Received: 06.07.2018, Kabul / Accepted: 18.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Keywords

Fuzzy set valued  
homomorphism,  
Fuzzy LA- $\Gamma$ -semigroups,  
Generalized fuzzy  
approximation space

**Abstract:** In this paper we define the concept of fuzzy set valued homomorphism of LA- $\Gamma$ -semigroups and mention some features of them. We also investigate the approximations of a generalized fuzzy approximation space constructed on LA- $\Gamma$ -semigroups and derived by fuzzy set valued homomorphisms of LA- $\Gamma$ -semigroups. Especially, we focus on some algebraic properties of fuzzy subsets in terms of protection of some properties under these approximations.

## Bulanık Küme Değerli LA- $\Gamma$ -Yarıgrup Homomorfileri ile Türetilmiş Genelleştirilmiş Bulanık Kaba Yaklaşımların Bazı Cebirsel Özellikleri

### Anahtar Kelimeler

Bulanık Küme değerli  
homomorfi,  
Bulanık LA- $\Gamma$ -semigoup,  
Genelleştirilmiş bulanık  
yaklaşım uzayı

**Özet:** Bu çalışmada bulanık küme değerli LA- $\Gamma$ -yarıgrup homomorfisi kavramını tanımlayacağız ve onların bazı özelliklerine değineceğiz. Ayrıca LA- $\Gamma$ -yarıgruplar üzerine inşa edilmiş ve bulanık küme değerli LA- $\Gamma$ -yarıgrup homomorfisi ile üretilmiş genelleştirilmiş bulanık yaklaşım uzayının yaklaşımlarını araştıracağız. Özellikle, bu yaklaşımlar altında bazı özelliklerin korunması açısından bulanık alt kümelerin bazı cebirsel özelliklerine odaklanacağız.

### 1. Introduction

Rough set theory is asserted by Pawlak [22] initially. It has been applied to algebra by Biswas and Nanda [4] proposing the rough subgroups. Some properties of rough approximations are investigated on semigroups via the congruence relations by Kuroki [19]. Using arbitrary relations, Yao [37] generalized the rough sets. Davvaz propose the concept of set-valued homomorphisms to construct a generalized approximation space on groups [5]. Also see [1, 2, 11, 33–36].

Fuzzy and rough sets (see [38]) are two distinct but complementary theories. Considering fuzzy relations instead of crisp binary relations, Dubois and Prade [6] introduce fuzzy rough sets. Using fuzzy similarity relation Radzikowska and Kerre [23] define  $(\mathcal{I}, \mathcal{T})$ -fuzzy rough set. Li et al. [21] study fuzzy rough approximations constructed with  $t$ -norms and implications on a ring. Moreover in [20], Li and Yin discuss some properties of these approximations constructed on a semigroup through a  $\mathcal{T}$ -congruence  $L$ -fuzzy relation.

Wu et al. [29] generalize fuzzy rough sets. Through  $\mathcal{FL}$ -fuzzy relational morphism [12], generalized  $(\mathcal{I}, \mathcal{T})$ - $L$ -fuzzy rough sets are applied by Ekiz et al. to the rings and semigroups [8, 9]. Since they are fuzzy expansion

of the set valued homomorphisms it is sensible to use  $\mathcal{FL}$ -fuzzy set valued homomorphism even though a  $\mathcal{FL}$ -fuzzy set valued homomorphism can be defined by a  $\mathcal{FL}$ -fuzzy relational morphism and vice versa. Recently, Ekiz et al. [7] have introduced the  $\mathcal{FL}$ -fuzzy set valued homomorphisms of groups.

Jun and Lee [13] introduce the fuzzy ideals in  $\Gamma$ -ring. The notion of an LA-semigroup (also known as AG-groupoids) is defined by Kazim and Naseeruddin [14]. Sen [24, 27] introduce the notion of  $\Gamma$ -semigroup. Recently, Shah and Rehman [25] have proposed the concept of LA- $\Gamma$ -semigroup ( $\Gamma$ -AG-groupoid) and investigated on  $\Gamma$ -ideals and  $\Gamma$ -bi-ideals. In [26], they have defined fuzzy  $\Gamma$ -ideals of a  $\Gamma$ -AG-groupoid and studied its properties.

In this paper, we define the notions of relational morphism, set-valued homomorphism, fuzzy relational morphism and fuzzy set-valued homomorphism of LA- $\Gamma$ -semigroups and denote some relations between them. This is important for a better interpretation of the place of some studies in the literature. To study on the algebraic features of generalized fuzzy rough sets is very popular subject. In addition, the notion of LA- $\Gamma$ -semigroup is a new and quite interesting algebraic structure. Hence our motivation in this paper is to combine this two topics. Thus this paper



focuses on some algebraic features of approximations of generalized fuzzy rough sets constructed via fuzzy set valued homomorphisms of LA- $\Gamma$ -semigroups. Especially we investigate preserving of algebraic properties of a fuzzy subset of an LA- $\Gamma$ -semigroup under the fuzzy rough approximations. More specifically, we deal with fuzzy lower approximations in some their particular cases. The following informations are required in our study.

1.1. Fuzzy Subsets

Let  $J$  and  $Q$  be universes of discourse. From  $J$  into the unit interval  $[0, 1]$ , a function is referred as a fuzzy subset of  $J$  (see [38]).  $\mathcal{F}(J)$  ( $\mathcal{F}(J)$ ) will denote the set of all (fuzzy) subsets of  $J$ . A fuzzy binary relation from  $J$  to  $Q$  is a fuzzy subset of  $J \times Q$ . Let  $\nu, \mu \in \mathcal{F}(J)$ .  $\nu \diamond \mu$  is a binary relation on  $\mathcal{F}(J)$  defined by  $(\nu \diamond \mu)(j) = \nu(j) \diamond \mu(j)$  for all  $j \in J$ , where " $\diamond$ " is a binary relation on  $[0, 1]$ . Let  $\rho \in [0, 1]$ . Then the set  $\nu_\rho = \{j \in J \mid \nu(j) \geq \rho\}$  is called  $\rho$ -cut (or level) subset of  $\nu$ .  $\nu \subseteq \mu$  if  $\nu(x) \leq \mu(x)$  for all  $x \in J$ , and  $\nu_\rho \subseteq \mu_\rho$  if  $\nu \subseteq \mu$ .

Let  $J, Q, D$  be non-empty sets. Then the compositions of  $A : J \rightarrow \mathcal{F}(Q)$  and  $B : Q \rightarrow \mathcal{F}(D)$  is the function  $B * A : J \rightarrow \mathcal{F}(D)$  defined by  $(B * A)(j)(d) = \bigvee_{q \in Q} A(j)(q) \wedge B(q)(d)$  for all  $j \in J, d \in D$  (see [7, 17, 28]).

1.2. Fuzzy Logical Operators

A mapping  $\mathcal{T} : [0, 1] \times [0, 1] \rightarrow [0, 1]$  which is increasing, associative, commutative and providing the boundary condition  $\mathcal{T}(j, 1) = j$  for all  $j \in [0, 1]$  is called a  $t$ -norm on  $[0, 1]$ . On  $[0, 1]$ , the largest  $t$ -norm is the standard minimum operator  $\mathcal{T}_M(j, q) = \min\{j, q\} = j \wedge q$ . A mapping  $\mathcal{S} : [0, 1] \times [0, 1] \rightarrow [0, 1]$  which is increasing, associative, commutative and providing the boundary condition:  $\mathcal{S}(\alpha, 0) = \alpha$  for all  $j \in [0, 1]$  is called a  $t$ -conorm on  $[0, 1]$ . On  $[0, 1]$ , the maximum operator  $\mathcal{S}_M(\beta, \alpha) = \max\{\beta, \alpha\} = \beta \vee \alpha$  is the smallest  $t$ -conorm. In this paper we use  $\beta \wedge \alpha$  instead of  $\mathcal{T}_M(\beta, \alpha)$  and we use  $\beta \vee \alpha$  instead of  $\mathcal{S}_M(\beta, \alpha)$ , and especially, we consider  $\mathcal{T}_M$  as  $t$ -norm and  $\mathcal{S}_M$  as  $t$ -conorm. A mapping  $\mathcal{N} : [0, 1] \rightarrow [0, 1]$  which is decreasing and providing the conditions  $\mathcal{N}(1) = 0, \mathcal{N}(0) = 1$  is referred as a negator  $\mathcal{N}$  on  $[0, 1]$ . The negator  $\mathcal{N}_s(\alpha) = 1 - \alpha$  for all  $\alpha \in [0, 1]$  is called standard negator. An implication on  $[0, 1]$  is a mapping  $\mathcal{I} : [0, 1] \times [0, 1] \rightarrow [0, 1]$  providing the conditions  $\mathcal{I}(1, 1) = \mathcal{I}(0, 1) = \mathcal{I}(0, 0) = 1, \mathcal{I}(1, 0) = 0$ .

An  $\mathcal{I}$ -implication based on  $\mathcal{S}$  and  $\mathcal{N}$  is an implication defined by  $\mathcal{I}(j, q) = \mathcal{S}(\mathcal{N}(j), q)$  for all  $j, q \in [0, 1]$ , and  $R$ -implication (residual implication) based on a  $t$ -norm  $\mathcal{T}$  is an implication defined by  $\mathcal{I}(j, q) = \bigvee_{\mathcal{T}(j, \alpha) \leq q} \alpha$  for all  $j, q \in [0, 1]$  (See [3, 10, 18, 20]).

1.3. Generalized Rough Approximations

Let  $J$  and  $Q$  be non-empty sets. A generalized approximation space is the triple  $(J, Q, T)$  with a mapping  $T : J \rightarrow \mathcal{P}(Q)$ .  $T$  defines a binary relation  $\varphi_T = \{(j, q) \mid q \in T(j)\}$  and  $T$  can be defined by a binary relation  $\varphi \subseteq J \times Q$  as  $T_\varphi(j) = \{q \in Q \mid (j, q) \in \varphi\}$  for all  $j \in J$ . Let  $D \subseteq Q$ . A generalized rough set is the pair  $(\underline{T}(D), \overline{T}(D))$  where the lower and upper approximations of  $D$ , respectively, are  $\underline{T}(D)$  and  $\overline{T}(D)$  defined by  $\underline{T}(D) = \{j \in J \mid T(j) \subseteq D\}$  and  $\overline{T}(D) = \{j \in J \mid T(j) \cap D \neq \emptyset\}$  (see [1, 37]).

A generalized fuzzy approximation space is the triple  $(J, Q, T)$  with a mapping  $T : J \rightarrow \mathcal{F}(Q)$ .  $T$  defines a fuzzy relation  $R_T : J \times Q \rightarrow [0, 1]$  by  $R_T(j, q) = T(j)(q)$  for all  $(j, q) \in J \times Q$  and  $T$  can be defined by a fuzzy relation  $R : J \times Q \rightarrow [0, 1]$  as  $T_R(j)(q) = R(j, q)$  for all  $j \in J$  and  $q \in Q$ . Let  $\nu$  be a fuzzy subset of  $Q$ ,  $\mathcal{I}$  be a  $t$ -norm and  $\mathcal{S}$  be an implication on  $[0, 1]$ . A pair of the lower and upper fuzzy rough approximations of  $\nu$  is  $(\underline{T}(\nu), \overline{T}(\nu))$  and it is referred as fuzzy rough set of  $\nu$  with respect to  $(J, Q, T)$  where the approximations are fuzzy sets of  $J$  defined by  $\underline{T}(\nu)(l) = \bigwedge_{i \in Q} (T(l)(i) \mathcal{I} \nu(i))$ ,  $\overline{T}(\nu)(l) = \bigvee_{i \in Q} (T(l)(i) \mathcal{S} \nu(i))$  for all  $l \in J$  (see [7, 20, 29–32]).

1.4. LA- $\Gamma$ -Semigroups

Let  $\Gamma$  and  $S$  be nonempty sets. A mapping  $S \times \Gamma \times S \rightarrow S$  which satisfies the identity  $(j\gamma q)\alpha d = (d\gamma q)\alpha j$  for all  $j, q, d \in S$  and  $\gamma, \alpha \in \Gamma$  is called an LA- $\Gamma$ -semigroup, where  $j\gamma q$  is image of  $(j, \gamma, q)$ . Let  $S$  be an LA- $\Gamma$ -semigroup and  $J, Q \subseteq S$ . Then  $J\Gamma Q := \{j\gamma q \mid j \in J, q \in Q \text{ and } \gamma \in \Gamma\}$ . By an LA- $\Gamma$ -semigroups homomorphism, we mean a function  $f : J \rightarrow Q$  which satisfies  $f(s\gamma i) = f(s)\beta f(i)$  for all  $s, i \in J$  and  $\gamma, \beta \in \Gamma$ . If  $e\gamma j = j(j\gamma e = j)$  for all  $j \in S$  and  $\gamma \in \Gamma$ , then an element  $e$  of  $S$  is called right (left) identity. The right (left) identity in an LA- $\Gamma$ -semigroup is unique if it exists. An LA- $\Gamma$ -semigroup is a commutative  $\Gamma$ -semigroup if it has a right identity. Let  $J$  be a nonempty subset of  $S$ . If  $j\gamma q \in J$  for all  $j, q \in J$  and  $\gamma \in \Gamma$ , then  $J$  is called an LA- $\Gamma$ -subsemigroup of  $S$ . If  $S\Gamma J \subseteq J$  ( $J\Gamma S \subseteq J$ ),  $J$  is called a right (left)  $\Gamma$ -ideal of  $S$ . If  $J$  is left and right  $\Gamma$ -ideal of  $S$ , then it is referred as  $\Gamma$ -ideal of  $S$ . If  $e \in S$ , then a right  $\Gamma$ -ideal of  $S$  become a left  $\Gamma$ -ideal of  $S$ . If  $(J\Gamma S)\Gamma J \subseteq J$ , then  $J$  is called a generalized  $\Gamma$ -bi-ideal of  $S$ . If  $J$  is an LA- $\Gamma$ -subsemigroup and  $(J\Gamma S)\Gamma J \subseteq J$ , then it is referred as  $\Gamma$ -bi-ideal of  $S$ . If  $(S\Gamma J)\Gamma S \subseteq J$ , then  $J$  is referred as  $\Gamma$ -interior ideal of  $S$  (See [14, 16, 24–27]).

1.5. Fuzzy LA- $\Gamma$ -Subsemigroups

Let  $\Omega \subseteq \Gamma$ ,  $\nu, \mu$  be fuzzy subsets of the LA- $\Gamma$ -semigroup  $S$  and  $d \in S$ . The fuzzy subset  $\nu \cdot_\Omega \mu$  is defined by

$$(\nu \cdot_\Omega \mu)(d) = \bigvee_{\substack{d=k\beta l \\ k, l \in S, \beta \in \Omega}} \nu(k) \wedge \mu(l)$$

and it is referred as  $\Omega$ -product of  $\nu$  and  $\mu$ . If  $\nu(j\gamma q) \geq \nu(j) \wedge \nu(q)$ , then  $\nu$  is called a fuzzy LA- $\Gamma$ -subsemigroup of  $S$ . If  $\nu(j\gamma q) \geq \nu(q)$  ( $\nu(j\gamma q) \geq \nu(j)$ ), then  $\nu$  is called a fuzzy right (left)  $\Gamma$ -ideal of  $S$ . It is referred as fuzzy  $\Gamma$ -two-sided ideal of  $S$  if  $\nu$  is a fuzzy left and right ideal of  $S$ . If  $\nu((j\gamma q)\alpha d) \geq \nu(j) \wedge \nu(d)$ , then  $\nu$  is called a fuzzy generalized  $\Gamma$ -bi-ideal of  $S$ . If  $\nu((j\gamma q)\alpha d) \geq \nu(j) \wedge \nu(d)$ , then a fuzzy LA- $\Gamma$ -subsemigroup  $\nu$  is referred a fuzzy  $\Gamma$ -bi-ideal of  $S$ . If  $\nu((j\gamma d)\alpha q) \geq \nu(d)$ ,  $\nu$  is referred as fuzzy  $\Gamma$ -interior ideal of  $S$  (See [13, 25, 26]).

2. Results

In this section we present the concepts of (fuzzy) set valued homomorphism and (fuzzy) relational morphism of LA- $\Gamma$ -Semigroups and give a theorem which demonstrate the relation between of them. In terms of compliance with the literature, we construct the fuzzy rough approximations with fuzzy set valued homomorphism instead of

fuzzy relational morphism since the set valued homomorphisms are more accepted in crisp literature on this topic. For this reason, it is not mentioned (fuzzy) relational morphism except the connection between (fuzzy) set valued homomorphisms. Throughout this section  $J, Q$  and  $D$  are LA- $\Gamma$ -semigroups.

### 2.1. (Fuzzy) Relational Morphisms

The definitions of the fuzzy relational and the relational morphisms of LA- $\Gamma$ -semigroups are given in the following [8, 9, 12].

**Definition 1.** A relation  $\varphi \subseteq J \times Q$  is referred as a relational morphism of LA- $\Gamma$ -semigroups if it satisfies  $(j_1, q_1), (j_2, q_2) \in \varphi$  imply  $(j_1\gamma j_2, q_1\alpha q_2) \in \varphi$  for all  $j_1, j_2 \in J, q_1, q_2 \in Q$  and  $\gamma, \alpha \in \Gamma$ .

**Definition 2.** A fuzzy relation  $R : J \times Q \rightarrow [0, 1]$  is referred as a fuzzy relational morphism of LA- $\Gamma$ -semigroups if it satisfies  $R(j_1, q_1) \wedge R(j_2, q_2) \leq R(j_1\gamma j_2, q_1\alpha q_2)$  for all  $j_1, j_2 \in J, q_1, q_2 \in Q$  and  $\gamma, \alpha \in \Gamma$ .

### 2.2. (Fuzzy) Set Valued Homomorphisms

The definitions of the fuzzy set valued and the set valued homomorphism of LA- $\Gamma$ -semigroups are given in the following [7].

**Definition 3.** Let  $J, Q$  be LA- $\Gamma$ -semigroups. A function  $T : J \rightarrow \mathcal{P}(Q)$  is referred as a set valued homomorphism of LA- $\Gamma$ -semigroups if it satisfies  $T(j)\gamma T(q) \subseteq T(j\alpha q)$  for all  $j, q \in J$  and  $\alpha, \gamma \in \Gamma$  (see [2, 5, 11, 34–36]).

**Definition 4.** A mapping  $T : J \rightarrow \mathcal{F}(Q)$  satisfying  $T(j) \cdot_{\Gamma} T(q) \leq T(j\gamma q)$  for all  $j, q \in J$  and  $\gamma \in \Gamma$ , is called fuzzy set valued homomorphism of LA- $\Gamma$ -semigroups.  $\text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$  is denote the set of all the fuzzy set valued homomorphisms from  $J$  to  $Q$ . A fuzzy set valued homomorphism  $T : J \rightarrow \mathcal{F}(Q)$  is called strong if  $\exists i \in Q$  such that  $T(j)(i) = 1$  for all  $j \in J$ . A fuzzy set valued homomorphism  $T : J \rightarrow \mathcal{F}(Q)$  is called complete if  $T(j)(x)\mathcal{F}T(q)(y) = T(j\gamma q)(x\alpha y)$  for all  $j, q \in J, x, y \in Q$  and  $\gamma, \alpha \in \Gamma$ .

**Theorem 5.** There is a connection between (fuzzy) set valued homomorphisms and (fuzzy) relational morphisms;

- (i) The function  $T : J \rightarrow \mathcal{P}(Q)$  is a set valued homomorphism if and only if the related relation  $\varphi \subseteq J \times Q$  is a relational morphism of LA- $\Gamma$ -semigroups.
- (ii) The function  $T : J \rightarrow \mathcal{F}(Q)$  is a fuzzy set valued homomorphism if and only if the related fuzzy relation  $R : J \times Q \rightarrow [0, 1]$  is a fuzzy relational morphism of LA- $\Gamma$ -semigroups.

*Proof.*

- (i) Suppose that  $T : J \rightarrow \mathcal{P}(Q)$  be a set valued homomorphism. Let  $(j_1, q_1), (j_2, q_2) \in \varphi_T$  for any  $j_1, j_2 \in J$  and  $q_1, q_2 \in Q$ . Hence  $q_1 \in T(j_1)$  and  $q_2 \in T(j_2)$ . Therefore  $q_1\gamma q_2 \in T(j_1)\gamma T(j_2) \subseteq T(j_1\beta j_2)$ , and thus  $(j_1\beta j_2, q_1\gamma q_2) \in \varphi_T$  for all  $\beta, \gamma \in \Gamma$ . So

$\varphi_T$  is a relational morphism. Conversely, suppose that  $\varphi \subseteq J \times Q$  is a relational morphism. Let  $z \in T_{\varphi}(j_1)\gamma T_{\varphi}(j_2)$  for any  $j_1, j_2 \in J$ . Hence there exists  $q_1 \in T_{\varphi}(j_1)$  and  $q_2 \in T_{\varphi}(j_2)$  such that  $z = q_1\gamma q_2$ . Thus  $(j_1, q_1), (j_2, q_2) \in \varphi$ , and  $(j_1\beta j_2, z) \in \varphi$ . Therefore  $T_{\varphi}(j_1)\gamma T_{\varphi}(j_2) \subseteq T_{\varphi}(j_1\beta j_2)$  since  $z \in T_{\varphi}(j_1\beta j_2)$  for all  $j_1, j_2 \in J$ .

- (ii) Suppose that  $T : J \rightarrow \mathcal{F}(Q)$  is a fuzzy set valued homomorphism. Let  $(j_1, q_1), (j_2, q_2) \in J \times Q$ . Then  $R_T(j_1, q_1) \wedge R_T(j_2, q_2) = T(j_1)(q_1) \wedge T(j_2)(q_2) \leq (T(j_1) \cdot_{\Gamma} T(j_2))(q_1\gamma q_2) \leq T(j_1\beta j_2)(q_1\gamma q_2) = R_T(j_1\beta j_2, q_1\gamma q_2)$ . Therefore  $R_T : J \times Q \rightarrow [0, 1]$  is a fuzzy relational morphism. Conversely, suppose that  $R : J \times Q \rightarrow [0, 1]$  is a fuzzy relational morphism. Let  $j_1, j_2 \in J$ . Then  $(T_R(j_1) \cdot_{\Gamma} T_R(j_2))(z) = \bigvee_{z=q_1\gamma q_2} (T_R(j_1)(q_1) \wedge T_R(j_2)(q_2)) = \bigvee_{z=q_1\gamma q_2} (R(j_1, q_1) \wedge R(j_2, q_2)) \leq \bigvee_{z=q_1\gamma q_2} R(j_1\beta j_2, q_1\gamma q_2) = R(j_1\beta j_2, z) = T_R(j_1\beta j_2)(z)$ . Therefore the function  $T_R : J \rightarrow \mathcal{F}(Q)$  is a fuzzy set valued homomorphism. □

**Example 6.** Let  $f : J \rightarrow Q$  be LA- $\Gamma$ -semigroups homomorphism. For an  $j \in J$ , let  $T(j) : Q \rightarrow [0, 1]$  be defined by

$$T(j)(l) = \begin{cases} s, & \text{if } f(j) \neq l; \\ i, & \text{if } f(j) = l. \end{cases}$$

for all  $s \leq i, s, i \in [0, 1]$  and  $l \in Q$ . Then  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$ .

**Lemma 7.** Let  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$  and  $\varphi \in [0, 1]$ . Then  $T(l)_{\varphi}\Gamma T(q)_{\varphi} \subseteq (T(l) \cdot_{\Gamma} T(q))_{\varphi}$  for all  $l, q \in J$ .

*Proof.* Let  $l, q \in J$  and  $j \in T(l)_{\varphi}\Gamma T(q)_{\varphi}$ . Thus there exist  $s_1 \in T(l)_{\varphi}, s_2 \in T(q)_{\varphi}, \gamma \in \Gamma$  such that  $x = s_1\gamma s_2$ . Hence  $T(l)(s_1) \geq \varphi, T(q)(s_2) \geq \varphi$ . Since  $T(l)(s_1) \wedge T(q)(s_2) \geq \varphi \wedge \varphi$ , then  $\bigvee_{j=s_1\gamma s_2} T(l)(s_1) \wedge T(q)(s_2) \geq \varphi$ . So  $(T(l) \cdot_{\Gamma} T(q))(j) \geq \varphi$ . Thus  $j \in (T(l) \cdot_{\Gamma} T(q))_{\varphi}$ . We have  $T(l)_{\varphi}\Gamma T(q)_{\varphi} \subseteq (T(l) \cdot_{\Gamma} T(q))_{\varphi}$ . □

**Theorem 8.**  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$  if and only if  $K : J \rightarrow \mathcal{P}(Q)$  defined by  $K(x) = T(x)_{\varphi}$  for all  $x \in J$  is a set valued homomorphism for all  $\varphi \in [0, 1]$ .

*Proof.* Let  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$  and  $\varphi \in [0, 1]$ .  $K(j)\Gamma K(q) = T(j)_{\varphi}\Gamma T(q)_{\varphi} \subseteq (T(j) \cdot_{\Gamma} T(q))_{\varphi} \subseteq T(j\gamma q)_{\varphi} = K(j\gamma q)$  for all  $j, q \in J$  and  $\gamma \in \Gamma$  by Lemma 7. Conversely, let  $K$  be a set valued homomorphism for all  $\varphi \in [0, 1]$ . Let  $\varphi = T(j)(c) \wedge T(q)(d)$  for any  $j, q \in J$  and  $c, d \in Q$ . Then  $\varphi \leq T(j)(c)$  and  $\varphi \leq T(q)(d)$ . Hence  $c \in T(j)_{\varphi}$  and  $d \in T(q)_{\varphi}$ . Thus  $c\beta d \in T(j)_{\varphi}\beta T(q)_{\varphi} = K(j)\beta K(q) \subseteq K(j)\Gamma K(q) \subseteq K(j\gamma q) = T(j\gamma q)_{\varphi}$  for all  $\beta, \gamma \in \Gamma$ .

We obtain that  $T(j)(c) \wedge T(q)(d) \leq T(j\gamma q)(c\beta d)$  for all  $j, q \in J, c, d \in Q$  and  $\beta, \gamma \in \Gamma$ . If  $(T(j) \cdot_{\Gamma} T(q))(l) \neq 0$ , then  $(T(j) \cdot_{\Gamma} T(q))(l) = \bigvee_{l=c\beta d} (T(j)(c) \wedge T(q)(d)) \leq \bigvee_{l=c\beta d} T(j\gamma q)(c\beta d) = T(j\gamma q)(l)$ . Hence  $(T(j) \cdot_{\Gamma} T(q)) \leq T(j\gamma q)$  for all  $j, q \in J$  and  $\gamma \in \Gamma$ . □

**Theorem 9.** Let  $T_1 : J \rightarrow \mathcal{F}(Q)$  and  $T_2 : Q \rightarrow \mathcal{F}(D)$ . If  $T_1 \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$  and  $T_2 \in \text{Hom}(Q, \mathcal{F}(D))$ , then  $T_1 * T_2 \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(D))$ .

*Proof.* Let  $j, q \in J$  and take any element  $d \in D$ . Thus

$$\begin{aligned} ((T_1 * T_2)(j) \cdot_{\Gamma} (T_1 * T_2)(q))(d) &= \bigvee_{d=k\delta r} ((T_1 * T_2)(j)(k) \wedge (T_1 * T_2)(q)(r)) \\ &= \bigvee_{d=k\delta r} \left( \bigvee_{y_1 \in Q} (T_1(j)(y_1) \wedge T_2(y_1)(q)) \wedge \bigvee_{y_2 \in Q} (T_1(q)(y_2) \wedge T_2(y_2)(d)) \right) \\ &= \bigvee_{d=k\delta r} \bigvee_{y_1, y_2 \in Q} (T_1(j)(y_1) \wedge T_2(y_1)(k) \wedge T_1(q)(y_2) \wedge T_2(y_2)(d)) \\ &\leq \bigvee_{y_1, y_2 \in Q} ((T_1(j) \cdot_{\Gamma} T_1(q))(y_1 \delta y_2) \wedge (T_2(y_1) \cdot_{\Gamma} T_2(y_2))(d)) \\ &\leq \bigvee_{y_1, y_2 \in Q} (T_1(j\gamma q)(y_1 \delta y_2) \wedge T_2(y_1 \delta y_2)(d)) \\ &= (T_1 * T_2)(j\gamma q)(d) \end{aligned}$$

for all  $\gamma \in \Gamma$ . Then  $T_1 * T_2 \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(D))$ .  $\square$

### 2.3. Generalized Fuzzy Rough Approximations Derived by Fuzzy Set Valued Homomorphisms

In this part of the paper, we focus on some properties of the generalized fuzzy lower and upper rough approximations derived by set valued homomorphisms. We investigate maintaining of some certain algebraic features of fuzzy subsets under the fuzzy lower and upper rough approximations.

**Proposition 10.** *Let a mapping  $\mathcal{F}(Q) \times \Gamma \times \mathcal{F}(Q) \rightarrow \mathcal{F}(Q)$  be defined by  $\mu \cdot_{\gamma} \nu = \mu \cdot_{\{\gamma\}} \nu$ . Then  $\mathcal{F}(Q)$  is an LA- $\Gamma$ -semigroup.*

*Proof.* Let  $\mu, \nu, \eta \in \mathcal{F}(Q)$  and  $l \in Q, \gamma, \beta \in \Gamma$ .

$$\begin{aligned} ((\nu\beta\eta)\gamma\mu)(l) &= \bigvee_{l=j\gamma d} ((\nu\beta\eta)(j) \wedge \mu(d)) \\ &= \bigvee_{l=j\gamma d} \left( \bigvee_{j=k\beta r} ((\nu(k) \wedge \eta(r)) \wedge \mu(d)) \right) \\ &= \bigvee_{l=(k\beta r)\gamma d} (\nu(k) \wedge \eta(r) \wedge \mu(d)) \\ &= \bigvee_{l=(d\beta r)\gamma k} (\mu(d) \wedge \eta(r) \wedge \nu(k)) \\ &= \bigvee_{l=j\gamma k} \left( \bigvee_{j=d\beta r} ((\mu(d) \wedge \eta(r)) \wedge \nu(k)) \right) \\ &= \bigvee_{l=j\gamma k} ((\mu\beta\eta)(j) \wedge \nu(k)) \\ &= (\mu\beta\eta)\gamma\nu(l). \end{aligned}$$

Thus  $\mathcal{F}(Q)$  is an LA- $\Gamma$ -semigroup. (See the proof of Proposition 1 in [15] for LA-semigroups (AG-groupoids).)  $\square$

**Theorem 11.** *Let  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$  and  $\mathcal{F}(Q)$  be the LA- $\Gamma$ -semigroup which is given in Proposition 10. Then  $\bar{T} \in \text{Hom}(\mathcal{F}(Q), \mathcal{F}(J))$ .*

*Proof.* Let  $\nu, \mu \in \mathcal{F}(Q)$  and  $\beta \in \Gamma$ . Take  $l \in J$ , then

$$\begin{aligned} (\bar{T}(\nu) \cdot_{\Gamma} \bar{T}(\mu))(l) &= \bigvee_{l=j\gamma d} \bar{T}(\nu)(j) \wedge \bar{T}(\mu)(d) \\ &= \bigvee_{l=j\gamma d} \left( \bigvee_{k \in Q} (T(j)(k) \wedge \nu(k)) \wedge \bigvee_{r \in Q} (T(d)(r) \wedge \mu(r)) \right) \\ &= \bigvee_{l=j\gamma d} \bigvee_{k, r \in Q} ((T(j)(k) \wedge T(d)(r)) \wedge (\nu(k) \wedge \mu(r))) \\ &= \bigvee_{l=j\gamma d} \left( \bigvee_{k, r \in Q} (T(j)(k) \wedge T(d)(r)) \wedge \bigvee_{k, r \in Q} (\nu(k) \wedge \mu(r)) \right) \\ &\leq \bigvee_{l=j\gamma d} \bigvee_{k, r \in Q} ((T(j)\beta T(d))(k\beta r) \wedge (\nu\beta\mu)(k\beta r)) \\ &\leq \bigvee_{l=j\gamma d} \bigvee_{k, r \in Q} ((T(j) \cdot_{\Gamma} T(d))(k\beta r) \wedge (\nu\beta\mu)(k\beta r)) \\ &\leq \bigvee_{l=j\gamma d} \bigvee_{i \in Q} ((T(j) \cdot_{\Gamma} T(d))(i) \wedge (\nu\beta\mu)(i)) \\ &\leq \bigvee_{l=j\gamma d} \bigvee_{i \in Q} (T(j\gamma d)(i) \wedge (\nu\beta\mu)(i)) \\ &= \bigvee_{i \in Q} (T(l)(i) \wedge (\nu\beta\mu)(i)) \\ &= \bar{T}(\nu\beta\mu)(l). \end{aligned}$$

Thus we have  $(\bar{T}(\nu) \cdot_{\Gamma} \bar{T}(\mu))(l) \leq \bar{T}(\nu\beta\mu)(l)$ . Therefore  $\bar{T} \in \text{Hom}(\mathcal{F}(Q), \mathcal{F}(J))$ .  $\square$

**Corollary 12.** *Let  $\mu, \nu \in \mathcal{F}(Q)$ . If  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$ , then  $\bar{T}(\mu) \cdot_{\Gamma} \bar{T}(\nu) \leq \bar{T}(\mu \cdot_{\Gamma} \nu)$ .*

*Proof.* Let  $\gamma \in \Gamma$ . Since  $\mu\gamma\nu \leq \mu \cdot_{\Gamma} \nu$ , then  $\bar{T}(\mu\gamma\nu) \leq \bar{T}(\mu \cdot_{\Gamma} \nu)$  (See Theorem 4.1 (FH7) in [29]). Thus we have  $\bar{T}(\mu) \cdot_{\Gamma} \bar{T}(\nu) \leq \bar{T}(\mu \cdot_{\Gamma} \nu)$  by Theorem 11.  $\square$

**Definition 13.** [7] *Let  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$ . Then the image of  $T$  is a mapping defined by  $\text{Im}T(q) = \bigvee_{i \in J} T(i)(q)$  for all  $q \in Q$  and denoted by  $\text{Im}T$ .*

**Proposition 14.** *Let  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$ . Then  $\text{Im}T$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -subsemigroup of  $Q$ .*

*Proof.* Let  $q, d \in Q$  and  $\gamma \in \Gamma$ .

$$\begin{aligned} \text{Im}T(q\gamma d) &= \bigvee_{j \in J} T(j)(q\gamma d) \\ &\geq \bigvee_{j=i\beta l} (T(i) \cdot_{\Gamma} T(l))(q\gamma d) \\ &\geq \bigvee_{i, l \in J} (T(j)(q) \wedge T(l)(d)) \\ &= \bigvee_{i \in J} T(i)(q) \wedge \bigvee_{l \in J} T(l)(d) \\ &= \text{Im}T(q) \wedge \text{Im}T(d). \end{aligned}$$

Thus  $\text{Im}T$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -subsemigroup of  $Q$ .  $\square$

**Theorem 15.** *Let  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$ . If  $\nu$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -subsemigroup of  $Q$ , then  $\bar{T}(\nu)$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -subsemigroup of  $Q$ .*

*Proof.* Let  $j, q \in J$  and  $\beta \in \Gamma$ .

$$\begin{aligned} \bar{T}(\nu)(j) \wedge \bar{T}(\nu)(q) &= \bigvee_{i \in Q} (T(j)(i) \wedge \nu(i)) \wedge \bigvee_{i \in Q} (T(q)(i) \wedge \nu(i)) \\ &= \bigvee_{i, l \in Q} (T(j)(i) \wedge T(q)(l)) \wedge \bigvee_{i, l \in Q} (\nu(i) \wedge \nu(l)) \\ &\leq \bigvee_{i, l \in Q} ((T(j) \cdot_{\Gamma} T(q))(i\gamma l) \wedge \nu(i\gamma l)) \\ &\leq \bigvee_{u \in Q} ((T(j) \cdot_{\Gamma} T(q))(u) \wedge \nu(u)) \\ &\leq \bigvee_{u \in Q} ((T(j\beta q))(u) \wedge \nu(u)) \\ &= \bar{T}(\nu)(j\beta q). \end{aligned}$$

Thus  $\bar{T}(\nu)$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -subsemigroup of  $Q$ .  $\square$

**Theorem 16.** *Let  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$  be strong. If  $\nu$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -right (resp. left or two-sided) ideal of  $Q$ , then  $\bar{T}(\nu)$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -right (resp. left or two-sided) ideal of  $J$ .*

*Proof.* Let  $j, q \in J$  and  $\beta \in \Gamma$ .

$$\begin{aligned} \bar{T}(\nu)(j) &= \bar{T}(\nu)(j) \wedge 1 \\ &= \bar{T}(\nu)(j) \wedge T(q)(i), \exists i \in Q \\ &= \left( \bigvee_{l \in Q} T(j)(l) \wedge \nu(l) \right) \wedge T(q)(i) \\ &\leq \left( \bigvee_{l \in Q} T(j)(l) \wedge \nu(l\gamma i) \right) \wedge T(q)(i) \\ &= \bigvee_{l, i \in Q} (T(j)(l) \wedge T(q)(i) \wedge \nu(l\gamma i)) \\ &\leq \bigvee_{l, i \in Q} ((T(j) \cdot_{\Gamma} T(q))(l\gamma i) \wedge \nu(l\gamma i)) \\ &\leq \bigvee_{d \in Q} (T(j\gamma q)(d) \wedge \nu(d)) \\ &= \bar{T}(\nu)(j\beta q). \end{aligned}$$

Similarly, if  $\nu$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -left ideal of  $Q$ , then  $\bar{T}(\nu)$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -left ideal of  $J$ .  $\square$

**Theorem 17.** Let  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$  be strong. If  $\mathbf{v}$  is a fuzzy generalized LA- $\Gamma$ -bi-ideal of  $Q$ , then  $\overline{T}(\mathbf{v})$  is a fuzzy generalized LA- $\Gamma$ -bi-ideal of  $J$ .

*Proof.* Let  $j, q, l \in J$  and  $\alpha, \gamma \in \Gamma$ .

$$\begin{aligned} T(\mathbf{v})(j) \wedge T(\mathbf{v})(l) &= T(\mathbf{v})(j) \wedge T(\mathbf{v})(l) \wedge 1 \\ &= T(\mathbf{v})(j) \wedge T(\mathbf{v})(l) \wedge T(q)(i), \quad \exists i \in Q \\ &= \left( \bigvee_{k \in Q} (T(j)(k) \wedge \mathbf{v}(k)) \right) \wedge \left( \bigvee_{r \in Q} (T(l)(r) \wedge \mathbf{v}(r)) \right) \wedge T(q)(i) \\ &= \bigvee_{k, r \in Q} (T(j)(k) \wedge T(q)(i) \wedge T(l)(r) \wedge \mathbf{v}(k) \wedge \mathbf{v}(r)) \\ &= \bigvee_{k, r, i \in Q} (T(j)(k) \wedge T(q)(i) \wedge T(l)(r) \wedge \mathbf{v}(k) \wedge \mathbf{v}(r)) \\ &\leq \bigvee_{k, r, i \in Q} (T(j) \Gamma T(q)(k\gamma) \wedge T(l)(r) \wedge \mathbf{v}(k) \wedge \mathbf{v}(r)) \\ &\leq \bigvee_{k, r, i \in Q} (T(j\gamma q)(k\gamma) \wedge T(l)(r) \wedge \mathbf{v}(k) \wedge \mathbf{v}(r)) \\ &\leq \bigvee_{k, r, i \in Q} ((T(j\gamma q) \Gamma T(l))((k\gamma)\alpha r) \wedge \mathbf{v}(k) \wedge \mathbf{v}(r)) \\ &\leq \bigvee_{k, r, i \in Q} (T((j\gamma q)\gamma)((k\gamma)\alpha r) \wedge \mathbf{v}(k) \wedge \mathbf{v}(r)) \\ &\leq \bigvee_{k, r, i \in Q} (T((j\gamma q)\gamma)((k\gamma)\alpha r) \wedge \mathbf{v}((k\gamma)\alpha r)) \\ &\leq \bigvee_{s \in Q} (T((j\gamma q)\gamma)(s) \wedge \mathbf{v}(s)) \\ &= \overline{T}(\mathbf{v})((j\gamma q)\gamma). \end{aligned}$$

Let  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$  be strong. If  $\mathbf{v}$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -bi-ideal of  $Q$ , then  $\overline{T}(\mathbf{v})$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -bi-ideal of  $J$  by Theorem 15.  $\square$

**Theorem 18.** Let  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$  be strong. If  $\mathbf{v}$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -interior ideal of  $Q$ , then  $\overline{T}(\mathbf{v})$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -interior ideal of  $J$ .

*Proof.* Let  $j, q, l \in J$  and  $\alpha, \gamma \in \Gamma$ .

$$\begin{aligned} \overline{T}(\mathbf{v})(l) &= 1 \wedge \overline{T}(\mathbf{v})(l) \wedge 1 \\ &= T(j)(k) \wedge \overline{T}(\mathbf{v})(l) \wedge T(q)(i), \quad \exists k, i \in Q \\ &= T(j)(k) \wedge \left( \bigvee_{r \in Q} (T(l)(r) \wedge \mathbf{v}(r)) \right) \wedge T(q)(i) \\ &= \bigvee_{r \in Q} T(j)(k) \wedge T(l)(r) \wedge T(q)(i) \wedge \mathbf{v}(r) \\ &= \bigvee_{k, r, i \in Q} (T(j)(k) \wedge T(l)(r) \wedge T(q)(i) \wedge \mathbf{v}(r)) \\ &\leq \bigvee_{k, r, i \in Q} (T(j) \Gamma T(l)(k\gamma r) \wedge T(q)(i) \wedge \mathbf{v}(r)) \\ &\leq \bigvee_{k, r, i \in Q} ((T(j\gamma l) \Gamma T(q))((k\gamma r)\alpha i) \wedge \mathbf{v}(r)) \\ &\leq \bigvee_{k, r, i \in Q} (T(j\gamma l)(k\gamma r) \wedge T(q)(i) \wedge \mathbf{v}(r)) \\ &\leq \bigvee_{k, r, i \in Q} (T((j\gamma l)\gamma q)((k\gamma r)\alpha i) \wedge \mathbf{v}(r)) \\ &\leq \bigvee_{k, r, i \in Q} (T((j\gamma l)\gamma q)((k\gamma r)\alpha i) \wedge \mathbf{v}((k\gamma r)\alpha i)) \\ &\leq \bigvee_{s \in Q} (T((j\gamma l)\gamma q)(s) \wedge \mathbf{v}(s)) \\ &= \overline{T}(\mathbf{v})((j\gamma q)\gamma). \end{aligned}$$

Thus  $\overline{T}(\mathbf{v})$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -interior ideal of  $J$ .  $\square$

**Theorem 19.** Let  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$  be complete and let  $\mathcal{S}$  be R-implication based on  $\mathcal{I}_M$ . If  $\mathbf{v}$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -subsemigroup of  $Q$ , then  $\underline{T}(\mathbf{v})$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -subsemigroup of  $J$ .

*Proof.* Let  $j, q \in J$ .

$$\begin{aligned} \underline{T}(\mathbf{v})(j) \wedge \underline{T}(\mathbf{v})(q) &= \bigwedge_{l \in Q} (T(j)(l) \mathcal{S} \mathbf{v}(l)) \wedge \bigwedge_{s \in Q} (T(q)(s) \mathcal{S} \mathbf{v}(s)) \\ &= \bigwedge_{l \in Q} \left( \bigvee_{x_1 \leq \mathbf{v}(l)} x_1 \right) \wedge \bigwedge_{s \in Q} \left( \bigvee_{x_2 \leq \mathbf{v}(s)} x_2 \right) \\ &\leq \bigwedge_{l, k \in Q} \left( \bigvee_{x_1 \leq \mathbf{v}(l)} x_1 \right) \wedge \bigwedge_{T(q)(s) \wedge x_2 \leq \mathbf{v}(s)} x_2 \\ &= \bigwedge_{l, k \in Q} \left( \bigvee_{\substack{T(j)(l) \wedge x_1 \leq \mathbf{v}(l) \\ T(q)(s) \wedge x_2 \leq \mathbf{v}(s)}}} x_1 \wedge x_2 \right) \\ &\leq \bigwedge_{i \alpha s \in Q} \left( \bigvee_{T(j\gamma q)(i \alpha s) \wedge x_1 \wedge x_2 \leq \mathbf{v}(i \alpha s)} x_1 \wedge x_2 \right) \\ &\leq \bigwedge_{u \in Q} \left( \bigvee_{T(j\gamma q)(u) \wedge x \leq \mathbf{v}(u)} x \right) \\ &= \bigwedge_{u \in Q} (T(j\gamma q)(u) \mathcal{S} \mathbf{v}(u)) \\ &= \underline{T}(\mathbf{v})(j\gamma q). \end{aligned}$$

Thus  $\underline{T}(\mathbf{v})$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -subsemigroup of  $J$ .  $\square$

**Theorem 20.** Let  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$  be complete and strong, and let  $\mathcal{S}$  be R-implication based on  $\mathcal{I}_M$ . If  $\mathbf{v}$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -right (resp. left or two-sided) ideal of  $Q$ , then  $\underline{T}(\mathbf{v})$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -right (resp. left or two-sided) ideal of  $J$ .

*Proof.* Let  $j, q \in J$ .

$$\begin{aligned} \underline{T}(\mathbf{v})(j) &= \bigwedge_{i \in Q} T(j)(i) \mathcal{S} \mathbf{v}(i) \\ &= \bigwedge_{i \in Q} \left( \bigvee_{x \leq \mathbf{v}(i)} x \right) \\ &= \bigwedge_{i \in Q} \left( \bigvee_{T(j)(i) \wedge 1 \wedge x \leq \mathbf{v}(i)} x \right) \\ &= \bigwedge_{i \in Q} \left( \bigvee_{T(j)(i) \wedge T(q)(s) \wedge x \leq \mathbf{v}(i)} x \right), \quad \exists s \in Q \\ &= \bigwedge_{i \in Q} \left( \bigvee_{T(j\gamma q)(i \alpha s) \wedge x \leq \mathbf{v}(i)} x \right) \\ &\leq \bigwedge_{i \in Q} \left( \bigvee_{T(j\gamma q)(i \alpha s) \wedge x \leq \mathbf{v}(i \alpha s)} x \right) \\ &= \bigwedge_{i \in Q} \left( \bigvee_{T(j\gamma q)(i) \wedge x \leq \mathbf{v}(i)} x \right) \\ &= \bigwedge_{l \in Q} T(j\gamma q)(l) \mathcal{S} \mathbf{v}(l) \\ &= \underline{T}(\mathbf{v})(j\gamma q). \end{aligned}$$

Similarly,  $\underline{T}(\mathbf{v})$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -left ideal of  $J$  if  $\mathbf{v}$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -left ideal of  $Q$ .  $\square$

**Theorem 21.** Let  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$  be complete and strong, and let  $\mathcal{S}$  be R-implication based on  $\mathcal{I}_M$ . If  $\mathbf{v}$  is a fuzzy generalized LA- $\Gamma$ -bi-ideal of  $Q$ , then  $\underline{T}(\mathbf{v})$  is a fuzzy generalized LA- $\Gamma$ -bi-ideal of  $J$ .

*Proof.* Let  $j, q, l \in J$ .

$$\begin{aligned} \underline{T}(\mathbf{v})(j) \wedge \underline{T}(\mathbf{v})(l) &= \bigwedge_{i \in Q} (T(j)(i) \mathcal{S} \mathbf{v}(i)) \wedge \bigwedge_{f \in Q} (T(l)(f) \mathcal{S} \mathbf{v}(f)) \\ &= \bigwedge_{i \in Q} \left( \bigvee_{x_1 \leq \mathbf{v}(i)} x_1 \right) \wedge \bigwedge_{f \in Q} \left( \bigvee_{x_2 \leq \mathbf{v}(f)} x_2 \right) \\ &= \bigwedge_{i \in Q} \left( \bigvee_{T(j)(i) \wedge 1 \wedge x_1 \leq \mathbf{v}(i)} x_1 \right) \wedge \bigwedge_{f \in Q} \left( \bigvee_{T(l)(f) \wedge x_2 \leq \mathbf{v}(f)} x_2 \right) \\ &= \bigwedge_{i \in Q} \left( \bigvee_{T(j)(i) \wedge T(q)(s) \wedge x_1 \leq \mathbf{v}(i)} x_1 \right) \wedge \bigwedge_{f \in Q} \left( \bigvee_{T(l)(f) \wedge x_2 \leq \mathbf{v}(f)} x_2 \right), \quad \exists s \in Q \\ &= \bigwedge_{i \in Q} \left( \bigvee_{T(j\gamma q)(i\beta s) \wedge x_1 \leq \mathbf{v}(i)} x_1 \right) \wedge \bigwedge_{f \in Q} \left( \bigvee_{T(l)(f) \wedge x_2 \leq \mathbf{v}(f)} x_2 \right) \\ &= \bigwedge_{i, f \in Q} \left( \bigvee_{\substack{T(j\gamma q)(i\beta s) \wedge x_1 \leq \mathbf{v}(i) \\ T(l)(f) \wedge x_2 \leq \mathbf{v}(f)}}} x_1 \wedge x_2 \right) \\ &= \bigwedge_{i, f \in Q} \left( \bigvee_{\substack{T(j\gamma q)(i\beta s) \wedge x_1 \leq \mathbf{v}(i) \\ T(l)(f) \wedge x_2 \leq \mathbf{v}(f)}}} (x_1 \wedge x_2) \right) \\ &\leq \bigwedge_{i, f \in Q} T((j\gamma q)\alpha l)((i\beta s)\delta f) \wedge (x_1 \wedge x_2) \leq \mathbf{v}(i) \wedge \mathbf{v}(f) \\ &\leq \bigwedge_{i, f \in Q} T((j\gamma q)\alpha l)((i\beta s)\delta f) \wedge (x_1 \wedge x_2) \leq \mathbf{v}((i\beta s)\delta f) \\ &= \bigwedge_{u \in Q} \left( \bigvee_{T((j\gamma q)\alpha l)(u) \wedge (x_1 \wedge x_2) \leq \mathbf{v}(u)} (x_1 \wedge x_2) \right) \\ &= \bigwedge_{u \in Q} (T((j\gamma q)\alpha l)(u) \mathcal{S} \mathbf{v}(u)) \\ &= \underline{T}(\mathbf{v})((j\gamma q)\alpha l). \end{aligned}$$



Let  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$  be complete and strong. If  $v$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -bi-ideal of  $Q$ , then  $\underline{T}(v)$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -bi-ideal of  $J$  by Theorem 19.  $\square$

**Theorem 22.** Let  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$  be complete and strong, and let  $\mathcal{I}$  be  $R$ -implication based on  $\mathcal{T}_M$ . If  $v$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -interior ideal of  $Q$ , then  $\underline{T}(v)$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -interior ideal of  $J$ .

*Proof.* Let  $j, q, l \in J$ .

$$\begin{aligned} \underline{T}(v)(q) &= \bigwedge_{p \in Q} (T(q)(p) \mathcal{I} v(p)) \\ &= \bigwedge_{p \in Q} \left( \bigvee_{T(q)(p) \wedge x_1 \leq v(p)} x_1 \right) \\ &= \bigwedge_{p \in Q} \left( \bigvee_{1 \wedge T(q)(p) \wedge 1 \wedge x_1 \leq v(p)} x_1 \right) \\ &= \bigwedge_{p \in Q} \left( \bigvee_{T(j)(s) \wedge T(q)(p) \wedge T(l)(k) \wedge x_1 \leq v(p)} x_1 \right), \exists s, k \in Q \\ &= \bigwedge_{p \in Q} \left( \bigvee_{T(j\gamma q)(s\beta p) \wedge T(l)(k) \wedge x_1 \leq v(p)} x_1 \right) \\ &= \bigwedge_{p \in Q} \left( \bigvee_{(T(j\gamma q)\alpha l)((s\beta p)\delta k) \wedge x_1 \leq v(p)} x_1 \right) \\ &\leq \bigwedge_{p \in Q} \left( \bigvee_{(T(j\gamma q)\alpha l)((s\beta p)\delta k) \wedge x_1 \leq v((s\beta p)\delta k)} x_1 \right) \\ &= \bigwedge_{u \in Q} \left( \bigvee_{T((j\gamma q)\alpha l)(u) \wedge x_1 \leq v(u)} x_1 \right) \\ &= \bigwedge_{u \in Q} (T((j\gamma q)\alpha l)(u) \mathcal{I} v(u)) \\ &= \underline{T}(v)((j\gamma q)\alpha l). \end{aligned}$$

Thus  $\underline{T}(v)$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -interior ideal of  $J$ .  $\square$

**Theorem 23.** Let  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$  be complete and let  $\mathcal{I}$  be  $S$ -implication based on  $\mathcal{S}_M$  and standard negator  $\mathcal{N}_s$ . If  $v$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -two-sided ideal of  $Q$ , then  $\underline{T}(v)$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -subsemigroup of  $J$ .

*Proof.* Let  $j, q \in J$ .

$$\begin{aligned} \underline{T}(v)(j) \wedge \underline{T}(v)(q) &= \bigwedge_{d \in Q} (T(j)(d) \mathcal{I} v(d)) \wedge \bigwedge_{k \in Q} (T(q)(k) \mathcal{I} v(k)) \\ &= \bigwedge_{d \in Q} ((1 - T(j)(d)) \vee v(d)) \wedge \bigwedge_{k \in Q} ((1 - T(q)(k)) \vee v(k)) \\ &= \bigwedge_{d, k \in Q} (((1 - T(j)(d)) \vee v(d)) \wedge ((1 - T(q)(k)) \vee v(k))) \\ &= \bigwedge_{d, k \in Q} (((1 - T(j)(d)) \wedge (1 - T(q)(k))) \vee (v(k) \vee v(d))) \\ &\leq \bigwedge_{d, k \in Q} ((1 - (T(j)(d) \wedge T(q)(k))) \vee (v(k) \vee v(d))) \\ &= \bigwedge_{d, k \in Q} ((1 - (T(j\gamma q)(d\alpha k))) \vee (v(k) \vee v(d))) \\ &\leq \bigwedge_{d, k \in Q} ((1 - (T(j\gamma q)(d\alpha k))) \vee v(d\alpha k)) \\ &= \bigwedge_{p \in Q} ((1 - (T(j\gamma q)(p))) \vee v(p)) \\ &= \left( \bigwedge_{p \in Q} T(j\gamma q)(p) \right) \mathcal{I} v(p) \\ &= \underline{T}(v)(j\gamma q). \end{aligned}$$

Thus  $\underline{T}(v)$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -subsemigroup of  $J$ .  $\square$

**Theorem 24.** Let  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$  be complete and strong, and let  $\mathcal{I}$  be  $S$ -implication based on  $\mathcal{S}_M$  and standard negator  $\mathcal{N}_s$ . If  $v$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -right (resp. left or two-sided) ideal of  $Q$ , then  $\underline{T}(v)$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -right (resp. left or two-sided) ideal of  $J$ .

*Proof.* Let  $j, q \in J$ .

$$\begin{aligned} \underline{T}(v)(j) &= \bigwedge_{d \in Q} T(j)(d) \mathcal{I} v(d) \\ &= \bigwedge_{d \in Q} ((1 - T(j)(d)) \vee v(d)) \\ &= \bigwedge_{d \in Q} ((1 - (T(j)(d) \wedge 1)) \vee v(d)) \\ &= \bigwedge_{d \in Q} ((1 - (T(j)(d) \wedge T(q)(k))) \vee v(d)), \exists k \in Q \\ &= \bigwedge_{d \in Q} ((1 - T(j\gamma q)(d\alpha k)) \vee v(d)) \\ &\leq \bigwedge_{d \in Q} ((1 - T(j\gamma q)(d\alpha k)) \vee v(d\alpha k)) \\ &= \bigwedge_{p \in Q} ((1 - (T(j\gamma q)(p))) \vee v(p)) \\ &= \left( \bigwedge_{p \in Q} T(j\gamma q)(p) \right) \mathcal{I} v(p) \\ &= \underline{T}(v)(j\gamma q). \end{aligned}$$

Similarly, if  $v$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -left (resp. two-sided) ideal of  $Q$ , then  $\underline{T}(v)$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -left (resp. two-sided) ideal of  $J$ .  $\square$

**Theorem 25.** Let  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$  be complete and strong, and let  $\mathcal{I}$  be  $S$ -implication based on  $\mathcal{S}_M$  and standard negator  $\mathcal{N}_s$ . If  $v$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -two-sided ideal of  $Q$ , then  $\underline{T}(v)$  is a fuzzy generalized LA- $\Gamma$ -bi-ideal of  $J$ .

*Proof.* Let  $j, q, l \in J$ .

$$\begin{aligned} \underline{T}(v)(j) \wedge \underline{T}(v)(l) &= \bigwedge_{d \in Q} (T(j)(d) \mathcal{I} v(d)) \wedge \left( \bigwedge_{k \in Q} T(l)(k) \mathcal{I} v(k) \right) \\ &= \bigwedge_{d \in Q} ((1 - T(j)(d)) \vee v(d)) \wedge \bigwedge_{k \in Q} ((1 - T(l)(k)) \vee v(k)) \\ &= \bigwedge_{d, k \in Q} (((1 - T(j)(d)) \vee v(d)) \wedge ((1 - T(l)(k)) \vee v(k))) \\ &\leq \bigwedge_{d, k \in Q} (((1 - T(j)(d)) \wedge (1 - T(l)(k))) \vee (v(k) \vee v(d))) \\ &\leq \bigwedge_{d, k \in Q} ((1 - (T(j)(d) \wedge T(l)(k))) \vee (v(k) \vee v(d))) \\ &= \bigwedge_{d, k \in Q} ((1 - (T(j)(d) \wedge 1 \wedge T(l)(k))) \vee (v(k) \vee v(d))) \\ &= \bigwedge_{d, k \in Q} ((1 - (T(j)(d) \wedge T(q)(s) \wedge T(l)(k))) \vee (v(k) \vee v(d))), \exists s \in Q \\ &= \bigwedge_{d, k \in Q} ((1 - T((j\gamma q)\alpha l)((d\beta s)\delta k)) \vee (v(k) \vee v(d))) \\ &\leq \bigwedge_{d, k \in Q} ((1 - T((j\gamma q)\alpha l)((d\beta s)\delta k)) \vee (v(k) \vee v(s) \vee v(d))) \\ &\leq \bigwedge_{d, k \in Q} ((1 - T((j\gamma q)\alpha l)((d\beta s)\delta k)) \vee v((d\beta s)\delta k)) \\ &= \bigwedge_{i \in Q} ((1 - T((j\gamma q)\alpha l)(i)) \vee v(i)) \\ &= \bigwedge_{i \in Q} (T((j\gamma q)\alpha l)(i) \mathcal{I} v(i)) \\ &= \underline{T}(v)((j\gamma q)\alpha l). \end{aligned}$$

If  $v$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -two-sided ideal of  $Q$ , then  $\underline{T}(v)$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -bi-ideal of  $J$  by Theorem 23.  $\square$

**Theorem 26.** Let  $T \in \text{Hom}(J, \mathcal{F}(Q))$  be complete and strong, and let  $\mathcal{I}$  be  $S$ -implication based on  $\mathcal{S}_M$  and standard negator  $\mathcal{N}_s$ . If  $v$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -interior ideal of  $Q$ , then  $\underline{T}(v)$  is a fuzzy LA- $\Gamma$ -interior ideal of  $J$ .

*Proof.* Let  $j, q, l \in J$ .

$$\begin{aligned} \underline{T}(v)(q) &= \bigwedge_{d \in Q} T(q)(d) \mathcal{I} v(d) \\ &= \bigwedge_{d \in Q} ((1 - T(q)(d)) \vee v(d)) \\ &= \bigwedge_{d \in Q} ((1 - (1 \wedge T(q)(d) \wedge 1)) \vee v(d)) \\ &= \bigwedge_{d \in Q} ((1 - (T(j)(k) \wedge T(q)(d) \wedge T(l)(s))) \vee v(d)), \exists k \in Q \\ &= \bigwedge_{d \in Q} ((1 - (T(j\gamma q)\alpha l)((k\beta d)\delta s)) \wedge v(d)) \\ &\leq \bigwedge_{d \in Q} ((1 - (T(j\gamma q)\alpha l)((k\beta d)\delta s)) \wedge v((k\beta d)\delta s)) \\ &= \bigwedge_{u \in Q} ((1 - T((j\gamma q)\alpha l)(u)) \wedge v(u)) \\ &= \bigwedge_{u \in Q} (T((j\gamma q)\alpha l)(u) \mathcal{I} v(u)) \\ &= \underline{T}(v)(j\gamma q)\alpha l). \end{aligned}$$

Thus  $\underline{T}(v)$  is a fuzzy  $LA$ - $\Gamma$ -interior ideal of  $J$ .  $\square$

### 3. Discussion and Conclusion

Beside to being an applicable theory, the generalized rough set theory is also studied with some algebraic structures using the notion of set valued homomorphism [5, 33, 35, 36]. Set valued homomorphisms are very useful tools to study on rough set theory with the algebraic structures. However, to study on the generalized fuzzy rough set theory one can be need some other tools such as "fuzzy set valued homomorphism" which was introduced by Ekiz et al. [7]. Very closer notion "fuzzy relational morphisms" was introduced by Ignjatović [12] (See [8]). The notion fuzzy set valued homomorphism is more preferable than the notion fuzzy relational morphisms in the sense of the fuzzification of the notion "set valued homomorphism". Recently, studies on the notion of fuzzy  $LA$ - $\Gamma$ -semigroups is increased among the researchers who are working on fuzzy algebraic structures. Thus it is sensible to consider the  $LA$ - $\Gamma$ -semigroups as the algebraic structure in the generalized fuzzy rough set theory.

Our further work will be on fuzzy rough approximation space which is constructed with hypersemigroups and fuzzy set valued homomorphism.

### References

- [1] Ali, M.I., Davvaz, B. and Shabir, M. 2013. Some properties of generalized rough sets, *Information Sciences* 224 (2013), 170-179.
- [2] Ali, M.I., Shabir, M. and Tanveer, S. 2012. Roughness in hemirings, *Neural Comput and Applic* 21 (2012), 171-180.
- [3] Baczynski, M. and Jayaram, B. 2008. *Fuzzy implications Studies in Fuzziness and Soft Computing*, Vol.231, Springer Berlin Heidelberg.
- [4] Biswas, R. and Nanda, S.1994. Rough groups and rough subgroups, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences mathematics* 42 (1994), 251-254.
- [5] Davvaz, B. 2008. A short note on algebraic  $T$ -rough sets, *Information Sciences* 178 (2008), 3247-3252.
- [6] Dubois, D. and Prade, H. 1990. Rough fuzzy sets and fuzzy rough sets, *International Journal of General Systems* 17, (1990), 191-209.
- [7] Ekiz, C., Ali, M.I. and Yamak, S. 2017  $TL$ -fuzzy set valued homomorphisms and generalized  $(I, T)$ - $L$ -fuzzy rough sets on groups, *Filomat* 31:13 (2017), 4153-4166.
- [8] Ekiz, C., Çelik, Y. and Yamak, S. 2013 Generalized  $TL$ -fuzzy rough rings via  $\mathcal{F}L$ -fuzzy relational morphisms, *Journal of Inequalities and Applications* 2013.1 (2013), 279.
- [9] Ekiz, C., Çelik, Y. and Yamak, S. 2014 Generalized  $(I, T)$ - $L$ -fuzzy rough sets based on  $TL$ -fuzzy relational morphisms on semigroups, *Annals of Fuzzy Mathematics and Informatics* 8, (2014), 571-592.
- [10] Fodor, J.C. and Roubens, M. 1994 *Fuzzy Preference Modelling and Multicriteria Decision Support*, Kluwer Dordrecht.
- [11] Hooshmandasl, M.R., Karimi, A., Almbardar, M. and Davvaz, B. 2013. Axiomatic systems for rough set-valued homomorphisms of associative rings, *International Journal of Approximate Reasoning* 54 (2), (2013), 297-306.
- [12] Ignjatović, J., Ćirić, M. and Bogdanović, S. 2009. Fuzzy homomorphisms of algebras, *Fuzzy Sets and Systems* 160, (2009), 2345-2365.
- [13] Jun, Y.B. and Lee, C.Y. 1981. Fuzzy  $\Gamma$ -rings, *Pusan Kyongnam Math. J.*, 84, (1981), 264-269.
- [14] Kazım, M.A. and Naseeruddin, M. 1972. On almost semigroups, *The Alig. Bull. Math.* 2, (1972),1-7.
- [15] Khan, M., and Khan, N. A. 2009. 2009arXiv0904.0077K
- [16] Khan, M., Smarandache, F. and Anis, S. 2015. *Theory of Abel Grassmann's Groupoids*, Educational Publisher, Columbus.
- [17] Kim, J.P. and Bae, D.R. 1997. Fuzzy congruences in groups, *Fuzzy Sets and Systems* 85, (1997), 115-120.
- [18] Klement, E.P., Mesiar R. and Pap, E. 2000. *Triangular Norms*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- [19] Kuroki, N. 1997. Rough ideals in semigroups, *Information Sciences* 100, (1997), 139-163.
- [20] Li, F. and Yin, Y. 2012. The  $v$ -lower and  $T$ -upper fuzzy rough approximation operators on a semigroup, *Information Sciences* 195, (2012), 241-255.
- [21] Li, F., Yin, Y. and Lu, L. 2007.  $(\mathcal{I}, \mathcal{F})$ -fuzzy rough approximation operators and  $\mathcal{F}L$ -fuzzy rough ideals on a ring, *Information Sciences* 177, (2007), 4711-4726.
- [22] Pawlak, Z. 1982. Rough sets, *Int. J. Comput. Information Sciences* 11, (1982), 341-356.
- [23] Radzikowska, A.M. and Kerre, E.E. 2002. A comparative study of rough sets, *Fuzzy Sets and Systems* 126, (2002), 137-155.
- [24] Sen, M. K. 1981 On  $\Gamma$ -semigroups. ss 1-8. Sen, M. K., ed. 1981. *Proceeding of International Symposium on Algebra and Its Applications*, Decker Publication, New York, 30s.
- [25] Shah, T. and Rehman, I. 2010. On  $\Gamma$ -ideals and  $\Gamma$ -bi-ideals in  $\Gamma$ -AG-groupoids, *International Journal of Algebra* 4 (2010), no.6,267-276.
- [26] Shah, T., Rehman, I. and Khan, A. 2014. Fuzzy  $\Gamma$ -ideals in  $\Gamma$ -AG-groupoids, *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics* 43(4), (2014),625-634.
- [27] Sen, M. K. and Saha, N. K. 1986. On  $\Gamma$ -semigroups I, *Bull. Cal. Math. Soc.* 78, (1986),180-186.
- [28] Wang, Z., Yu, Y. and Dai, F. 2001. On  $\mathcal{F}$ -congruence  $L$ -relations on groups and rings, *Fuzzy Sets and Systems* 119, (2001), 393-407.

- [29] Wu, W.-Z., Leung, Y. and Mi, J.-S. 2005. On characterizations of  $(\mathcal{I}, \mathcal{T})$ -fuzzy rough approximation operators, *Fuzzy Sets and Systems* 154, (2005), 76-102.
- [30] Wu, W.-Z., Leung, Y. and Shao, M.-W. 2013. Generalized fuzzy rough approximation operators determined by fuzzy implicators, *International Journal of Approximate Reasoning* 54, (2013), 1388-1409.
- [31] Wu, W.-Z., Mi, J.-S. and Zhang, W.-X. 2003. Generalized fuzzy rough sets, *Information Sciences* 151, (2003), 263-282.
- [32] Wu, W.-Z. and Zhang, W.-X. 2004. Constructive and axiomatic approaches of fuzzy approximation operators, *Information Sciences* 159, (2004), 233-254.
- [33] Xiao, Q. 2011 T-roughness in semigroups. ss 391-394. Xiao, Q., ed. 2011. *International Conference on Computer Science and Automation Engineering*, IEEE, 4s.
- [34] Xiao, Q. and Li, Q. 2012. Generalized Lower and Upper Approximations in Quantales, *Journal of Applied Mathematics* 2012, (2012) Article ID 648983, 11 pages, doi:10.1155/2012/648983.
- [35] Yamak, S., Kazancı, O. and Davvaz, B. 2011. Approximations in a module by using set-valued homomorphisms, *International Journal of Computer Mathematics* 88, (2011), 2901-2911.
- [36] Yamak, S., Kazancı, O. and Davvaz, B. 2010. Generalized lower and upper approximations in a ring, *Information Sciences* 180, (2010), 1759-1768.
- [37] Yao, Y.Y. 1998. Constructive and algebraic methods of the theory of rough sets, *Information Sciences* 109, (1998), 21-47.
- [38] Zadeh, L.A. 1965. Fuzzy Sets, *Inform. and Control* 8, (1965), 338-353.

## Effect of System Parameters on Plankton Dynamics: A Mathematical Modelling Approach

Yadigar SEKERCİ\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Amasya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, 05100, Amasya  
(ORCID:https://orcid.org/0000-0001-7545-1824)

(Alınış / Received: 20.07.2018, Kabul / Accepted: 25.06.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Keywords

Phytoplankton-zooplankton,  
Mathematical modelling,  
Pattern formation

**Abstract:** A phytoplankton-zooplankton model is proposed and analyzed as a sub-model of oxygen-plankton model. Mathematically, two coupled differential equations are considered. In this work, oxygen which is produced as a result of photosynthetic process by phytoplankton in ocean is assumed stable by keep oxygen concentration as a constant value. Basic properties of the phytoplankton-zooplankton population are detailed with analytical and numerical way under the effect of change in system parameters. In particular, effects of per-capita growth rate of zooplankton and intraspecific competition for phytoplankton on the systems' dynamical behavior are considered. To understand the system temporal structure nonspatial system is detailed. Then the spatial case is focussed with the assist of extensive numerical simulations. It is observed that the model system has rich patterns in both temporal and spatial case.

## Sistem Parametrelerinin Plankton Dinamiği Üzerine Etkisi: Matematiksel Modelleme Yaklaşımı

### Anahtar Kelimeler

Fitoplankton-zooplankton,  
Matematiksel modelleme,  
Yapı oluşumu

**Özet:** Fitoplankton-zooplankton modeli oksijen-plankton modelinin bir alt modeli olarak önerilmiş ve analiz edilmiştir. Matematiksel olarak, ikili diferensiyel denklem yapısı dikkate alınmıştır. Bu çalışmada, okyanuslardaki fitoplanktonlar tarafından fotosentez işleminin sonucu olarak üretilen oksijen oranı, kararlı olduğu varsayılarak oksijen konsantrasyonu sabit bir değer olarak seçilmiştir. Sistem parametrelerindeki değişim etkisi altındaki fitoplankton-zooplankton popülasyonunun temel özellikleri, analitik ve nümerik yöntemlerle detaylandırılmıştır. Özellikle, zooplanktonun büyüme hızı ve fitoplankton için tür içi rekabetin sistem davranışı üzerindeki etkileri ele alınmıştır. Sistemin zamana bağlı değişimini görmek için, mekâna bağlı olmayan sistem ele alınmıştır. Sonrasında ise mekânsal sistem, çok sayıdaki sayısal simülasyonlar yardımıyla çalışılmıştır. Mevcut model sisteminin hem zamana hem de mekâna bağlı olduğu durumda zengin dinamiğe sahip olduğu görülmüştür.

### 1. Introduction

Mathematical modelling is based on combination of mathematics with other disciplines such as computer science, biology, physics etc. It plays an important role on exploring and understanding the underlying structure of ecological problems. For instance in biology, it provides a sensible approach when laboratory experiments are expensive or not applicable [1]. In many cases, experimental works on plankton populations usually are impossible due to its' cost and duration. Therefore, with assist of the experimental studies, mathematical modelling becomes an important way to investigate plankton dynamics. Various aspect of plankton species has a considerable place in literature. Phytoplankton and zooplankton interaction as a prey-predator system takes its place in many works [1-5].

Determination of the spatial distribution and the abundance of the organism is one of the important question in ecology [6]. Competition in species is one of the crucial factor which affects the distribution and abundance [7]. For this reason, underlying mechanism of competition is an attracting phenomenon in marine sciences. Especially, competition in plankton species is very common behavior and it can be stem from some reasons such as same resources, space etc [8, 9]. Sometimes competition can be very severe [10] and can be even results in extinction. Therefore, in this work the losses term of phytoplankton (i.e. intraspecific competition) is one of the question which need to be detailed.

Phytoplankton productivity is investigated by several researches and some fundamental works of them based



on [11, 12]. Models on this productivity issue are presented by [13]. The model that we investigated in previous works focus on the phytoplankton productivity due to photosynthetic activity by taking into account zooplankton interaction as a prey-predator system [14, 15]. But here oxygen concentration effects on phytoplankton and zooplankton interaction is fixed to see the interaction between phytoplankton-zooplankton due to only stem from prey-predator system. So the only interaction in this system exists between zooplankton and it's prey as phytoplankton.

In this work, it is shown how intraspecific competition in phytoplankton species and the changes in maximal growth rate of zooplankton effect the dynamical behavior of the system in both temporal and spatiotemporal case. Intraspecific competition rate and the coefficient for maximum growth rate of zooplankton are determined as parameters in the given model system and these values are totally hypothetical. Note that it was not aimed here to calculate precise value of intraspecific competition rate and growth rate of zooplankton. Instead, the aim is to show how dynamical structure change with the change in these system parameters.

In view of the above, structure of the paper is as follows. In Section 2, phytoplankton-zooplankton model proposed and analyzed. In Section 3, the properties of the system are detailed by extensive numerical simulations both in terms of temporal and spatial structure. In last Section (Sec. 4), findings and its importance are focussed.

## 2. Mathematical Model

In this section, temporal dynamics of prey (phytoplankton) and predator (zooplankton) system is taken into account. In the present work, conceptual oxygen-phytoplankton-zooplankton model (see [14, 15] for more details) is revisited with a sub-model system. Therefore, Phytoplankton-zooplankton sub-model has the following form:

$$\frac{du}{dt} = \frac{Bo}{o + o_1}u - \gamma u^2 - \sigma \frac{uv}{u + h}, \quad (1)$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\beta uv}{u + h} - \mu v. \quad (2)$$

Due to their biological meaning, all parameters are non-negative where  $o$  is the concentration of oxygen which is supplied at a constant rate at time  $t$ ,  $u$  and  $v$  are the densities of phytoplankton and zooplankton, respectively. The term  $B$  is the maximum phytoplankton density per capita growth rate and  $o_1$  is the half saturation-constant, due to limited resources, competition play an important role on shaping population size and structure. Competition is two fold; first one is competition between same species individual i.e. intraspecific competition and the second one is competition between different species, i.e. interspecific competition [16, 17]. As in Eq. (5) for the phytoplankton growth, the logistic growth equation is taken into account and intra specific competition is outlined. So,  $\gamma$  is density-dependent decrease in phytoplankton growth and can be assumed as intraspecific competition or self shading,  $h$  is the half saturation-abundance,  $\beta$  is the maximum predation

rate for zooplankton on phytoplankton and the parameter  $\mu$  is the natural mortality rate of zooplankton. Considerable part of this work will use numerical simulations, dimensionless variables and system parameters should be introduced. It is considered

$$t' = t\sigma, \quad u' = \frac{u}{\sigma}, \quad v' = \frac{v}{\sigma} \quad (3)$$

and the dimensionless parameters as

$$\tilde{B} = \frac{B}{\sigma}, \quad \tilde{\gamma} = \frac{\gamma}{\sigma}, \quad \tilde{\beta} = \frac{\beta}{\sigma}, \quad \tilde{\mu} = \frac{\mu}{\sigma} \quad (4)$$

then Eqs. (5-6) take the following form

$$\frac{du}{dt} = \frac{Bo}{o + o_1}u - \gamma u^2 - \frac{uv}{u + h}, \quad (5)$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\beta uv}{u + h} - \mu v. \quad (6)$$

where primes and tildes are neglected for the notations simplicity, hence all system parameters are in their dimensionless form.

First, the local dynamics of the system (5-6) is considered. It is obtained from linear stability analysis of the system:

$$\frac{Bo}{o + o_1}u - \gamma u^2 - \frac{uv}{u + h} = 0, \quad \frac{\beta uv}{u + h} - \mu v = 0. \quad (7)$$

System (5-6) has three stationary state which are the solutions of system (7): extinction state  $(0, 0)$ , extinction of zooplankton state  $(u, 0)$ , and coexistence state  $(u, v)$ .

- The extinction (trivial) state is always exist.
- Zooplankton extinction steady state is the solutions of the system (7):

$$\tilde{u} = \frac{Bo}{\gamma(o + o_1)}, \quad \tilde{v} = 0. \quad (8)$$

There is no restriction for the existence of zooplankton extinction state.

- The coexistence steady states of the systems are the solutions of the system (7):

$$u_* = \frac{\mu h}{\beta - \mu}, \quad v_* = (u_* + h) \left( \frac{Bo}{o + o_1} - \gamma u_* \right). \quad (9)$$

It is readily seen that for all nonnegative values of system parameters  $B$ ,  $\gamma$ ,  $o_1$ ,  $h$ ,  $\beta$ ,  $\mu$  and biologically meaningful region for  $u > 0$  and  $v > 0$ , the following conditions should be satisfied.

$$\beta \neq \mu \quad \beta > \mu, \quad \text{and} \quad \frac{Bo}{o + o_1} > \gamma u. \quad (10)$$

Stationary point type depends on the eigenvalues that are the solutions of the following equation:

$$\lambda^2 - \lambda trA + detA = 0 \quad (11)$$

where  $A$  is the linearised system matrix, which is as follow;

$$A = \begin{pmatrix} \frac{Bo}{o+o_1} - 2\gamma u - \frac{vh}{(u+h)^2} & -\frac{u}{u+h} \\ \frac{\beta vh}{(u+h)^2} & \frac{\beta u}{u+h} - \mu \end{pmatrix}$$

For extinction state stability, Matrix  $A$  takes the following form:

$$\det(A_{(0,0)} - \lambda I) = \begin{vmatrix} \frac{Bo}{o+o_1} - \lambda & 0 \\ 0 & -\mu - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

the characteristic equation is

$$\left( \frac{Bo}{o+o_1} - \lambda \right) (-\mu - \lambda) = 0 \quad (12)$$

from Eq. (12)  $\lambda_1 = -\mu$ ,  $\lambda_2 = \frac{Bo}{o+o_1}$ . Therefore the extinction state is always saddle, regardless what the parameter values are.

For zooplankton extinction state stability, Matrix  $A$  takes the following form:

$$\det(A_{(\bar{u},0)} - \lambda I) = \begin{vmatrix} \frac{Bo}{o+o_1} - 2\gamma u - \lambda & -\frac{u}{u+h} \\ 0 & \frac{\beta u}{u+h} - \mu - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

then the characteristic equation is

$$\left( \frac{Bo}{o+o_1} - 2\gamma u - \lambda \right) \left( \frac{\beta u}{u+h} - \mu - \lambda \right) = 0 \quad (13)$$

from Eq. (13)  $\lambda_1 = \frac{Bo}{o+o_1} - 2\gamma u$ ,  $\lambda_2 = \frac{\beta u}{u+h} - \mu$ .

Therefore zooplankton extinction state can be of any type i.e. depending on system parameters.

For coexistence state stability, Matrix  $A$  takes the following form:

$$\det(A_{(u_*,v_*)} - \lambda I) = \begin{vmatrix} \frac{Bo}{o+o_1} - 2\gamma u_* - \frac{v_*h}{(u_*+h)^2} - \lambda & -\frac{u_*}{u_*+h} \\ \frac{\beta v_*h}{(u_*+h)^2} & \frac{\beta u_*}{u_*+h} - \mu - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

then the characteristic equation is

$$\left( \frac{Bo}{o+o_1} - 2\gamma u_* - \frac{v_*h}{(u_*+h)^2} - \lambda \right) \left( \frac{\beta u_*}{u_*+h} - \mu - \lambda \right) + \frac{u_*}{u_*+h} \left( \frac{\beta v_*h}{(u_*+h)^2} \right) = 0 \quad (14)$$

where  $u_*$ ,  $v_*$  is defined as in Eq. (9). The calculation of eigenvalues Eq. (14) is rather bulky. So it is not detailed here for the sake of brevity. But, to understand the underlying reason of controlling parameters choice some mathematical interpretations are needed.

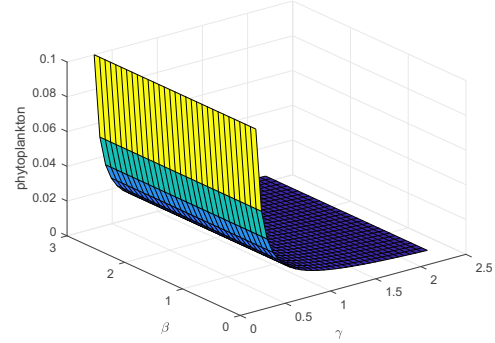
Let

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{Bo}{o+o_1} - 2\gamma u_* - \frac{v_*h}{(u_*+h)^2}, \\ \kappa &= \frac{\beta u_*}{u_*+h} - \mu, \\ \eta &= \frac{u_*}{u_*+h} \left( \frac{\beta v_*h}{(u_*+h)^2} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

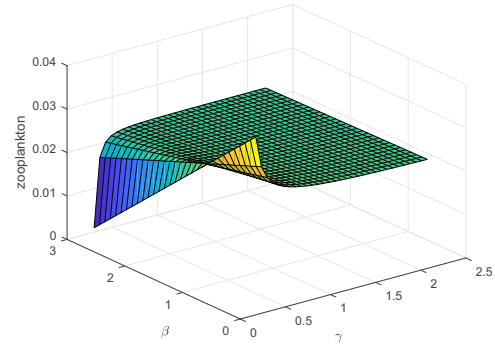
Then the eigenvalues of the system (14) are the solutions of the following equation:

$$\lambda^2 - (\xi + \kappa)\lambda + (\xi\kappa + \eta) = 0 \quad (16)$$

The stability of the system is readily depend on the choice of system parameters. For this reason, the choice of systems' controlling parameters is actually based on the mathematical approach rather than its biological meaning. Hence, stability of this equilibrium is detailed with extensive numerical simulations.



(a)



(b)

**Figure 1.** Steady states of phytoplankton and zooplankton vs  $\beta$ ,  $\gamma$  for given ranges ( $0.2 < \beta < 3$ ), ( $0.3 < \gamma < 3$ ) and the initials are  $u_0 = 0.0167$ ,  $v_0 = 0.0123$ . Other system parameters are given in the text.

To show system dynamical behavior on both spatial and nonspatial case, system parameters range should be defined under some conditions Eq. (10). Figures (1a-b) show the system steady states under the controlling parameters  $\beta$  and  $\gamma$  and keep all other parameters constant to see where phytoplankton and zooplankton have positive steady state to correspond biologically meaningful area. For chosen hypothetical values both system components satisfy positive existence state. Hence for the following numerical simulations the system parameters can be chosen from this range as it is shown in Figure (1).

### 3. Numerical Simulations

#### 3.1. Temporal Distribution

In this section, nonspatial system for phytoplankton-zooplankton system is performed. In all following nu-

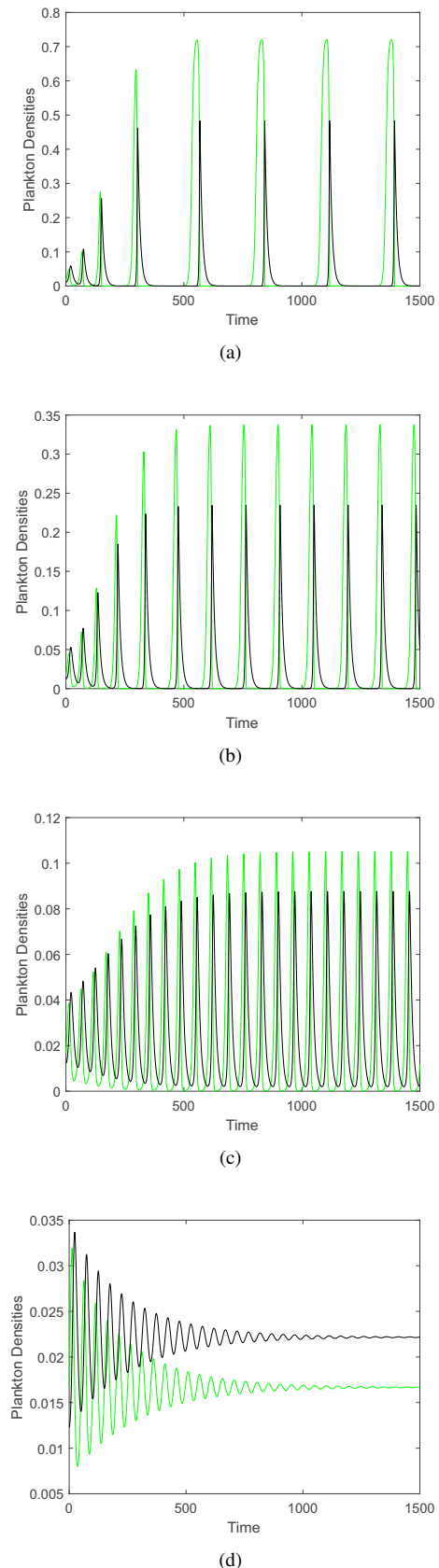
merical simulations, system parameters are fixed at some hypothetical values as  $B = 1.8$ ,  $\mu = 0.1$ ,  $h = 0.1$ ,  $o_1 = 0.7$  and  $t(\text{time}) = 1500$  and  $\beta$  and  $\gamma$  take their values from corresponding steady state figure (i.e. Fig. (1)). Note that, system parameters are selected to be compatible with the improved version of this sub-model system due to existence of oxygen in [15]. In this work our particular interest is to reveal the dynamical structure of oxygen sub-model by taking into account only phytoplankton as a main producer and zooplankton as its main consumer. The well-being of phytoplankton mainly depend on the predation rate and intraspecific competition which is detailed in model construction part. So, here, these two parameters are focussed to show systems' dynamical behavior.

Figure (2) shows the phytoplankton and zooplankton densities versus time obtained for  $\beta = 0.7$  and different values of  $\gamma$ . For  $\gamma = 0.31$  (Fig. 2a), the system develops periodic oscillations. This periodic oscillation becomes intense for the values of  $\gamma = 0.6$  and  $\gamma = 1.2$  (Fig. 2b) and (Fig. 2c), respectively. Further increase in  $\gamma$  for  $\gamma = 2.1$  (Fig. 2d), after a sequence of damping oscillations phytoplankton and zooplankton densities converge to the steady state values. For this value of  $\gamma$ , coexistence state is stable focus. Figure (3) shows the phase plane of local population for corresponding figure (Figs. 2b-d). Here blue star shows the initial point of system tarjectory while red star show the end point of it. Figure (4) shows densities of phytoplankton and zooplankton versus time obtained for  $\gamma = 1.3$  and different values of  $\beta$ . For  $\beta = 0.3$  (Fig. 4a), densities of phytoplankton and zooplankton converge to the steady state values after some damping oscillations. But for an increase in value  $\beta$  ( $\beta = 0.37$ , Fig. 4b), the sequence of damping oscillations becomes more intense. For  $\beta = 0.44$  (Fig. 4c), the system dynamics has periodical densities and it follows the stable limit cycle. Hopf bifurcation occur when  $\beta$  changes from 0.3 to 0.66.

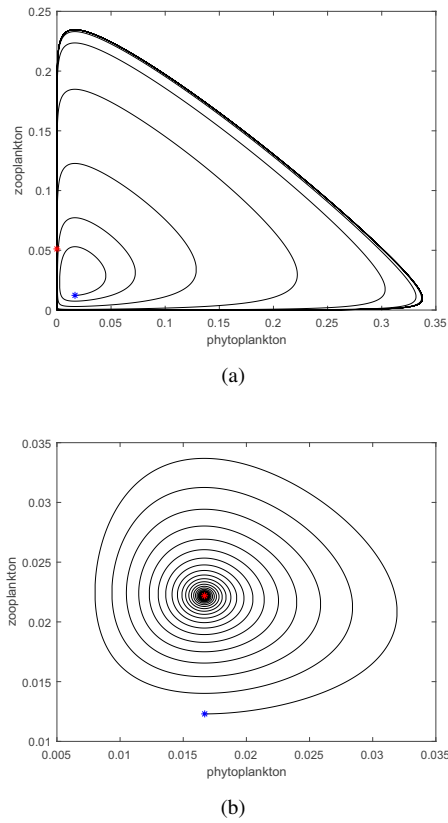
The system exhibits, as a response to changes in  $\beta$  and  $\gamma$ , a succession of oscillations observed with different scale. Under the light of extensive numerical simulations performed on this model, the question should be here whether the model system satisfied the idea which is proposed by Rosenweig as 'paradox of enrichment' [18]. But in Rosenweig system, the deviation of steady state to limit cycle is a result of the change in carrying capacity in temporal scale. According to his work, further increase in carrying capacity is results in system extinction [18]. It should be noted here, the term 'paradox' is also used by several researchers to show the destabilization of ecosystem [19, 20]. But in our case, the limit cycles in different scales emerges as a result of increasing intraspecific competition or maximum predation rate. Further increase both in predation rate or competition rate results in extinction in our model system (this figures are not given here for the sake of brevity), but to reveal the destabilisation of our system is not in scope of this paper for now.

### 3.2. Spatial Distribution

Above numerical analysis was done for nonspatial system i.e. all species densities are distributed uniformly over space. This type of 'well-mixed' system is used in the



**Figure 2.** Densities of phytoplankton (green) and zooplankton (black) versus time obtained for fixed value of  $\beta = 0.7$  for a)  $\gamma = 0.31$ , b)  $\gamma = 0.6$ , c)  $\gamma = 1.2$ , d)  $\gamma = 2.1$  and the initials are  $u_0 = 0.0167$ ,  $v_0 = 0.0123$ . Other system parameters are given in the text.



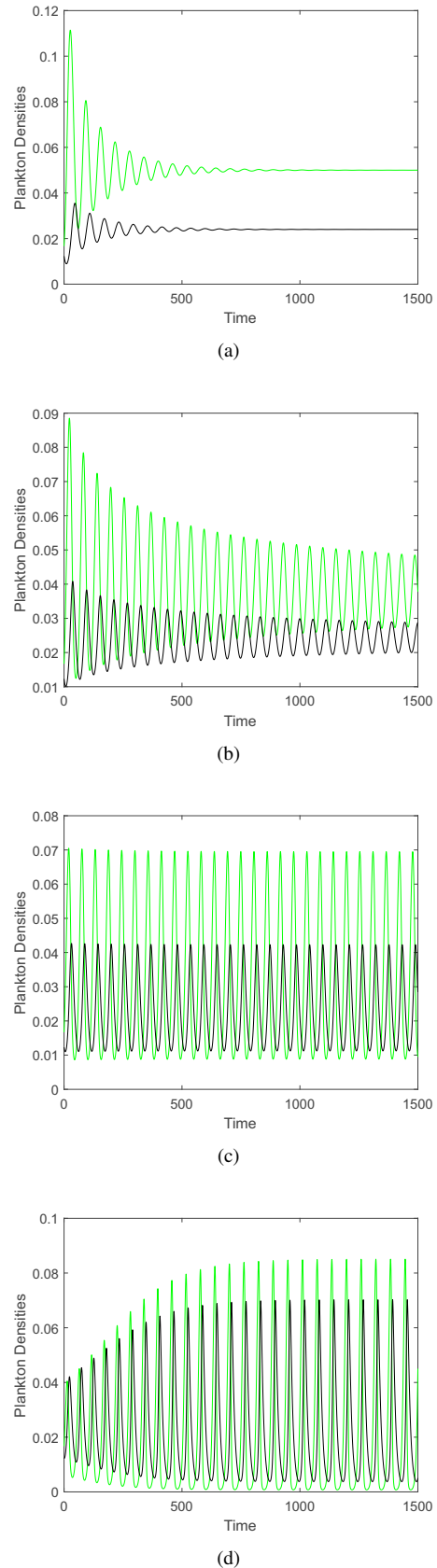
**Figure 3.** System trajectories for phytoplankton and zooplankton with blue star for initial point and red star for end point a)  $\gamma = 0.6$ , b)  $\gamma = 2.1$  and the initials are  $u_0 = 0.0167$ ,  $v_0 = 0.0123$ . Other system parameters are given in the text.

literature [21, 22]. But, as in observed in field researches, plankton system has ‘patchy’ distribution observed by [23]. In this section, phytoplankton-zooplankton system is considered in space by using “turbulent diffusion” approach defined as standard diffusion terms where the spatial mixing and the corresponding fluxes of matter are attributed to turbulence [24]. Actually, determining the diffusion coefficient,  $D$ , is quite a complicated issue. To consider transport of oxygen in sea water, combined action of molecular and turbulent diffusion should be taken into account. However, turbulent diffusion is much larger than its molecular value and for the spatial scale of phytoplankton dynamics (known to range from  $10^{-1}$  to  $10^5$  m) molecular diffusion is estimated to be several orders less magnitude than turbulent diffusion. Since, the model system (5-6) is a sub-model of improved oxygen-plankton system, the diffusion coefficient is assumed accordingly as in [14, 15]. For this reason, extended version of the system (5-6) is needed in terms of space which is described by following diffusion-reaction system:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{Bo}{o + o_1} u - \gamma u^2 - \frac{uv}{u+h}, \quad (17)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\beta uv}{u+h} - \mu v. \quad (18)$$

$u = u(x,t)$  and  $v = v(x,t)$  are the densities of phytoplank-



**Figure 4.** Densities of phytoplankton (green) and zooplankton (black) versus time obtained for fixed value of  $\gamma = 1.3$  for a)  $\beta = 0.3$ , b)  $\beta = 0.37$ , c)  $\beta = 0.44$ , d)  $\beta = 0.66$  and the initials are  $u_0 = 0.0167$ ,  $v_0 = 0.0123$ . Other system parameters are given in the text.

ton and zooplankton at time  $t$  and position  $x$ .  $D_1 = D_2 = D_T$  is the turbulent diffusion [25, 26]. For more details on assumption of turbulent diffusion as a coefficient for phytoplankton-zooplankton system see [1, 14]. Additionally, it should be mentioned here that, to consider appropriate scaling for the spatial coordinates as  $x \rightarrow x' = x\sqrt{1/D_T}$ , hence  $D_T$  is reduced from the system. Therefore, choosing  $D_1 = D_2 = D_T = 1$  for dimensionless setting is in an agreement to reveal the spatial structure of the system (17-18). Also, as in its nonspatial system other system parameters are fixed ( $B = 1.8, \mu = 0.1, h = 0.1, o_1 = 0.7$ ) to focus on the effect of controlling parameters  $\beta$  and  $\gamma$ .

The spatial system is considered in a finite domain  $0 < x < L$  where the length of domain is defined by  $L$ . Neumann boundary conditions (zero-flux) is considered at the domain boundaries.

In this work, zooplankton distribution is considered as patch in space with uniformly distributed phytoplankton distribution [1]:

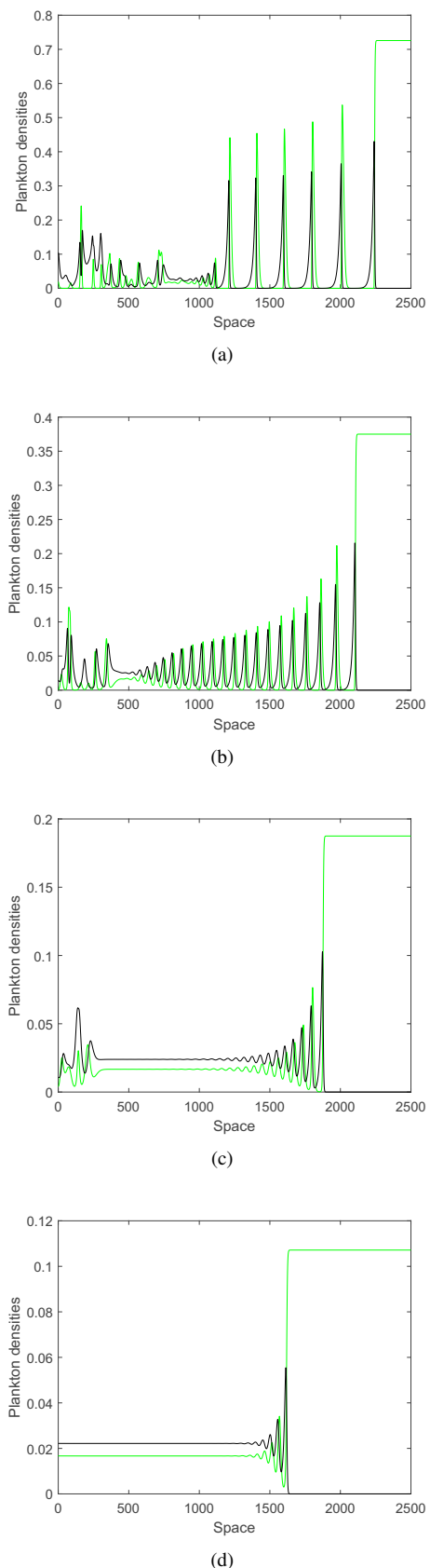
$$\begin{aligned} u(x, 0) &= u_0, \\ v(x, 0) &= v_0, \quad \text{for } |x_i| < \varepsilon, \quad \text{else } v(x, 0) = 0 \end{aligned} \tag{19}$$

where  $u_0$  and  $v_0$  are the initial densities and  $\varepsilon$  ( $\varepsilon = 100$ ) is the patch diameter. System (17-18) is solved numerically by finite difference method with the mesh steps are  $\Delta t = 0.01$  and  $\Delta x = 0.5$ . It should be emphasized that the mesh steps are sufficiently small to get rid of any numerical artifacts.

Figure (5) shows the population spatial distribution over time obtained for the same parameter values as in Fig. (2). For Fig. (5a), different sort of oscillations arise at the wake of travelling front, and the oscillations are produced by irregular pattern. After the travelling wave leave the domain for larger time limit the domain is invaded by irregular population distribution. For an increase in  $\gamma$  ( $\gamma = 0.6$ , Fig. 2b), regular spatial distribution band is eventually displaced by the irregular spatiotemporal distribution for both phytoplankton and zooplankton. For  $\gamma = 1.2$  Fig. 2c, the plateau is followed by the onset of irregular distributions in the wake of the travelling population wave behind the strongly oscillating front. For a further increase in  $\gamma$  ( $\gamma = 2.1$ , Fig. 2d), the front propagates to the right, so in the large time limit, phytoplankton and zooplankton densities converge to the spatially uniform system.

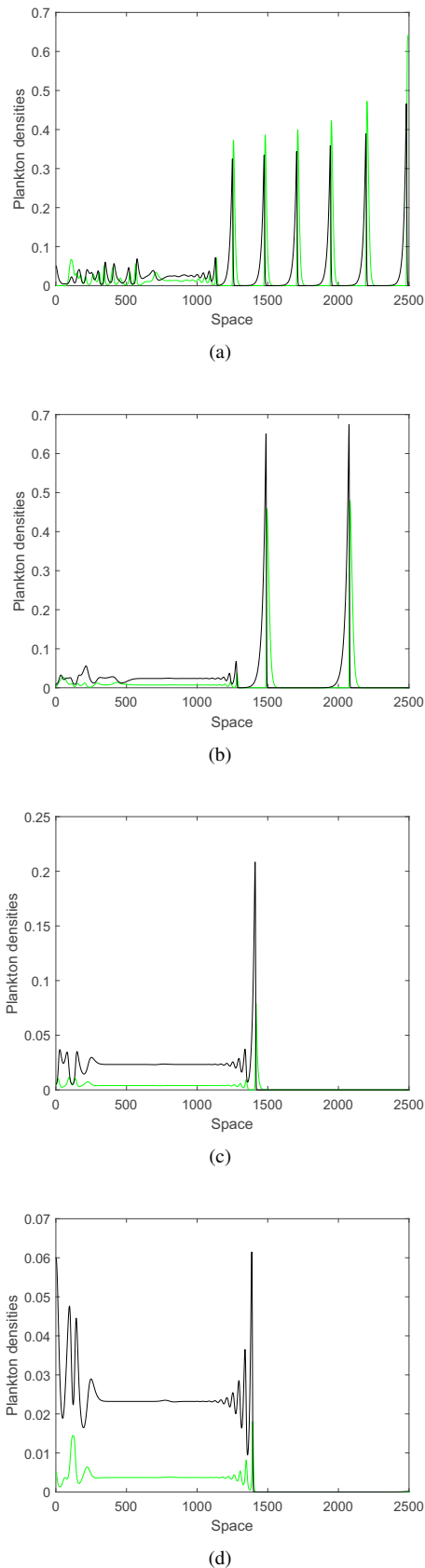
Figure (6) shows the population spatial distribution over time obtained for different values of  $\beta$ . For an increase in  $\beta$ , coexistence state connects extinction state Figs. (2c-d). For Figs. (2c-d), phytoplankton and zooplankton densities form a narrow peak at the position of extinction and these peak values show the maximum densities for both species.

The behavior of the system under the effects of the changes in intraspecific competition and the changes in max predation rate reveal that the system has rich spatial and nonspatial structure.



**Figure 5.** Distributions of phytoplankton (green) and zooplankton (black) over space at  $t = 1500$  obtained for fixed value of  $\beta = 0.7$  and for a)  $\gamma = 0.31$ , b)  $\gamma = 0.6$ , c)  $\gamma = 1.2$ , d)  $\gamma = 2.1$ . System initials and other parameters of the system are given in the text.





**Figure 6.** Distributions of phytoplankton (green) and zooplankton (black) over space at  $t = 1500$  obtained for fixed value of  $\gamma = 0.35$  and for a)  $\beta = 0.85$ , b)  $\beta = 1.5$ , c)  $\beta = 2.6$ , d)  $\beta = 2.8$ . System initials and other parameters of the system are given in the text.

#### 4. Concluding Remarks

The importance of plankton dynamics in marine ecosystems have been searched for several decades. Main reason of this significant interest from researchers arises due to plankton role on constituting the base of ocean food chain [27]. A considerable progress on these researches have been focus on the understanding of the mechanisms which is relevant for plankton species. Additionally, oxygen production due to phytoplankton photosynthesis is an important phenomenon. But, there are only few studies concerned with the dynamics of the oxygen-plankton system. So, in this study by assuming oxygen variable as a constant, the dynamical behaviour of phytoplankton-zooplankton system is detailed under the effect of system other parameters. Distribution of phytoplankton and zooplankton may be driven by system parameters here these are chosen as intraspecific competition of phytoplankton and maximal growth rate of zooplankton. The mathematical model consists of two differential equations. Nonspatial version of the model is considered initially with the assumption of well-mixed spatially uniform distribution of the species. The properties of the system is revealed by analytical and numerical way. It is shown that the existence of coexistence state need some conditions which is detailed in Section 2.

Then spatially extended version of the model is considered by taking into account turbulent diffusion to explain the movement of plankton species. Note that, in order the keep in line with the use of dimensionless variables, see the beginning part of Section 2,  $x$  is changed to dimensionless coordinate as  $x' = x\sqrt{1/D_T}$ . It means, for the dimensionless system choosing turbulent diffusion  $D_T = 1$  is not a particular choice of turbulent diffusion, but it is just a technical consequence of the change in variables. In this case the model is described by two reaction-diffusion type partial differential equations. Again in the same manner as in nonspatial case, the system has rich dynamical structure including travelling wave, population oscillation.

In this paper, it is shown that phytoplankton as prey and zooplankton as its main predator, that a nonspatial and spatial system has rich dynamical structure under the influence of the changes in system parameters. Remarkably, similar patterns - i.e. population oscillations in the wake, travelling wave - are observed in oxygen-plankton model system [28] and prey-predator system [1].

By means of numerical simulations, system parameters effect on species distribution is revealed. The revealed structure shows how the system affects the formation of dynamical structure. Note that, the results are restricted to in one-dimension, but it can be enhanced to its two-dimensions and in this case, the horizontal distribution can be seen clearly.

In conclusion, the most interesting part of the system is observed when the zooplankton maximum growth rate increase (Fig. 6), the peaks leave the domain by one by and these peaks are produced by irregular pattern. But the irregular structure is not invaded the whole domain when all the peaks are gone (see the similar succession in [28], but for the invasion is successful). These irregular structure

produce oscillating population where the species has their peaks at the wake of extinction point.

### Acknowledgements

This research has been supported by Amasya University Scientific Research Projects Coordination Unit. Project Number: FBM-BAP 17-0258.

### References

- [1] Malchow, H., Petrovskii, S. V., & Venturino, E. (2007). Spatiotemporal patterns in ecology and epidemiology: theory, models, and simulation. Chapman and Hall/CRC.
- [2] Bengfort, M., Feudel, U., Hilker, F. M., & Malchow, H. (2014). Plankton blooms and patchiness generated by heterogeneous physical environments. *Ecological complexity*, 20, 185-194.
- [3] Lewis, N. D., Breckels, M. N., Archer, S. D., Morozov, A., Pitchford, J. W., Steinke, M., & Codling, E. A. (2012). Grazing-induced production of DMS can stabilize food-web dynamics and promote the formation of phytoplankton blooms in a multitrophic plankton model. *Biogeochemistry*, 110(1-3), 303-313.
- [4] Malchow, H., Petrovskii, S. V., & Hilker, F. M. (2003). Models of spatiotemporal pattern formation in plankton dynamics. *Nova Acta Leopoldina NF*, 88(332), 325-340.
- [5] Petrovskii, S., Kawasaki, K., Takasu, F., & Shigesada, N. (2001). Diffusive waves, dynamical stabilization and spatiotemporal chaos in a community of three competitive species. *Japan Journal of Industrial and Applied Mathematics*, 18(2), 459.
- [6] Brown, J. H. (1984). On the relationship between abundance and distribution of species. *The american naturalist*, 124(2), 255-279.
- [7] Tilman, D. (1982). Resource competition and community structure (No. 17). Princeton university press.
- [8] Hutchinson, G. E. (1961). The paradox of the plankton. *The American Naturalist*, 95(882), 137-145.
- [9] Ogawa, Y. (1988). Net increase rates and dynamics of phytoplankton populations under hypereutrophic and eutrophic conditions. *Japanese Journal of Limnology (Rikusuigaku Zasshi)*, 49(4), 261-268.
- [10] Tubay, J. M., et al. (2013). The paradox of enrichment in phytoplankton by induced competitive interactions. *Scientific reports*, 3, 2835.
- [11] Odum, H. T. (1956). Primary production in flowing waters I. *Limnology and oceanography*, 1(2), 102-117.
- [12] Riley, G. A. (1946). Factors controlling phytoplankton population on George's Bank. *J. Mar. Res.*, 6, 54-73.
- [13] Behrenfeld, M. J., & Falkowski, P. G. (1997). A consumer's guide to phytoplankton primary productivity models. *Limnology and Oceanography*, 42(7), 1479-1491.
- [14] Sekerci, Y. & Petrovskii, S. (2015a). Mathematical modelling of spatiotemporal dynamics of oxygen in a plankton system. *Mathematical Modelling of Natural Phenomena*, 10(2):96-114.
- [15] Sekerci, Y. and Petrovskii, S. (2015b). Mathematical modelling of plankton-oxygen dynamics under the climate change. *Bulletin of Mathematical Biology*, 77(12):2325-2353.
- [16] Gilad, O. (2008). Competition and competition models, *Encyclopedia of Ecology*, 707-712.
- [17] Thorp, J. H., & Rogers, D. C. (2014). Thorp and covich's freshwater invertebrates: ecology and general biology (Vol. 1). Elsevier.
- [18] Rosenzweig, M. L. (1971). Paradox of enrichment: destabilization of exploitation ecosystems in ecological time. *Science*, 171(3969), 385-387.
- [19] Roy, S., & Chattopadhyay, J. (2007). The stability of ecosystems: a brief overview of the paradox of enrichment. *Journal of biosciences*, 32(2), 421-428.
- [20] Fussmann, G. F., Ellner, S. P., Shertzer, K. W., & Hairston Jr, N. G. (2000). Crossing the Hopf bifurcation in a live predator-prey system. *Science*, 290(5495), 1358-1360.
- [21] Huisman, J., & Weissing, F. J. (1995). Competition for nutrients and light in a mixed water column: a theoretical analysis. *The American Naturalist*, 146(4), 536-564.
- [22] Fasham, M. J. R., Ducklow, H. W., & McKelvie, S. M. (1990). A nitrogen-based model of plankton dynamics in the oceanic mixed layer. *Journal of Marine Research*, 48(3), 591-639.
- [23] Fasham, M. (1978). The statistical and mathematical analysis of plankton patchiness. *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.*, 16, 43-79.
- [24] Monin, A. S., & Yaglom, A. M. (1971). *Statistical Fluid Mechanics*, Vol. 1. MIT Press, Cambridge, MA, 1975, 11.
- [25] Okubo, A. *Diffusion and ecological problems: mathematical models*. Springer-Verlag, Berlin, 1980.
- [26] Monin, A. S., Lumley, J. L., & Iaglom, A. M. (1971). *Statistical fluid mechanics: mechanics of turbulence*. Vol. 1. MIT press.
- [27] Moss, B. R. (2009). *Ecology of fresh waters: man and medium, past to future*. John Wiley & Sons.
- [28] Petrovskii, S., Sekerci, Y., & Venturino, E. (2017). Regime shifts and ecological catastrophes in a model of plankton-oxygen dynamics under the climate change. *Journal of theoretical biology*, 424, 91-109.

## En Hafif Kafes Yapı Tasarımı için Bakteri Yiyecek Arama Optimizasyon Algoritmasının Parametre Analizi

Burak KAYMAK \*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 43100, Kütahya, Türkiye  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1318-0456>)

(Alınış / Received: 03.04.2019, Kabul / Accepted: 03.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Bakteri yiyecek arama optimizasyonu, Parametre analizi, Optimum tasarım, Kafes yapı

**Özet:** Topolojisi belirli kafes yapıların en hafif tasarımının elde edilmesi problemi kesit alanlarının belirlenmesine yönelik bir optimizasyon problemidir. Optimizasyon probleminin çözümünde sürü tabanlı yöntemlerden olan bakteri yiyecek arama optimizasyon algoritması tercih edilmiştir. Bu algoritmanın en hafif kafes yapı tasarımı problemlerinin çözümünde başarı ile kullanması için seçilmesi gereken parametrelerin neler olması gerektiği üzerine çalışılmıştır. Algoritmanın parametreleri ikili gruplar halinde değiştirilerek sonuca etkileri araştırılmıştır. Ek olarak algoritmadan alınacak sonuca büyük oranda etki eden adım uzunluğu parametresinin seçiminde baştan sona sabit bir değer kullanılması yerine üreme sayılarına bağlı olarak değiştirilmesi önerilmektedir. Elde edilen bulgular sonunda en hafif kafes tasarımı problemleri için uygun parametreler belirlenmiştir. Sürü tabanlı optimizasyon yöntemleri rastgele noktalardan başladıklarından her çalıştırma sonunda elde edilen sonuçlar da farklılık göstermektedir. Elde edilecek sonuçların birbirine olan yakınlığı algoritmanın kararlılığının bir göstergesidir. Çalışma sonunda ortaya çıkan parametreler kullanılarak üç örnek problem üzerinde yapılan analiz sonuçlarının varyasyon katsayılarının %0.7'nin altında olduğu görülmüştür. Bu çalışmada elde edilen bakteri yiyecek arama optimizasyon algoritması parametrelerinin en hafif kafes yapı tasarımı problemlerinde kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

## Parameter Analysis of Bacterial Foraging Optimization Algorithm for Least Weight Design of Truss Structures

### Keywords

Bacterial foraging optimization, Parameter analysis, Optimum design, Truss structure

**Abstract:** The problem of obtaining the least weight design of truss structures with a fixed topology is an optimization where the cross-sectional areas are determined. In order to solve the optimization problem, bacterial foraging optimization algorithm which is one of the swarm-based methods is chosen. In this work it is studied that which parameters should be chosen for successful application of the algorithm in the solution of the least weight design of truss structures. The parameters of the algorithm are collected in dual groups and their effects are investigated. Additionally, it is recommended to change the step length parameter, which greatly influences the results depending on the reproduction numbers rather than using a constant value from the beginning to end. At the end, the appropriate parameters are determined for least weight truss design problems. Since swarm-based optimization methods start at random points, the results obtained at the end of each run differs. The proximity of the results to be obtained is an indicator of the stability of the algorithm. It is seen that the coefficient of variation of the analysis results using the parameters obtained at the end of the study was below 0.7%. The bacterial foraging optimization algorithm parameters obtained in this study show that these parameters can be used for least weight truss structure design.

### 1. Giriş

Kafes yapılar endüstriyel yapılardan uçak-uzay sanayine kadar birçok alanda sıklıkla kullanılan yapılardır. Son elli yılda bu yapıların tasarımını yapmak üzere optimizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Optimizasyon yöntemlerinin

ortaya çıktığı erken dönemlerde lineer programlama, kesme düzlemi gibi matematik metodlar kullanılmıştır. Ancak kafes optimizasyon problemleri nonlineer özellik gösterdiklerinden dolayı sonuçların elde edilmesi uzun zaman alabilmektedir. Son yirmi, özellikle on yılda ise



evrimsel veya sürü tabanlı sezgisel yöntemler problemin lineer veya nonlineer olma özelliklerinden çok da fazla etkilenmediklerinden dolayı oldukça popüler hale gelmişlerdir.

Kafes yapıların sezgisel yöntemlerle sürekli değişkenli optimizasyonu ilk olarak 1964'de Dorn ve diğerleri[1] tarafından ortaya atılmıştır. Rajeev ve Krishnamoorthy 1997 yılında kafes yapıların genetik algoritma(GA) ile optimum tasarımlarını gerçekleştirmişlerdir[2]. Dorigo ve Caro[3] karınca koloni optimizasyon algoritmasını(ACO) kesikli değişkenli problemlerin çözümünü elde etmek üzere 1999 yılında ortaya koymuşlardır. Yapay karınca optimizasyon algoritmasının kafes yapılar üzerindeki uygulaması Kaveh ve Talatahari[4] tarafından 2009 yılında yapılmıştır. Bir diğer sezgisel yöntem olan armony arama(HS) algoritması Geem ve diğ.[5] tarafından 2001 yılında kafes yapıların optimum tasarımını elde etmek üzere kullanılmıştır. Tabu arama(TS) algoritması Glover[6, 7] tarafından 1990 yılında önerilmiş ve Bannage ve Dhingra[8] bu sezgisel yöntemi kafes yapıların optimum topolojisini elde etmekte kullanmışlardır. Oldukça yaygın kullanım alanı bulunan parçacık sürü optimizasyonu(PSO) algoritması Kennedy ve Eberhart[9] tarafından 1995 yılında önerilerek sezgisel yöntemler arasında yerini almıştır. PSO algoritmasının kafes yapılarda uygulamasını Schutte ve Groenwold[10] gerçekleştirmişlerdir. Karaboğa ise 2005 yılında arıların davranışlarını model alan yapay arı optimizasyonu algoritmasını ortaya koymuştur[11]. Karaboğa'nın[11] 2005 yılında önerdiği yapay arı optimizasyonu yöntemi Sönmez 2011'de kafes yapıların optimum tasarımını elde etmek üzere kullanmıştır[12, 13]. Sürü tabanlı sezgisel optimizasyon yöntemlerinden bir diğeri olan bakteri yiyecek arama optimizasyonu(BFO) Kevin Passino tarafından 2002 yılında önerilmiştir[14].

Bakteri yiyecek arama optimizasyonu algoritması birçok araştırmacı tarafından çeşitli problemlerin optimum çözümlerini elde etmek amacıyla kullanılmıştır[15–19]. Bunların bir kısmı algoritmanın performansını artırmak amacı taşıyan iyileştirmeler olmuştur[20–22]. Bakteri yiyecek arama optimizasyonu algoritması kısıtları bulunmayan problemlerin optimumlarını bulmak üzere geliştirilmiş olup daha önce çeşitli araştırmacılar[12, 23–26] tarafından Deb'in[27] kuralı uygulanarak kısıtlı optimizasyon problemlerinin çözümü gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada da BFO üzerinde Deb'in kuralı uygulanarak kısıtlı optimizasyon problemlerinden olan topoloji belirli en hafif kafes yapı tasarımı problemi ele alınmıştır.

Parpinelli ve çalışma arkadaşları[28] BFO algoritması kullanılarak yapısal mühendislik problemlerinin optimum çözümlerini elde etmeyi amaçlayan bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bahsi geçen çalışmada bir kafes yapının en hafif tasarımını ele alan bir örnek problem yer almasına karşın BFO algoritmasının parametrelerinin seçimi konusunda nasıl karara varıldığı ile ilgili bilgi bulunmamaktadır. Oysa ki bu tür algoritmalarda kullanılan parametreler ulaşılan hedef noktanın ne oranda güvenilir ve tekrarlanabilir bir sonuç olduğuna etki etmektedir. Bu çalışmada kafes yapıların en hafif tasarımını elde etmek üzere BFO algoritması kullanılmış olup daha güvenilir, yaklaşım hızı daha az olan ve tekrarlanabilir sonuçların

elde edilmesine hizmet edecek parametrelerin seçimi için iki örnek problem üzerinde bir seri optimizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular değerlendirilerek kafes yapıların en hafif tasarımını güvenilir biçimde elde etmeyi sağlayacak parametreler belirlenmiş olup örnek kafes yapılar üzerinde elde edilen parametreler kullanılarak optimizasyon algoritması çalıştırılmış elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. BFO algoritmasının iki örnek kafes yapı üzerinde kullanılacak parametrelerin belirlenmesinin ardından üçüncü bir örnek problem üzerinde de test edilmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki bu çalışmada ortaya konulan parametreler kullanılarak gerçekleştirilen en hafif kafes yapı tasarımları için güvenilirlik, yaklaşım hızı ve tekrarlanabilirlik oldukça uygun seviyelerdedir. Ek olarak BFO algoritmasından elde edilecek sonucu önemli derecede etkileyen adım uzunluğu parametresiyle ilgili olarak çalışma kapsamında bir yaklaşım önerilmektedir. Önerilen yaklaşım ile daha az yapı analizi gerçekleştirilerek optimum sonuçların elde edilmesi mümkün olmaktadır.

Makale 6 bölümden oluşmakta olup 2. bölümde kafes yapı optimizasyonu problemi tanımlanmıştır. 3. bölümde bakteri yiyecek arama optimizasyonu algoritmasına ve algoritmanın yalancı koduna yer verilmiştir. BFO algoritmasının parametre sayısının fazla olması sebebiyle her seferde iki parametrenin sonuçlara etkisi incelenmiştir. Öncelikle adım uzunluğu ve yüzme sayılarının ardından önerilen değişken adım uzunluğu stratejisinin, takiben bakteri sayısı ve kemotaksis sayısının etkileri incelenmiştir. Ardından üreme ve ortadan kaldırma-yeniden dağılma sayılarının etkisi ve son olarak da sürü etkileşiminin etkisi ele alınmıştır. Bakteri yiyecek optimizasyonu algoritması kullanılarak gerçekleştirilen analizler neticesinde elde edilen bulgular bölüm 4'de yer almaktadır. Tartışma ve sonuç bölüm 5'de verilmektedir.

## 2. Kafes Tasarım Problemi

Ele alınan kafes tasarımı problemi topolojisi belirli olan kafes yapının düğüm noktalarında izin verilen deplasman limitleri ve çubuklarında oluşacak gerilmelerin kısıtlanması ile ortaya çıkan optimizasyon problemidir. Kafes yapının denge denklemleri Eş.(1)'de tarif edilmektedir. Burada  $B_{ij}$ , denge deklemleri katsayılarını,  $F_{jl}$ ,  $l$  yüklemesi altındaki kafes yapının  $j$  çubuğunda oluşan kuvveti,  $P_{il}$  ise  $l$  yüklemesi altında  $i$  serbestliği doğrultusundaki düğüm yükünü gösterir. Eş.(2)'de tümeşik olarak kafes yapının bünye ve uygunluk denklemleri verilmiştir. Burada  $L_j$ ,  $A_j$  ve  $E_j$  sırasıyla  $j$  çubuğunun uzunluğunu, kesit alanını, elastisite modülünü göstermektedir.  $x_{ji}$  ise  $l$  yüklemesi altında  $i$  serbestliğinde meydana gelen deplasmandır.  $B_{ji}$  uygunluk denklemi katsayılarıdır. Eş.(4), Eş.(5) ve Eş.(6) sırasıyla kafes optimizasyonu probleminin gerilme, deplasman ve kesit alanı kısıtlarıdır.  $\sigma_{jl}$ ,  $l$  yüklemesi altındaki kafes yapının  $j$  çubuğunda oluşan gerilmeyi,  $\sigma_{jl}^a$ , gerilme alt limitini,  $\sigma_{jl}^u$ , gerilme üst limitini göstermektedir.  $x_{ji}^a$ , deplasman alt limitini,  $x_{ji}^u$  ise deplasman üst limitini göstermektedir. Kesit alanları alttan  $A_j^a$  ve üstten  $A_j^u$  ile sınırlandırılmıştır. Kafes yapının serbestlik derecesi  $sd$ , çubuk sayısı  $m$  ve yüklenme sayısı  $k$  ile gösterilmiştir.

$$\sum_{j=1}^m B_{ij}F_{jl} = P_{il} \quad (1)$$

$$F_{jl} = \frac{A_j E_j}{L_j} \sum_{i=1}^{sd} B_{ji} x_{il} \quad (2)$$

$$F_{jl} = A_j \sigma_{jl} \quad (3)$$

$$\sigma_{jl}^a \leq \sigma_{jl} \leq \sigma_{jl}^u \quad (4)$$

$$x_{il}^a \leq x_{il} \leq x_{il}^u \quad (5)$$

$$A_j^a \leq A_j \leq A_j^u \quad (6)$$

$$i = 1, 2, \dots, sd, \quad j = 1, 2, \dots, m, \quad l = 1, 2, \dots, k$$

Eş.(2)'de deplasmanlar cinsinden tarif edilen çubuk kuvvetleri Eş.(1)'de yerine koyulursa kafes yapı denge denklemleri deplasmanlar cinsinden tarif edilmiş olur.

$$\underbrace{\left[ \sum_{j=1}^m B_{ij} \left( \frac{A_j E_j}{L_j} \right) \sum_{i=1}^{sd} B_{ji} \right]}_{\text{Kafes yapının rijitlik matrisi}} x_{il} = P_{il} \quad (7)$$

Ortaya çıkan lineer denklem takımının çözümü kafes yapının deplasmanlarını verir. Eş.(3) ve Eş.(2) düzenlenirse kafes yapının çubuklarında oluşan gerilmelerin deplasmanlar cinsinden tarifi aşağıdaki gibi elde edilebilir.

$$\sigma_{jl} = \frac{E_j}{L_j} \sum_{i=1}^{sd} B_{ji} x_{il} \quad (8)$$

Kafes optimizasyon probleminin amaç fonksiyonu Eş.(9)'daki gibi tarif edilmektedir. Burada  $\rho$  kullanılan malzemenin birim hacim ağırlığını göstermektedir. Eş.(9)'da çubukların kesit alanı( $A_j$ ) tasarım değişkeni olarak alınmıştır.

$$\text{Min } W = \sum_{j=1}^m A_j L_j \rho \quad (9)$$

Eş.(7)'nin çözümünden kafes yapının deplasmanları elde edilir. Deplasmanların Eş.(8)'de yerine koyulmasıyla da kafes yapının çubuklarında oluşacak gerilmeler elde edilmiş olur. Elde edilen deplasmanlar ve gerilmeler aşağıdaki gibi kafes optimizasyon probleminin normalize edilmiş kısıtları haline dönüştürülür.

$$\frac{\sigma_{jl}}{\sigma_{jl}^{\text{limit}}} - 1 \leq 0 \quad (10)$$

$$\frac{x_{il}}{x_{il}^{\text{limit}}} - 1 \leq 0 \quad (11)$$

Eş.(10) kafes optimizasyon probleminin normalize edilmiş gerilme kısıtı olup  $\sigma_{jl}^{\text{limit}}$ ,  $l$  yüklemesi altındaki kafes yapının  $j$  çubuğunda izin verilen gerilme limitini tarif eder. Eş.(11) kafes optimizasyon probleminin normalize edilmiş deplasman kısıtı olup  $x_{il}^{\text{limit}}$ ,  $l$  yüklemesi altındaki kafes yapının  $i$  serbestliğinde izin verilen deplasman miktarıdır. Eş.(10) ve Eş.(11) tasarım değişkenleri olan çubuk kesit alanlarına doğrusal olmayan şekilde bağlı olduğundan amaç fonksiyonu doğrusal ancak kısıtları doğrusal olmayan optimizasyon problemi olarak sınıflandırılmaktadır.

### 3. Bakteri Yiyecek Arama Optimizasyonu

Bakteri yiyecek arama algoritması bakterilerin yiyecek arama davranışı temel alınarak Passino[14] tarafından türetilmiştir. Bu algoritma diğer sürü tabanlı algoritmalar gibi eğimin analitik tanımına ihtiyaç duymaz. Bu nedenle doğrusal olmayan optimizasyon problemlerinde rahatlıkla kullanılabilir.

Bir bakterinin içinde bulunduğu ortam  $\theta$  ile tanımlı olmak üzere  $J(\theta)$  ortamın kalitesi ile ilgili bilgiyi verir. Eğer  $J(\theta) < 0$  ise besin açısından zengin olan bir ortam,  $J(\theta) = 0$  ise doğal ve  $J(\theta) > 0$  ise zararlı ortam olduğu anlaşılır[14]. Amaç yiyecek bakımından zengin ortama ulaşmaktır. BFO algoritmasının kemotaksis, üreme ve ortadan kaldırma-yeniden dağılma olmak üzere üç temel operasyonu bulunur.

Kemotaksis operasyonu; bakterinin ortam içindeki hareketlerini tarif eder. Bu hareketler yuvarlanma ve yüzme olmak üzere iki çeşittir. Yuvarlanma hareketi Eş.(12)'de belirtildiği gibi gerçekleşir.

$$\theta^{i+1}(j+1, k, l) = \theta^i(j, k, l) + C(i) \frac{\Delta(i)}{\sqrt{\Delta^T(i)\Delta(i)}} \quad (12)$$

Burada  $\theta^i$ ,  $i$ . Bakterinin  $j$ . kemotaksis adımında  $k$ . üreme, ve  $l$ . ortadan kaldırma-yeniden dağılma adımındaki konumunu belirtir.  $\theta^{i+1}$  ise aynı bakterinin kemotaksiste bir adım ilerlemesi durumundaki pozisyonudur.  $C(i)$ ,  $i$ . bakterinin adım uzunluğudur.  $\Delta(i)$  optimizasyon probleminin boyutu kadar elemanı bulunan ve  $[-1, 1]$  değerleri arasında rastgele reel sayılardan oluşan bir vektördür.

Eş.(12) kullanılarak herhangi bir bakteri için daha iyi bir ortama geçiş yapılabilmişse bu durumda aynı doğrultuda hareket edilmeye devam edilir. Bu olay yüzme olarak adlandırılmaktadır. Yüzme hareketinin sonlanmasına ya belirlenen yüzme uzunluğunun sonuna gelmesi ya da yeni pozisyonadaki yiyecek miktarının bir öncekinden daha az olması yani daha kötü bir ortama geçilmiş olmasına göre karar verilir.

Kemotaksis operasyonları sırasında her bir bakterinin sağlık durumu aşağıdaki gibi kayıt altına alınır.

$$J_{\text{health}}^i = \sum_{j=1}^{Nc+1} J(i, j, k, l) \quad (13)$$

Eş.(13)'de elde edilen değer  $i$ . Bakterinin kemotaksis operasyonu sonundaki sağlık durumunu gösterir. Minimizasyon problemleri için düşük değer daha sağlıklı bir bakteriyi tarif eder.

Kemotaksis operasyonunun sonlanmasının ardından bakteriler en sağlıklıdan daha az sağlıklı olana doğru sıralanır. Popülasyondaki bakterilerin sağlık durumu daha kötü olan yarısı ölür. Geri kalan bakteriler ise bölünerek ürerler. Diğer bir deyişle mevcut(sağ kalan) bakterilerin bir kopyası meydana gelir. Bu adım üreme operasyonu olarak isimlendirilir[14].

Üreme operasyonları daha önceden tespit edilen belirli bir sayıya eriştiğinde  $P_{ed}$  olarak tarif edilen olasılık değerine bağlı olarak bakterilerin bir kısmı ölür ve çözüm uzayında

rastgele bir noktada yeni bir bakteri meydana gelir. Bu işlem de ortadan kaldırma-yeniden dağılıma operasyonu olarak isimlendirilir[14]. Bu çalışmada olasılık değeri klasik BFO için Passino'ya bağlı kalınarak  $P_{ed} = 0.25$  olarak alınmıştır. Ortadan kaldırma-dağılıma operasyonu lokal optimuma takılma ihtimalini azaltmak amacı ile gerçekleştirilmektedir.

Bakteri yiyecek arama algoritmasında hücreden hücreye bilgi aktarımı bir diğer deyişle sürü etkileşimi Eş.(14) ve Eş.(15)'nin Eş.(13)'e eklenmesiyle mümkün olur.

$$\sum_{i=1}^s \left[ -d_{attract} \exp \left( -w_{attract} \sum_{m=1}^p (\theta_m - \theta_m^i)^2 \right) \right] \quad (14)$$

$$\sum_{i=1}^s \left[ h_{repellant} \exp \left( -w_{repellant} \sum_{m=1}^p (\theta_m - \theta_m^i)^2 \right) \right] \quad (15)$$

Burada  $s$ , bakteri sayısı,  $p$ , tasarım değişkenleri sayısı,  $\theta_m^i$ ,  $i$ . bakterinin  $m$ . tasarım değişkeni değeri,  $\theta_m$ ,  $m$ . tasarım değişkeni için ilgili değişkenin alt ve üst sınırları arasında rastgele bir değerdir.  $d_{attract}$ ,  $w_{attract}$ ,  $h_{repellant}$  ve  $w_{repellant}$  yöntemine ait sabitler olup Passino[14] tarafında aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$\begin{aligned} d_{attract} &= 0.1 \\ w_{attract} &= 0.2 \\ h_{repellant} &= 0.1 \\ w_{repellant} &= 10.0 \end{aligned} \quad (16)$$

Yapı analizi ve optimizasyon algoritması C++ programlama dili kullanılarak bir bütün olarak kodlanmıştır. Bakteri yiyecek arama optimizasyon algoritması için yalancı kodlar aşağıdaki gibi tarif edilebilir.

---

Bakteri yiyecek arama optimizasyon algoritması için yalancı kod

---

```

· Çözüm uzayında rastgele noktalarda bakterileri oluştur
for l = 1 to  $N_{ed}$  do
  for k = 1 to  $N_{re}$  do
    for j = 1 to  $N_c$  do
      for i = 1 to  $S_b$  do
        m = 0
        while m <  $N_s$  do
          m=m+1
          if  $J(i,j+1,k,l) < J_{son}$  then
            ·  $J_{son} = J(i, j + 1, k, l)$ 
            · Eş.(12)'e göre yeni  $\theta^{i+1}$  hesapla
          · Eş.(13)'e göre  $J_{health}^i$  değerlerini hesapla
          ·  $J_{health}^i$  değerlerini küçükten büyüğe sırala
          · Bakterilerin yarısını öldür
            ( $J_{health}^i$  değeri büyük olanlar)
          · Sağlıklı bakterileri oldukları yerde
            ikiye bölünerek çoğalt
        ·  $P_{ed}$  değerine göre bakterilerin bir kısmını ele ve
          rastgele bir noktada yeniden oluştur

```

---

Burada  $N_{ed}$  ortadan kaldırma-yeniden dağılıma operasyonları sayısını,  $N_{re}$  üreme operasyonları

sayısını,  $N_c$  kemotaksis operasyonları sayısını,  $N_s$  yüzme operasyonları sayısını,  $S_b$  ise bakteri sayısını göstermektedir.  $J(i, j + 1, k, l)$   $j + 1$ . kemotaksis adımında,  $k$ . üreme adımında,  $l$ . ortadan kaldırma-yeniden dağılıma adımındaki  $i$ . bakterinin amaç fonksiyonu değerini gösterir.  $\theta^{i+1}$  ise yukarıda tarif edilen durumdaki bakterinin çözüm uzayındaki pozisyonudur. Tasarım değişken sayısı kadar elemanı olan bir vektördür.

### 3.1. BFO algoritmasının parametrelerinin incelenmesinde uygulanan yöntem

Bir önceki bölümde belirtildiği üzere bakteri yiyecek arama algoritmasının kemotaksis, üreme ve ortadan kaldırma-yeniden dağılıma olmak üzere üç aşaması bulunmaktadır. Kemotaksis aşaması kendi içinde yüzme ve yuvarlanma olmak üzere ikiye ayrılır. Bu üç temel aşamada yüzme de dahil olmak üzere dört farklı parametre değerinin belirlenmesi ulaşılabilecek sonucun kalitesini etkiler. Bunların yanında her yeni pozisyon belirlemede Eş. (12) gereğince adım uzunluğunun ( $C(i)$ ) büyüklüğü elde edilecek sonucu etkileyen parametrelerden bir diğeridir. Bir başka parametre ise ortadan kaldırma-yeniden dağılıma aşamasında rastgele olarak seçilen bakterilerin bir kısmının ölmesi ve çözüm uzayında rastgele noktalarda konumlandırılması işleminde kullanılan olasılık değeri  $P_{ed}$ 'dir. Bu çalışmada Passino'nun çalışmasına bağlı kalınarak olasılık değeri  $P_{ed} = 0.25$  olarak alınmıştır. Orijinal BFO algoritmasının iterasyon, adım uzunluğu ve olasılık değeri dışında bir grup parametresi daha bulunmaktadır. Sürü etkileşimi olarak adlandırılan etkinin dikkate alınması durumunda kullanılacak parametreler Passino[14] tarafından Eş. (16)'da verildiği gibi ele alınmıştır. Bu çalışma kapsamında sürü etkileşimi parametreleri üzerine çalışılmamıştır. Ancak sürü etkileşiminin etkisinin olup olmadığı çalışma kapsamında değerlendirilmiştir.

BFO algoritmasının çok sayıda parametresi olması sebebiyle her bir parametrenin farklı değer alması durumunda ortaya çıkan kombinasyon sayısı çok fazla olacağından bu çalışmada parametreler ikili gruplar haline getirilerek kombinasyonlar oluşturulmuş ve bunun elde edilen sonuçlara etkisinin incelenmesi yöntemi tercih edilmiştir. Her aşamada etkileri incelenen iki parametre dışındaki parametreler sabit olarak tutulmuştur. Sabit tutulan parametre değerleri ilgili alt bölümlerde belirtilmektedir.

### 3.2. Adım uzunluğu ve yüzme sayısının incelenmesi

BFO algoritmasında optimum çözüme ulaşmada adım uzunluğu yöntemin önemli parametrelerden biridir. Adım uzunluğunun büyük seçilmesi durumunda yaklaşım hızı istenen seviyelerde olurken optimum nokta üzerinden atlanarak geçilmesi durumları ile karşılaşılabilir. Adım uzunluğunun küçük seçilmesi halinde ise optimum noktanın yakalanma ihtimali artmasına rağmen yaklaşım hızı çok yavaş kalabilir. Bazı durumlarda optimum noktaya erişebilmek için çok fazla sayıda iterasyon yapılması gerekebilir. Bu nedenle adım uzunluğunun seçimi önemlidir.

Yüzme sayısı( $N_s$ ), bir bakterinin doğrultusu belirlenmiş bir yönde en fazla kaç adım atabileceğini tanımlar. Eğer bakteri bir doğrultuda ilerlerken daha iyi bir ortama geçiyorsa(besin olarak zengin veya zararlı etkilerin bulunmadığı) belirlenen yüzme sayısına ulaşana kadar o ortamda yüzmeye devam eder(yüzme sayısı sınırına ulaşıldığında yön değiştirme işlemi gerçekleştirilir), daha kötü bir ortama geçmesi durumunda yüzme işlemi sonlandırılıp yön değiştirme işlemi gerçekleştirilir. Zengin ortamda bulunan bakterinin yüzme sayısı kısıtlanırsa optimuma doğru ilerlemesi durumunda yüzmenin hemen ardından yön değiştirme yapılacağı için muhtemel bir optimum noktanın kaçırılması gündeme gelebilir. Bu nedenle yüzme sayısının büyüklüğü önemlidir.

Yüzme sayısı ve adım uzunluğu parametrelerinin etkilerini gözleyebilmek amacıyla farklı adım uzunlukları ve farklı yüzme sayısı değerleri için BFO algoritması her iki örnek problem için çalıştırılmıştır. Burada kullanılan yüzme sayısı değerleri  $N_s \in \{10, 100, 1000\}$  olarak ve adım uzunlukları da  $C(i) \in \{20, 2, 0.5, 0.1, 0.05, 0.01\}$  olarak kullanılmıştır. Adım uzunluğu ve yüzme sayılarının etkilerini belirlemek amacıyla bu aşamada algoritmada kullanılan diğer parametreler şöyledir:  $S_b = 40, N_c = 20, N_{re} = 20, N_{ed} = 5$ . Bunlara ek olarak sürü etkileşimi ihmal edilmiştir.

### 3.3. Önerilen adım uzunluğu stratejisi

Adım uzunluğunun BFO algoritmasından elde edilecek optimum değer üzerindeki etkisinin son derece önemli olduğu Şekil 4 ve Şekil 5'de açıkça görülmektedir. Adım uzunluğunun problemin başında sabit olarak belirlenmesi bu haliyle bir deneme-yanılma süreci gerektirmektedir. Bir problem için uygun sonuç veren adım uzunluğu bir başka problem için çok uygun olmayan sonuçlar verebilir. Bu gibi durumların önüne geçebilmek amacıyla bu çalışmada adım uzunluğunun her üreme iterasyonu bitiminde bakterilerin adım uzunluğunun yarıya düşürülmesi yoluyla değiştirilmesi önerilmektedir.

$$C(i)_j = \frac{C(i)_{j-1}}{2} \quad j = 1, 2, \dots, N_{re} \quad (17)$$

Burada  $C(i)_j$   $i$  bakterisinin  $j$ . üreme adımındaki adım uzunluğunu belirtir. Her üreme iterasyonu sonunda bakterilerin tamamının adım uzunluğu yarıya düşürülür. Böylece başlangıçta daha büyük adımlar atan bakteriler yeni jenerasyonlarda adım sayılarını küçültmüş olacaklardır. Burada amaç optimum noktaya yaklaştıkça adım uzunluklarını küçültmek suretiyle daha hassas arama yapmaktır. Önerilen adım uzunluğu stratejisinin etkilerini incelemek üzere kafes yapı örneklerinin ikisi için de  $S_b = 40, N_s = 100, N_c = 50, N_{re} = 20$  ve  $N_{ed} = 5$  parametreleriyle BFO algoritması çalıştırılmıştır. Başlangıç adım uzunluğu  $C(i)_0 = 20.0$  olarak alınmıştır. Sürü etkileşimi ihmal edilmiştir.

### 3.4. Bakteri ve kemotaksis sayılarının incelenmesi

Adım uzunluğu ve yüzme sayılarının algoritmanın yaklaşım hızına olan etkilerinin incelenmesinin ardından adım uzunluğunun değişken olarak kullanılmasının

algoritmadan elde edilen sonuçları iyileştirdiği görülmüştür(Şekil 6 ve Şekil 7). Bu nedenle çalışmanın sonraki aşamalarında önerilen adım uzunluğu stratejisi tercih edilerek algoritmada kullanılacak bakteri sayısının( $S_b$ ) ve kemotaksis sayısının( $N_c$ ) ulaşılan optimum noktaya etkisi incelenmiştir. Bunun yanında algoritmanın başlangıç noktalarını rastgele belirlemesi nedeniyle farklı zamanlarda çalıştırılması durumunda ulaşılan optimum noktaların birbirinden ne kadar dağınık, başka bir deyişle ne kadar yakın elde edilmesine etki ettikleri tespit edilmeye çalışılacaktır. Bu amaçla bakteri sayısı 20, 40, 60, 80 ve 100 olması durumunda ve kemotaksis sayısı 10'dan 100'e kadar(100 dahil) 10'ar adım artışlarla elde edilen kemotaksis sayıları kullanılarak algoritmanın 30 defa bağımsız çalıştırılması durumunda elde edilen ortalama yapı ağırlıkları ile varyasyon katsayısının ( $V_k$ ) değişimi incelenmiştir. Bakteri sayısı ve kemotaksis sayısı dışındaki parametreler şöyle kullanılmıştır:  $N_s = 100, N_{re} = 20, N_{ed} = 5$  ve başlangıç adım uzunluğu  $C(i)_0 = 20.0$ . Sürü etkileşimi ihmal edilmiştir.

### 3.5. Üreme ve ortadan kaldırma-yeniden dağılma sayılarının incelenmesi

Üreme sayısı( $N_{re}$ ) ve ortadan kaldırma-yeniden dağılma sayısının( $N_{ed}$ ) algoritmadan elde edilecek sonuca ne oranda etki ettiğini belirlemek amacıyla farklı üreme sayıları( $N_{re} \in \{5, 10, 20\}$ ) ve farklı ortadan kaldırma-yeniden dağılma sayıları( $N_{ed} \in \{2, 5, 10\}$ ) kullanılmıştır. Üreme ve ortadan kaldırma-yeniden dağılma sayılarının etkileri incelenirken bakteri adım uzunluğu parametresi -bu çalışmada önerilen- her üreme adımında adım uzunluğunun yarıya düşürülmesi stratejisi kullanılarak değişken olarak alınmıştır. Bunun için başlangıç adım uzunluğu  $C(i)_0 = 20.0$  olarak seçilmiştir. Üreme sayısı ve ortadan kaldırma-yeniden dağılma sayılarının etkileri incelenirken Şekil 8, Şekil 9, Şekil 10 ve Şekil 11 dikkate alınarak bakteri sayısının  $S_b = 40$ , kemotaksis sayısı  $N_c = 50$  ve yüzme sayısı  $N_s = 100$  ve başlangıç adım uzunluğu  $C(i)_0 = 20.0$  olacak şekilde algoritma çalıştırılmıştır. Sürü etkileşimi ihmal edilmiştir.

### 3.6. Sürü etkileşiminin incelenmesi

Son olarak sürü etkileşiminin etkilerini incelemek üzere sürü etkileşiminin dahil edilmesi ve ihmal edilmesi durumları için bakteri sayısı  $S_b = 40$ , kemotaksis sayısı  $N_c = 50$ , yüzme sayısı  $N_s = 100$ , üreme sayısı  $N_{re} = 20$  ve ortadan kaldırma-yeniden dağılma sayısı  $N_{ed} = 5$ , başlangıç adım uzunluğu  $C(i)_0 = 20.0$  olarak seçilmek suretiyle algoritma çalıştırılmıştır. Bu çalışmalar sonunda elde edilen bulgular bir sonraki bölümde verilmektedir.

## 4. Bulgular

Bakteri yiyecek arama optimizasyon algoritmasının parametre sayısının fazla olması nedeniyle her bir parametre için farklı değerlerin kombinasyonunun tamamı bir seferde değerlendirmesinin zorluğundan dolayı ikili etkilerin incelenmesi yolu tercih edilmiştir. Önceki bölümde parametrelerin hangi aralıklarda kullanıldığı ile

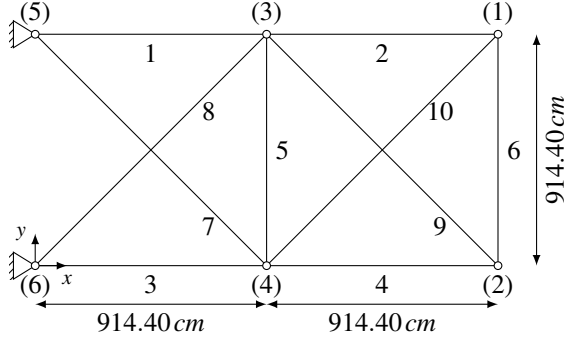


İlgili bilgiler paylaşılmıştır. Bu parametreler kullanılarak elde edilen bulgular alt bölümlerde verilmektedir.

Çalışmada yapı ağırlığının iterasyon sayısına göre değişiminin sunulduğu grafikler bulunmaktadır. Bu grafiklerde yer alan iterasyon sayısı kemotaksis sayısı, üreme sayısı ve ortadan kaldırma-yeniden dağılıma sayıları çarpımı sonucu elde edilen sayı (iterasyon sayısı =  $N_c \times N_{re} \times N_{ed}$ ) olarak tarif edilmiştir. Yüzme sayısı iterasyon sayısının hesabı dışında tutulmuştur çünkü bazı durumlarda bakteri için belirlenen yönde besin olarak zayıf bir ortama geçilmesi halinde yüzme sayısı sıfır olurken bazı durumlarda bakterinin her adımında besin yönünden zengin ortama geçilmesi sebebiyle verilen yüzme sayısının sonuna kadar gidilebilir. Bu nedenle yüzme sayıları her döngüde farklılık gösterebilir.

#### 4.1. Kafes yapı örnekleri

Bu çalışmada üç farklı kafes yapı ele alınmıştır. Birinci kafes yapı örneği birçok araştırmacı tarafından [12, 29–33] en hafif kafes yapı tasarımı optimizasyonu çalışmalarında test problemi olarak ele alınan on çubuklu düzlem kafes yapısıdır. Kafes yapının geometrisi Şekil 1’de verilmektedir. Düzlem kafes yapının çubukları  $\pm 172.37 MPa$  gerilme ile düğüm noktası deplasmanları ise  $\pm 5.08 cm$  ile sınırlandırılmıştır. Elastisite modülü  $E = 68947.57 MPa$  ve malzeme birim hacim ağırlığı  $\rho = 2767.99 kg/m^3$ ’tür. Kafes yapı üzerinde 2 ve 4 numaralı düğümlerde düşey yönde  $667.23 kN$ , 1 ve 3 numaralı düğümlerde ise yine düşey yönde  $222.41 kN$  kuvvet uygulanmıştır.



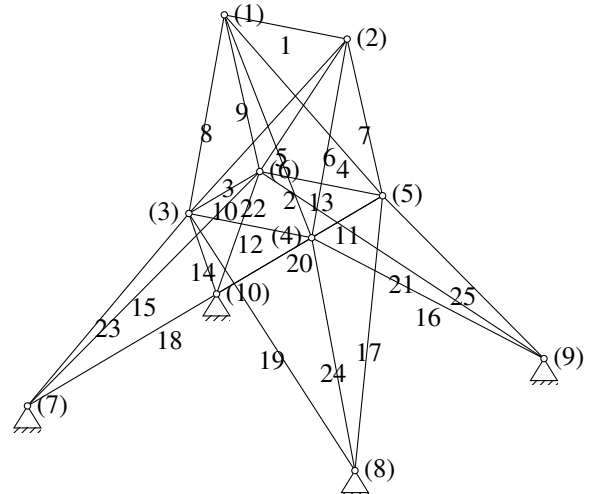
Şekil 1. 10 çubuklu düzlem kafes yapı

İkinci örnek problem de bir çok araştırmacı [12, 29–34] tarafından optimizasyon problemlerinde test örneği olarak kullanılmıştır. Yirmi beş çubuklu uzay kafes yapının geometrisi Şekil 2’de verilmektedir. Kafes yapıda kullanılan malzemenin elastisite modülü  $E = 68947.57 MPa$  ve birim hacim ağırlığı  $\rho = 2767.99 kg/m^3$ ’tür. Çubuk elemanlarda kullanılan gerilme limitleri ve çubukların bulunduğu grup bilgileri Tablo 1’de verilmektedir. Deplasman limitleri tüm düğümler için  $\mp 0.89 cm$ ’dir. Kesit alanları alt limiti  $0.06 cm^2$  olarak verilmiştir. Kafes yapı iki yükleme durumunda zorlanmakta olup etki eden kuvvetler Tablo 2’de verilmektedir.

Kafes yapı optimizasyonunda kullanılan bir başka test problemi olan 72 çubuklu uzay kafes yapının geometrisi Şekil 3’de verildiği gibidir. Kafes yapının çubukları üzerinde  $\pm 172.37 MPa$  gerilme limiti ve

Tablo 1. 25 çubuklu uzay kafes yapı çubuklarının bağlı olduğu grup bilgileri ve gerilme limitleri

Grup No.	Grupta bulunan çubuklar	Basınç gerilme limiti (MPa)	Çekme gerilme limiti (MPa)
1	A <sub>1</sub>	241.95	275.79
2	A <sub>2</sub> ~ A <sub>5</sub>	79.91	275.79
3	A <sub>6</sub> ~ A <sub>9</sub>	119.31	275.79
4	A <sub>10</sub> ~ A <sub>11</sub>	241.95	275.79
5	A <sub>12</sub> ~ A <sub>13</sub>	241.95	275.79
6	A <sub>14</sub> ~ A <sub>17</sub>	46.60	275.79
7	A <sub>18</sub> ~ A <sub>21</sub>	46.60	275.79
8	A <sub>22</sub> ~ A <sub>25</sub>	76.41	275.79



Şekil 2. 25 çubuklu uzay kafes yapı

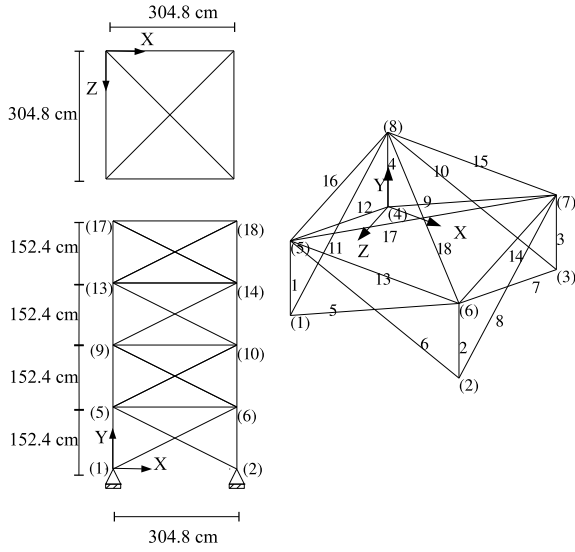
Tablo 2. 25 çubuklu uzay kafes yapıya etki eden yükler

	Düğüm No.	$P_x$ (kN)	$P_y$ (kN)	$P_z$ (kN)
Yükleme durumu I	1	0.00	88.96	-22.24
	2	0.00	-88.96	-22.24
Yükleme durumu II	1	0.00	44.48	-22.24
	2	0.00	44.48	-22.24
	3	2.22	0.00	0.00
	6	2.22	-88.96	0.00

düğüm noktalarında deplasman limiti  $\pm 0.64 cm$  olarak uygulanmıştır. Kullanılan malzemenin elastisite modülü  $E = 68947.57 MPa$  ve birim hacim ağırlığı  $\rho = 2767.99 kg/m^3$ ’tür. Kafes yapı üzerinde iki yükleme durumu etki etmektedir. Birinci yükleme durumunda 17, 18, 19 ve 20 numaralı düğüm noktalarında  $22.24 kN$  kuvvet düşey yönde etki etmektedir. İkinci yükleme durumunda ise 17 numaralı düğüm noktasında pozitif x ve y yönlerinde  $22.24 kN$  ve negatif z yönünde  $22.24 kN$  büyüklüğünde kuvvet etki etmektedir. Kafes yapının elemanları 16 grupta toplanmıştır. Çubukların bağlı olduğu grup bilgileri Tablo 3’de verilmiştir.

**Tablo 3.** 72 çubuklu uzay kafes yapının çubukların bağlı olduğu grup bilgileri

Grup No.	Grupta bulunan çubuklar	Grup No.	Grupta bulunan çubuklar
1	$A_1 \sim A_4$	9	$A_{37} \sim A_{40}$
2	$A_5 \sim A_{12}$	10	$A_{41} \sim A_{48}$
3	$A_{13} \sim A_{16}$	11	$A_{49} \sim A_{52}$
4	$A_{17} \sim A_{18}$	12	$A_{53} \sim A_{54}$
5	$A_{19} \sim A_{22}$	13	$A_{55} \sim A_{58}$
6	$A_{23} \sim A_{30}$	14	$A_{59} \sim A_{66}$
7	$A_{31} \sim A_{34}$	15	$A_{67} \sim A_{70}$
8	$A_{35} \sim A_{36}$	16	$A_{71} \sim A_{72}$

**Şekil 3.** 72 çubuklu uzay kafes yapı

#### 4.2. Adım uzunluğunun ve yüzme sayısının etkileri

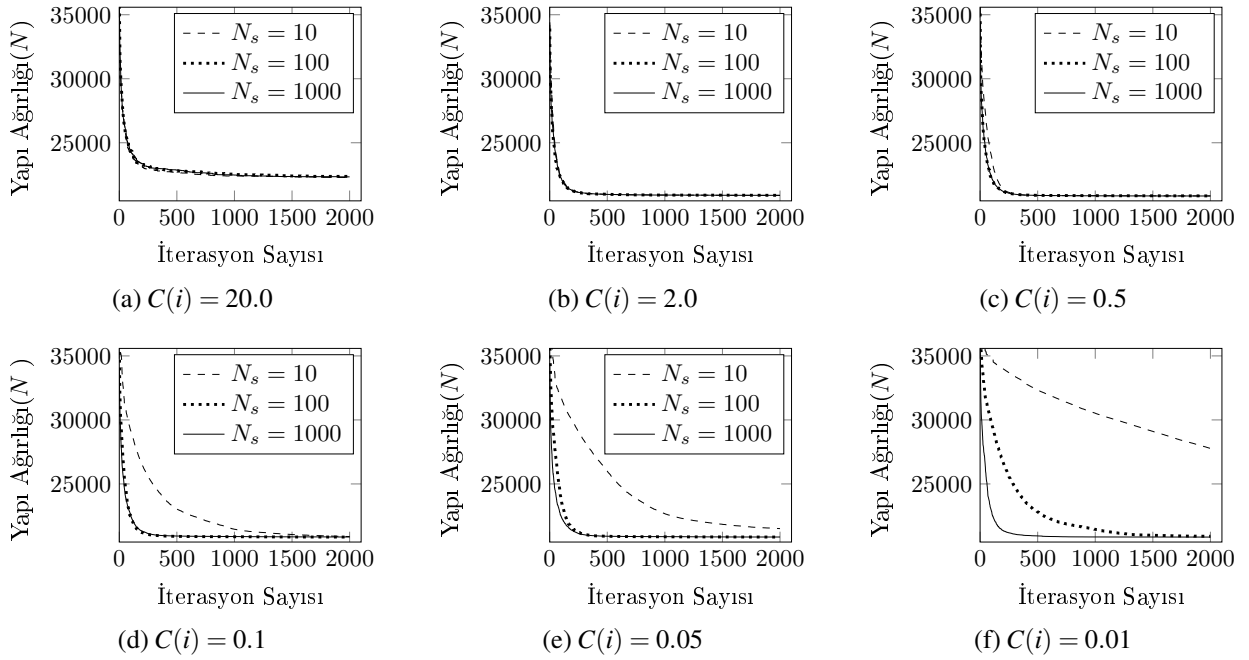
Yüzme sayısı ve adım uzunluğu parametrelerinin etkilerini gözleyebilmek için farklı adım uzunlukları için yüzme sayısı 10, 100 ve 1000 seçilmesi durumunda iterasyon sayısına karşılık yapı ağırlığının değişimi on çubuklu düzlem kafes problemi için Şekil 4'da yirmi beş çubuklu uzay kafes problemi için ise Şekil 5'de verilmiştir. Burada uygulanan adım uzunlukları büyükten küçüğe şöyle sıralanmıştır: 20, 2, 0.5, 0.1, 0.05, 0.01.

On çubuklu düzlem kafes yapı problemi için Şekil 4 incelendiğinde adım uzunluğunun 20.0 ve 2.0 olması durumunda yüzme sayısının etkili olmadığı,  $C(i) = 0.5$  için yüzme sayısı  $N_s = 10$  olması durumunda çok az bir farkın olduğu gözlenmektedir. Adım uzunluğunun  $C(i) = 0.1$  olması halinde  $N_s = 10$  için yaklaşım hızının oldukça değiştiği gözlenmektedir. Adım uzunluğunun küçülmesiyle birlikte yüzme sayılarının önemli hale geldiği anlaşılmaktadır. Bu durum adım uzunluğu 0.01 olduğu durumda Şekil 4.f'de açıkça görülmektedir (f durumu için çizgi bilgilendirmesi diğer beş durum ile aynıdır). Yüzme sayısının 10 olması halinde yaklaşım hızının oldukça düştüğü 100 ve 1000 olması durumunda adım uzunluğu 0.01 dışında çok büyük değişimlerin

olmadığı Şekil 4'den anlaşılmaktadır. Yüzme sayısı 100 ve 1000 için adım uzunluğunun büyük olması durumunda elde edilen yapı ağırlıkları görece olarak daha ağır kalmaktadır. Dikkat çeken diğer bir durum adım uzunluğunun büyük olması durumunda elde edilen yapı ağırlıklarının daha fazla olduğudur. Adım uzunluğunun küçülmesiyle birlikte daha hafif yapı ağırlıkları elde edilebilmektedir.

Yirmi beş çubuklu uzay kafes problemi için adım uzunluğu ve yüzme sayılarının farklı değerler alması durumunda iterasyon sayısına bağlı olarak yapı ağırlığının değişimleri Şekil 5'de verilmektedir. On çubuklu düzlem kafes yapı problemine benzer olarak adım uzunluğunun büyük olması durumunda algoritmadan elde edilen yapı ağırlıkları fazla olmaktadır. Özellikle adım uzunluğu  $C(i) = 20.0$  için elde edilen sonuçların optimum olarak değerlendirilmesi kabul edilebilir sınırların dışında kalmaktadır. Bu örnek problemde adım uzunluğunun  $C(i) = 0.01$  değeri dışında yüzme sayılarının elde edilen sonuçlara etki etmediği görülmektedir. Adım uzunluğunu 0.01 olması durumunda yüzme sayısı 10 olarak kullanılmak suretiyle algoritma çalıştırıldığında yaklaşım hızının oldukça yavaş ve elde edilen yapı ağırlığının da fazla olduğu gözlenmektedir.

Tablo 4'de on çubuklu düzlem kafes yapı problemi ve Tablo 5'de yirmi beş çubuklu uzay kafes yapı problemi için adım uzunluğu  $C = 20, 2, 1, 0.5, 0.1, 0.05, 0.01$ ,  $S_b = 40$ ,  $N_s = 10, 100, 1000$ ,  $N_c = 20$ ,  $N_{re} = 20$  ve  $N_{ed} = 5$  parametre değerleri kullanılarak 30 farklı analiz sonunda elde edilen en iyi, en kötü ve ortalama yapı ağırlığı değerleri ve bu değerleri elde etmek için gerçekleştirilen yapı analizi sayıları verilmiştir. Bunlara ek olarak aynı tablolarda 30 farklı analizin standart sapması ve varyasyon katsayısı % olarak verilmiştir. Bu tablolar incelendiğinde adım uzunluğunun büyük olduğu durumlarda elde edilen yapı ağırlıklarının görece fazla olduğu ancak yapı analizi sayılarının daha az olduğu görülmektedir. Tablo 4'de ortalama en hafif yapı ağırlığı 20849.0N olarak adım uzunluğu 0.5, yüzme sayısı 10 olduğu durumda elde edilmiştir.  $C(i) = 0.5$ ,  $N_s = 10$  için gerçekleştirilen yapı analizi sayılarının da nispeten az olduğu görülmektedir. Ancak aynı tablo incelendiğinde farklı adım uzunlukları için yüzme sayısı 10 olması durumunda standart sapma ve varyasyon katsayısı değerlerinin bazılarının oldukça büyük olduğu göze çarpmaktadır. Tablonun geneline bakıldığında farklı adım uzunluklarında varyasyon katsayısı değeri değişmekle beraber yüzme sayısı 10 olması durumunda en büyük varyasyon katsayısı değerleri ile karşılaşılmaktadır. Bu durumun her iki örnek için de geçerli olduğu görülmektedir. Varyasyon katsayısının büyüklüğü algoritmanın her bağımsız çalışması sonunda elde edilen değerlerin birbirinden uzaklığının ölçütü olduğuna göre yüzme sayısı 10 için algoritmanın diğer yüzme sayısı değerlerine nazaran daha az kararlı davrandığı sonucu ortaya çıkmaktadır. Bunun yanında adım uzunlukları 20.0, 2.0, 0.5, 0.1, 0.05 ve 0.01 değerlerinin herbirinde varyasyon katsayısı açısından oldukça farklı değerlere rastlanmaktadır. Bu bulgu adım uzunluğunun elde edilecek sonuca etki ettiğini açıkça göstermektedir.



Şekil 4. On çubuklu düzlem kafes probleminde farklı  $N_s$  ve  $C(i)$  değerleri için BFO algoritmasının yaklaşım hızı

Tablo 4. 10 çubuklu düzlem kafes yapı optimum analiz istatistik değerleri

$C(i)$	$N_s$	Yapı Ağırlığı(N)			Yapı Analizi Sayısı			Std Sapma	$V_k$ (%)
		En iyi	Ortalama	En kötü	En iyi	Ortalama	En kötü		
20.0	10	21567.8	22287.0	22772.8	27478	28631	30763	59.75	1.19
	100	21854.1	22364.0	23072.7	28456	28668	28859	68.45	1.36
	1000	21834.7	22337.2	22808.1	26575	28734	27960	54.60	1.09
2.0	10	20844.1	20889.0	20967.7	32424	32071	31302	6.99	0.15
	100	20823.4	20894.5	20976.1	32986	32497	32908	7.14	0.15
	1000	20836.0	20894.0	21022.7	32281	32431	33016	7.22	0.15
0.5	10	20813.4	20849.0	20919.1	39428	38874	38701	5.92	0.13
	100	20811.6	20849.2	20920.0	44829	45168	46673	5.37	0.11
	1000	20813.1	20842.5	20928.0	44597	45297	44283	4.56	0.10
0.1	10	20806.5	20891.6	21076.5	62751	60750	56319	16.71	0.36
	100	20811.0	20851.2	20943.8	90425	95393	95490	7.34	0.16
	1000	20811.1	20854.7	20971.5	114793	115022	117951	7.49	0.16
0.05	10	20811.8	21511.4	23865.4	70742	86139	88340	218.56	4.52
	100	20806.6	20851.5	20904.8	133292	136386	141294	5.86	0.12
	1000	20806.5	20854.3	20932.7	194559	199919	206766	7.09	0.15
0.01	10	23140.9	27783.7	33227.7	198044	186190	162397	537.29	8.60
	100	20811.1	20914.1	21396.2	389440	348896	403056	27.17	0.58
	1000	20810.0	20849.7	21017.4	653866	699463	703577	8.92	0.19
değişken	10	20831.4	20946.4	21233.3	43759	43270	39618	21.93	0.47
	100	20812.7	20904.2	21056.3	58378	53460	44733	14.06	0.30
	1000	20808.3	20865.8	20981.3	47322	79695	49389	8.74	0.19

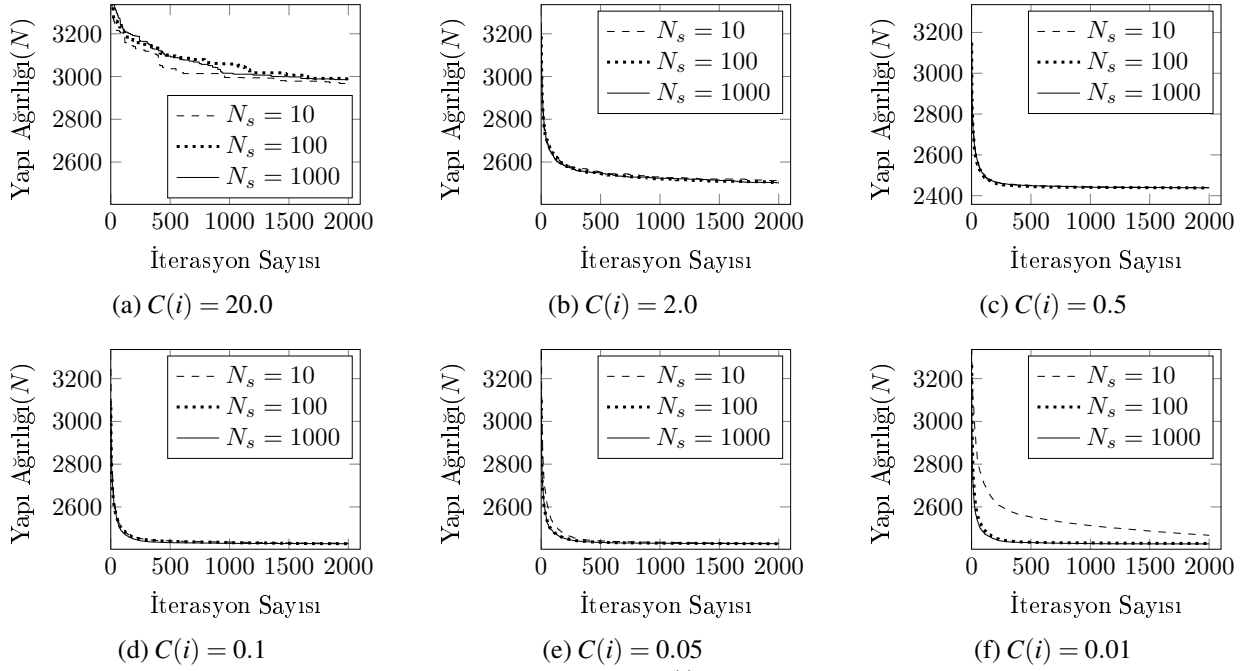
### 4.3. Adım uzunluğu stratejisinin etkileri

Sabit adım uzunluğu kullanılması ve değişken adım uzunluğu kullanılması durumunda yapı ağırlığının iterasyon sayısı ile değişimi on çubuklu düzlem kafes yapı problemi için Şekil 6'de, yirmi beş çubuklu uzay kafes yapı problemi için ise Şekil 7'de verilmiştir.

On çubuklu düzlem kafes yapı örneğinde adım uzunluğu  $C(i) \in \{20.0, 2.0, 0.5, 0.1, 0.05, 0.01\}$  değerlerinde sabit tutulmak üzere 6 farklı adım uzunluğu için BFO algoritması çalıştırılmıştır. Her adım uzunluğu için 30 bağımsız çalışma gerçekleştirilmiş olup Şekil 6'da elde

edilen 30 değerlerin ortalamasının değişimleri yer almaktadır. Adım uzunluğu  $C(i) =$  değişken olarak tarif edilen durumda ise başlangıç adım uzunluğu  $C(i)_0 = 20.0$  olan ancak her üreme iterasyonunda adım uzunluğunun yarıya düşürülmesi ile elde edilen yapı ağırlığı değişimleri yer almaktadır. 5000 iterasyon sonunda elde edilen ortalama en hafif yapı adım uzunluğu 0.01 olması durumunda  $20871.0N$  ve ortalama yapı analizi sayısı 519125 olarak elde edilmiştir. Adım uzunluğunun değişken olması halinde ise elde edilen ortalama yapı ağırlığı  $20843.6N$  ve yapı analizi sayısı 79215 olmuştur. Adım uzunluğunun değişken olması durumu ile 0.01 olarak sabit tutulması





Şekil 5. Yirmi beş çubuklu uzaykafes probleminde farklı  $N_s$  ve  $C(i)$  değerleri için BFO algoritmasının yaklaşım hızı

Tablo 5. 25 çubuklu uzay kafes yapı optimum analiz istatistik değerleri

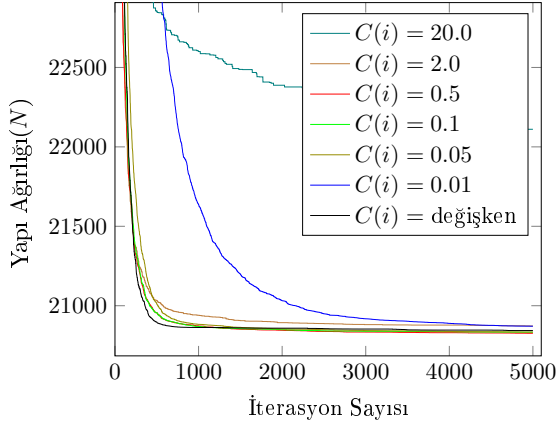
$C(i)$	$N_s$	Yapı Ağırlığı(N)			Yapı Analizi Sayısı			Std Sapma	$V_k$ (%)
		En iyi	Ortalama	En kötü	En iyi	Ortalama	En kötü		
20.0	10	2621.9	2967.5	3212.0	44250	54995	59791	29.97	4.49
	100	2805.0	2989.5	3161.4	55561	56152	59918	20.27	3.02
	1000	2764.7	2985.6	3159.7	52035	55988	59424	21.58	3.22
2.0	10	2440.7	2513.2	2602.8	38591	40822	40021	7.79	1.38
	100	2475.7	2505.1	2561.4	40072	40684	40337	4.24	0.75
	1000	2451.5	2502.2	2558.5	40434	40728	42216	5.40	0.96
0.5	10	2431.5	2440.0	2459.6	39520	39495	39869	1.18	0.22
	100	2428.8	2437.9	2446.1	39555	39548	39388	0.83	0.15
	1000	2433.7	2438.7	2446.1	39181	39624	39765	0.78	0.14
0.1	10	2425.8	2429.4	2467.1	42981	43441	43811	1.81	0.33
	100	2425.9	2428.0	2443.6	45259	45988	46738	0.71	0.13
	1000	2425.9	2427.9	2440.2	46405	46312	45928	0.57	0.10
0.05	10	2425.5	2429.3	2493.5	47420	46444	46260	2.74	0.50
	100	2425.7	2427.8	2448.0	52336	53794	54755	1.18	0.22
	1000	2425.5	2428.0	2455.9	57010	55397	58128	1.41	0.26
0.01	10	2425.3	2466.9	2596.9	63503	60599	61810	8.15	1.47
	100	2425.1	2428.9	2462.4	98683	95134	92040	1.92	0.35
	1000	2425.2	2426.9	2450.5	109848	119289	121009	1.01	0.19
değişken	10	2425.2	2429.8	2485.7	42308	43388	44655	2.56	0.47
	100	2425.0	2426.7	2431.9	44561	44978	43558	0.41	0.07
	1000	2425.0	2427.4	2444.9	47229	47350	51418	0.82	0.15

halinde iki çözüm arasında ortalama yapı ağırlığı farkının %0.13 kadar olmaktadır. Adım uzunluğu değişken olduğu durumda yapı ağırlığı daha hafif olmaktadır. Bunun yanında gerekli ortalama yapı analizi sayısı sabit adım uzunluğu kullanılması durumunda değişken olması durumuna göre 6.5 katı kadar olmaktadır.

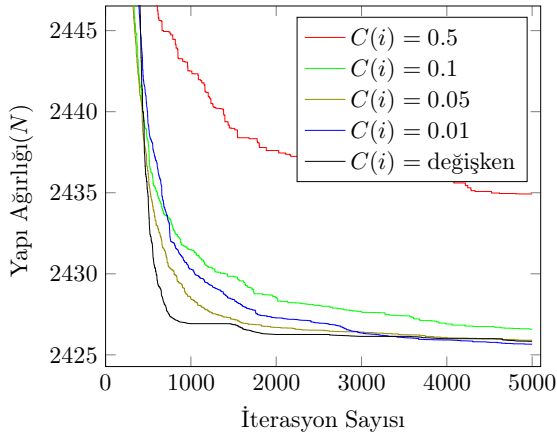
Yirmi beş çubuklu uzay kafes örneğinde de adım uzunlukları on çubuklu düzlem kafes yapı örneğinde olduğu gibi kullanılmıştır. Ancak adım uzunluğunun 20.0 ve 2.0 olması durumunda elde edilen ortalama yapı ağırlıkları 2446.5N'nin üzerinde olduğundan Şekil 7'de

bu büyüklükler kullanılarak elde edilen sonuçlara yer verilmemiştir. Yirmi beş çubuklu uzay kafes yapı örneğinde adım uzunluğunun 0.01 olarak sabit tutulması durumunda ortalama yapı ağırlığı 2425.7N ve gerçekleştirilen yapı analizi sayısı 174090 kadar olmuştur. Adım uzunluğunun değişken tutulması durumunda elde edilen yapı ağırlığı 2425.8N ve gerçekleştirilen yapı analizi sayısı da 101182 olmuştur. İki çözüm arasındaki ortalama yapı ağırlığı farkının %0.007 kadar olduğu görülmektedir. Adım uzunluğu 0.01 için ortalama yapı ağırlığı çok az da olsa daha hafif olmasına rağmen ortalama

yapı analizi sayısı yaklaşık 1.7 katı kadar olmaktadır.



**Şekil 6.** On çubuklu düzlem kafes yapının farklı  $C(i)$  değerleri için BFO algoritmasından elde edilen ortalama yapı ağırlığı değişimleri

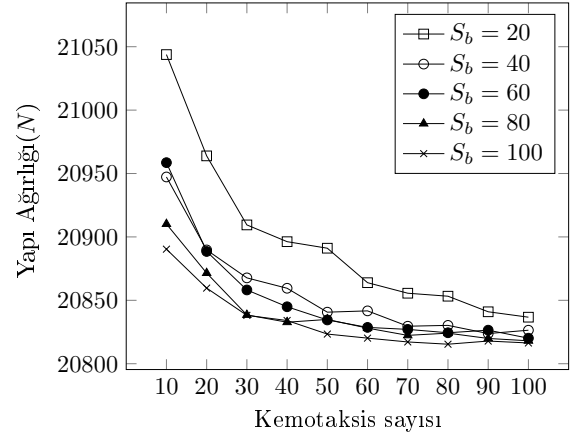


**Şekil 7.** Yirmi beş çubuklu uzay kafes yapının farklı  $C(i)$  değerleri için BFO algoritmasından elde edilen ortalama yapı ağırlığı değişimleri

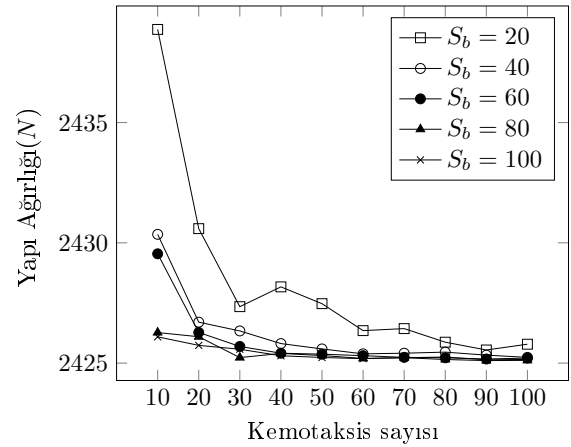
#### 4.4. Bakteri sayısı ve kemotaksis sayısının etkisi

Şekil 8’de on çubuklu düzlem kafes yapının ve Şekil 9’da yirmi beş çubuklu uzay kafes yapının, farklı bakteri sayısı ve farklı kemotaksis sayıları kullanılması durumunda elde edilen ortalama yapı ağırlığı değişimleri verilmektedir. Bakteri sayısının 20 olması durumunda belirgin biçimde her iki örnek problemde de yapı ağırlığının daha ağır elde edildiği görülmektedir. Bakteri sayısının 40, 60, 80 ve 100 olması durumlarında yapı ağırlıklarının birbirine yakın olduğu anlaşılmakla birlikte kemotaksis sayısının artmasıyla beraber elde edilen yapı ağırlıklarının da birbirine daha fazla yaklaştığı gözlenmektedir. On çubuklu düzlem kafes yapı probleminde kemotaksis sayısının 50 ve daha büyük olması halinde gerçekleştirilen optimizasyon sonucu elde edilen yapı ağırlıkları pek de farklı değildir. Yirmi beş çubuklu uzay kafes yapı probleminde ise kemotaksis sayısı 40 ve daha büyük olması durumunda benzer durum ile karşılaşılmaktadır.

Şekil 10 ve Şekil 11’de sırasıyla on çubuklu düzlem kafes yapının ve yirmi beş çubuklu uzay kafes yapının farklı bakteri sayısı ve kemotaksis sayısı değerleri kullanılarak



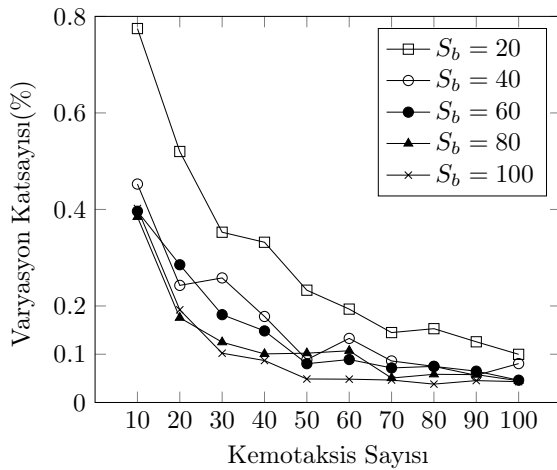
**Şekil 8.** On çubuklu düzlem kafes yapının farklı  $S_b$  ve  $N_c$  değerleri için BFO algoritmasından elde edilen ortalama yapı ağırlığı değişimleri



**Şekil 9.** Yirmi beş çubuklu uzay kafes yapının farklı  $S_b$  ve  $N_c$  değerleri için BFO algoritmasından elde edilen ortalama yapı ağırlığı değişimleri

elde edilen varyasyon katsayısı değişimleri verilmektedir. Her iki örnek problem için de elde edilen sonuçların varyasyon katsayılarının tamamının %0.8’in altında olduğu gözlenmektedir. Bu durum algoritmanın oldukça kararlı sonuçlar ürettiğinin bir göstergesidir. Bakteri sayısının 20 olması durumunda her iki örnek problemde yapı ağırlığı karşılaştırmasında olduğu gibi varyasyon katsayısı karşılaştırmasında da diğer koloni sayısı değerlerinden açıkça daha ağır ve saçılımın daha fazla olduğu değerler elde edilmektedir. On çubuklu düzlem kafes yapı probleminde kemotaksis sayısı 50 ve daha fazla olması durumunda bakteri sayısı 40, 60, 80 ve 100 için varyasyon katsayısının çok farklı olmadığı bahsi geçen koloni sayılarında %0.1 veya daha altında olduğu gözlenmektedir. Yirmi beş çubuklu uzay kafes probleminde ise kemotaksis sayısı 40 ve daha fazla olması durumunda bakteri sayısı 20 dışındaki durumlarda %0.05 civarında olduğu görülmektedir. Varyasyon katsayısının bu derece küçük olması algoritmada kullanılan parametrelerin oldukça kararlı sonuçlar üretilmesini sağladığını göstermektedir. Yapılan karşılaştırmalar sonunda bakteri sayısının 20 olması durumunda varyasyon katsayısı değerleri tatmin edici olsa da elde edilen yapı ağırlığı değerlerinin memnuniyet verici olmadığı söylenebilir. Ancak

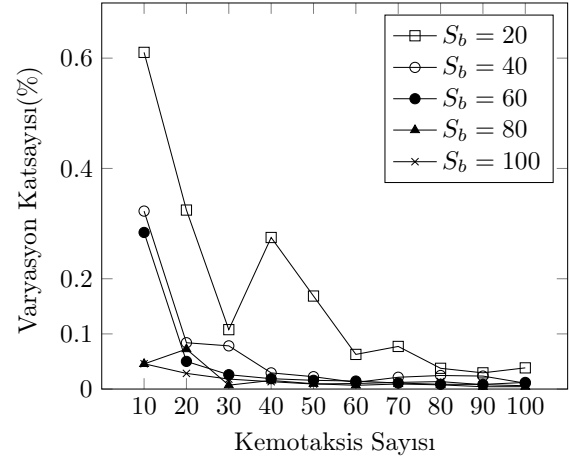
mühendislik açısından bakıldığında on çubuklu düzlem kafes yapı örneğinde bakteri sayısı 20 için elde edilen yapı ağırlıkları diğer koloni sayıları ile karşılaştırıldığında oldukça az sayıda yapı analizi gerçekleştirilerek elde edilmiş sonuçlardır. Kemotaksis sayısı 50 için elde edilen değerler baz alınarak bakteri sayısı 20 ve diğer koloni sayıları kullanılarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılırsa yaklaşık olarak %0.34 kadar daha ağır olduğu anlaşılmaktadır. Aynı şartlarda yirmi beş çubuklu uzay kafes yapı probleminde bu fark %0.11 civarındadır. Yapı ağırlıkları arasındaki bu fark ele alınan problemin hassasiyetine göre değişiklik gösterebilirse de (daha hızlı sonuç alınmak istenirse) bazı durumlarda önemli görülmeyebilir. Daha hassas sonuçların elde edilmesi istenmesi halinde ise bakteri sayısının 40 civarında seçilmesi yeterli olabilecektir. Koloni sayısının 40'ın üstünde tercih edilmesi durumunda her iki örnek problemde hassasiyette bir artışın elde edilebileceğini göstermekle birlikte gerekli yapı analizi sayılarında da büyük artışlar meydana gelecektir. Ancak elde edilecek sonuçların daha az bakteri kullanılarak (40 civarında) elde edilen sonuçlardan çok da farklı olmayacağı görülmektedir.



**Şekil 10.** On çubuklu düzlem kafes yapının farklı  $S_b$  ve  $N_c$  değerleri için BFO algoritmasından elde edilen varyasyon katsayı değişimleri

#### 4.5. Üreme sayısı ve ortadan kaldırma-yeniden dağılma sayısının etkisi

Farklı üreme sayıları ( $N_{re} \in \{5, 10, 20\}$ ) ve farklı ortadan kaldırma-yeniden dağılma sayıları ( $N_{ed} \in \{2, 5, 10\}$ ) kullanılarak on çubuklu düzlem kafes yapı ve yirmi beş çubuklu uzay kafes yapının BFO algoritmasından elde edilen sonuçları sırasıyla Tablo 6 ve Tablo 7'de verilmiştir. Bahsi geçen tablolarda ilk kolon üreme sayılarını, ikinci kolon ortadan kaldırma-yeniden dağılma sayılarını göstermektedir. Algoritma 30 defa bağımsız olarak çalıştırılmış olup bu 30 farklı çalıştırma sonunda elde edilen yapı ağırlıklarının ortalaması üçüncü kolonda, ortalama yapı analizi sayısı ise dördüncü kolonda verilmektedir. Otuz farklı çalıştırmanın standart sapması ve varyasyon katsayısı da beşinci ve altıncı kolonlarda verilmiştir.



**Şekil 11.** Yirmi beş çubuklu uzay kafes yapının farklı  $S_b$  ve  $N_c$  değerleri için BFO algoritmasından elde edilen varyasyon katsayı değişimleri

**Tablo 6.** 10 çubuklu düzlem kafes yapı için farklı  $N_{re}$  ve  $N_{ed}$  değerleri için elde edilen istatistik değerleri

$N_{re}$	$N_{ed}$	Ortalama Yapı Ağırlığı(N)	Ortalama Analiz Sayısı	Std Sapma	$V_k$ (%)
5	2	21052.8	9101	21.77	0.46
10	2	20859.5	16908	10.17	0.22
20	2	20854.9	37865	6.89	0.15
5	5	20938.7	19698	13.65	0.29
10	5	20858.2	37471	8.33	0.18
20	5	20843.4	79444	5.69	0.12
5	10	20890.6	37137	5.20	0.11
10	10	20846.8	71590	7.66	0.16
20	10	20835.4	148122	4.08	0.09

**Tablo 7.** 25 çubuklu uzay kafes yapı için farklı  $N_{re}$  ve  $N_{ed}$  değerleri için elde edilen istatistik değerleri

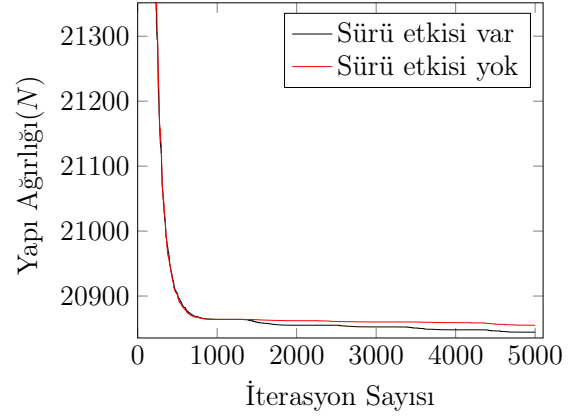
$N_{re}$	$N_{ed}$	Ortalama Yapı Ağırlığı(N)	Ortalama Analiz Sayısı	Std Sapma	$V_k$ (%)
5	2	2533.7	13257	6.85	1.20
10	2	2429.5	22796	1.10	0.20
20	2	2426.1	44575	0.57	0.10
5	5	2509.6	29008	4.32	0.77
10	5	2427.8	51741	0.77	0.14
20	5	2425.7	101569	0.20	0.04
5	10	2486.7	54883	4.76	0.85
10	10	2426.5	99573	0.21	0.04
20	10	2425.5	195265	0.10	0.02

Üreme sayısı değerleri 5, 10 ve 20 için elde edilen sonuçlar incelendiğinde ortalama yapı ağırlığı açısından en ağır yapıların üreme sayısı 5 olması durumunda ortaya çıktığı görülmektedir. Yapı analizi sayıları karşılaştırıldığında en az analiz sayılarının da üreme sayısı 5 olduğu durumda elde edildiği görülmektedir. Ancak üreme sayısının 5 olarak kullanılması halinde varyasyon katsayılarının 10 ve 20 olması durumlarına göre daha fazla olduğu görülmektedir. Üreme sayısının 10 olarak kullanılması durumunda yapı ağırlığı ve varyasyon katsayılarında belirgin bir azalma meydana gelmekle birlikte yapı

analizi sayılarının da yaklaşık olarak iki katına çıktığı gözlenmektedir. Üreme sayısı 20 için elde edilen en hafif ortalama yapı ağırlıklarının ve en düşük değerli varyasyon katsayılarının elde edildiği görülmektedir. Bunun yanında en fazla ortalama yapı analizi sayıları üreme sayısı 20 olması durumunda ortaya çıktığı görülmektedir. Üreme sayısının arttıkça elde edilecek yapıların daha hafif olması ve gerekli yapı analizi sayılarının da fazla olması beklenen bir durumdur. Üreme sayısı 5 ile 20 olması durumunda gerekli yapı analizi sayıları yaklaşık olarak dört kat artarken yapı ağırlıklarındaki azalma on çubuklu düzlem kafes yapı probleminde  $N_{re} = 2$  için %0.9,  $N_{re} = 5$  için %0.5,  $N_{re} = 10$  için %0.3, yirmi beş çubuklu uzay kafes yapı probleminde ise  $N_{re} = 2$  için %4.2,  $N_{re} = 5$  için %3.3,  $N_{re} = 10$  için %2.5 olmaktadır. Her iki örnek problem için de üreme sayısı 20 ve ortadan kaldırma-yeniden dağılma sayısı 10 olması durumunda en hafif yapıların elde edildiği görülmektedir. Bunun yanında bahsi geçen değerler kullanılması durumunda varyasyon katsayısının da en az olduğu görülmektedir. Ancak en fazla yapı analizi sayıları da bu parametrelerle ortaya çıkmaktadır. Ancak üreme sayısı 20 ve ortadan kaldırma-yeniden dağılma sayısının 5 olarak kullanılması durumunda on çubuklu düzlem kafes yapı probleminde yapı analizi sayısı yaklaşık olarak yarıya düşerken ortalama yapı ağırlığındaki artış %0.038 kadar olmaktadır. Yirmi beş çubuklu uzay kafes probleminde ise aynı parametreler için ortalama yapı analizi sayısı benzer şekilde yaklaşık olarak yarıya düşerken ortalama yapı ağırlığındaki artış %0.008 kadar olmaktadır. Her iki problem için de yapı ağırlığındaki artış miktarı mühendislik açısından önemsenmeyebileyecek düzeyde olurken yapı analizi sayılarında yarıya yakın azalmalar meydana gelmektedir. Bu sebeple çok hassas çözüm elde edilmesi gerekmeyen durumlarda üreme sayısı 10 veya 20 seçilmesinin yeterli olacağı değerlendirilmektedir. Ortadan kaldırma-yeniden dağılma sayısının hızlı çözüm istenmesi halinde 2 olarak seçilmesi yeterli olabilecektir. Ancak hem hassasiyetin artması hem de nispeten hızlı çözüm elde edilmesi istenmesi halinde  $N_{re} = 5$  olarak kullanılması uygun olacaktır.

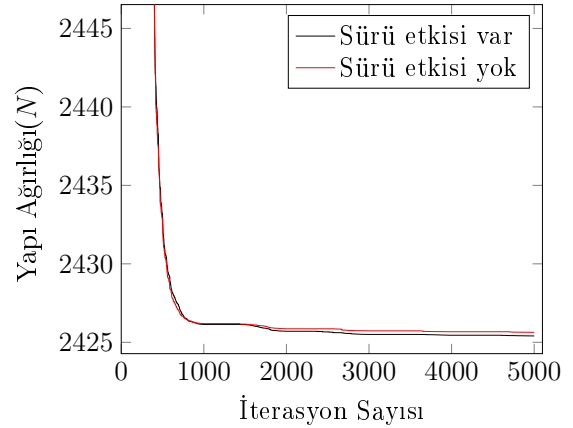
#### 4.6. Sürü etkileşiminin etkisi

Sürü etkileşiminin ihmal edilmesi ve dahil edilmesi durumunda iterasyon sayısına bağlı olarak yapı ağırlığı değişimleri on çubuklu düzlem kafes yapı için Şekil 12'de ve yirmi beş çubuklu uzay kafes için Şekil 13'de verilmiştir. Bahsi geçen grafikler BFO parametreleri  $S_b = 40$ ,  $N_c = 50$ ,  $N_s = 100$ ,  $N_{re} = 20$ ,  $N_{ed} = 5$  ve adım uzunluğu değişken, başlangıcı  $C(i)_0 = 20.0$  olması durumunda elde edilmiştir. BFO algoritması diğer etkilerin incelenmesinde olduğu gibi sürü etkileşiminin etkisi incelenirken de 30 bağımsız rastgele çalıştırma gerçekleştirilerek uygulanmıştır. On çubuklu düzlem kafes yapı için sürü etkileşimi ihmal edildiğinde 30 analizden elde edilen ortalama yapı ağırlığı 20855.0N olmuştur. Aynı problem için sürü etkileşimi dahil edildiğinde ortalama yapı ağırlığı 20844.4N olarak elde edilmiştir. İki çözüm arasındaki fark %0.051 olmaktadır. On çubuklu düzlem kafes yapı probleminde sürü etkileşimi ihmal edilmesi durumunda ortalama 79127 yapı analizi gerçekleştirilirken, sürü



Şekil 12. 10 çubuklu kafes yapı için sürü etkileşimi etkisi

etkileşiminin dahil edilmesi halinde ortalama 80554 yapı analizi gerçekleştirilmiştir. Yapı analizleri arasında fark olmadığı söylenebilir.



Şekil 13. 25 çubuklu kafes yapı için sürü etkileşimi etkisi

Yirmi beş çubuklu uzay kafes probleminde ortalama yapı ağırlıkları sürü etkileşimi ihmal edilmesi ve dahil edilmesi durumlarında sırasıyla 2425.7N ve 2425.4N olarak elde edilmiştir. İki çözüm arasındaki fark %0.011 olmaktadır. Bunun yanında sürü etkileşimi ihmal edilmesi durumunda ortalama 100343 yapı analizi gerçekleştirilirken, sürü etkileşiminin dahil edilmesi halinde ortalama 100913 yapı analizi gerçekleştirilmiştir. İki durum arasındaki ortalama yapı analizi farkı yok denilebilecek seviyededir.

#### 4.7. Kafes yapı örnek sonuçları

Bakteri sayısı  $S_b = 40$ , yüzme sayısı  $N_s = 100$ , kemotaksis sayısı  $N_c = 50$ , üreme sayısı  $N_{re} = 20$ , ortadan kaldırma-yeniden dağılma sayısı  $N_{ed} = 5$  ve adım uzunluğu değişken olarak kullanılması durumunda on çubuklu düzlem kafes için BFO algoritmasından elde edilen sonuçlar Tablo 8'de verilmiştir. Aynı tabloda farklı çözüm yöntemleri ile aynı problemi ele alan çeşitli araştırmacıların elde ettikleri sonuçlar da yer almaktadır. Yirmi beş çubuklu düzlem kafes yapı problemi için de aynı parametreler kullanılarak elde edilen sonuçlar Tablo 9'da yer almaktadır. Yetmiş iki çubuklu uzay kafes yapının optimum çözümünden elde edilen değerler Tablo 10'da yer almaktadır. BFO

**Tablo 8.** On çubuklu düzlem kafes yapı sonuçları

Grup No.	Kesit Alanları ( $cm^2$ )					
	Lee ve Geem [29]	Li ve diğ. [30]	Farshi ve Alinia-Ziazi [31]	Sönmez [12]	Aslani ve diğ. [32]	Bu çalışma
1	150.000	150.664	151.787	151.413	150.703	151.322
2	0.658	0.645	0.645	0.652	0.645	0.645
3	166.000	164.529	163.187	162.832	162.038	159.813
4	93.613	91.935	92.748	92.606	92.580	92.903
5	0.645	0.645	0.645	0.645	0.645	0.645
6	12.755	12.723	12.710	12.710	12.710	12.710
7	78.774	79.761	80.026	80.084	80.116	80.826
8	81.355	83.187	82.742	83.180	82.716	84.103
9	131.355	131.329	131.161	131.187	131.658	131.567
10	0.645	0.652	0.645	0.645	0.645	0.645
W(N)	20767.9	20805.6	20807.9	20804.7	20804.3	20806.9
Aşılan kısıt	$3.561 \times 10^{-3}$	$25.000 \times 10^{-6}$	-	-	-	-

**Tablo 9.** Yirmi beş çubuklu uzay kafes yapı sonuçları

Grup No.	Kesit Alanları ( $cm^2$ )			
	Li ve diğ. [30]	Sönmez [12]	Farshi ve Alinia-Ziazi [31]	Bu çalışma
1	0.065	0.071	0.065	0.065
2	12.710	12.768	12.890	12.884
3	19.458	19.374	19.245	19.213
4	0.065	0.065	0.065	0.065
5	0.065	0.065	0.065	0.065
6	4.477	4.452	4.413	4.413
7	10.845	10.832	10.806	10.806
8	17.052	17.110	17.206	17.206
W(N)	2425.1	2425.1	2425.9	2425.0

algoritmasında her üç problem için de başlangıç adım uzunluğu  $C(i)_0 = 20.0$  olarak alınmıştır. Sürü etkileşimi ihmal edilmiştir.

Tavsiye edilen parametrelerin kullanılması ile üç örnek problem için elde edilen en hafif kafes yapı ağırlıkları Tablo 8, Tablo 9 ve Tablo 10'da verilmektedir. On çubuklu düzlem kafes yapı örneği için elde edilen en hafif yapı ağırlığının referans alınan beş değerden dördünden çok az da olsa daha ağır olduğu görülmektedir. Ancak literatürde verilen sonuçlardan ikisinin optimizasyon probleminin kısıtlarını bir miktar aştığı göz ardı edilmemelidir. Bu çalışmada elde edilen sonuçların tamamında üç örnek problem için de aşılacak kısıt bulunmamaktadır. Bu açıdan bakıldığında elde edilen sonucun literatür ile uyumlu olduğu değerlendirilmektedir. Yirmi beş çubuklu uzay kafes probleminde ise bu çalışmada elde edilen en hafif yapı ağırlığı referans alınan çalışmalara göre çok az daha hafif olarak elde edilmiştir. Bu örnek problemin sonuçlarının da literatürdeki sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir. Benzer şekilde yetmiş iki çubuklu uzay kafes yapı örneğinde de literatür sonuçları ile yakın değerlerin elde edildiği görülmektedir.

On çubuklu düzlem kafes yapı ve yirmi beş çubuklu uzay kafes yapı örneklerinin 30 farklı çözümü sonunda elde edilen varyasyon katsayısı değerleri gerçekleştirilen

analizler ile beraber önceki bölümlerde paylaşılmıştı. Yetmiş iki çubuklu uzay kafes yapının 30 bağımsız analizi sonunda ortaya çıkan en hafif yapı ağırlığı 1693.7N olmaktadır. Bunun yanında ortalama yapı ağırlıkları 1705.7N ve elde edilen en kötü yapı ağırlığı değeri ise 1738.9N'dur. Bu örnek için standart sapma 2.61 ve varyasyon katsayısı ise %0.68 olmaktadır. Analizlerden bağımsız olarak çözülen çubuk sayısı diğer iki örneğe göre nispeten fazla olan bu örnek problemde elde edilen bulguların diğer iki örnek problemde elde edilenlerle uyumlu olduğu görülmektedir.

## 5. Tartışma ve Sonuç

Bakteri yiyecek arama algoritmasının kafes yapıların en hafif tasarımı problemlerinde kullanılması durumunda yüzme sayısının 10 olarak kullanılmasının -bir miktar adım uzunluğu parametresine bağlı olmakla beraber-yetersiz kaldığı görülmüştür. Yüzme sayısının 100 veya 1000 olarak seçilmesi durumunda elde edilecek sonuçlar arasındaki farkın önemsiz seviyelerde kaldığı ancak gerekli yapı analizi sayılarının oldukça fazla olduğu görülmektedir. Bu nedenle yüzme sayısının 100 olarak kullanılması tavsiye edilmektedir. Adım uzunluğu parametresinin yüzme sayılarının farklı değerlerine etki ettiği çalışmanın bulgularından anlaşılacakla birlikte her farklı problem için



**Tablo 10.** 72 çubuklu uzay kafes yapı sonuçları

Grup No.	Kesit Alanları ( $cm^2$ )		
	Dede ve diğ. [35]	Camp [33]	Bu çalışma
1	10.98	11.99	11.70
2	3.20	3.26	3.31
3	0.65	0.65	0.65
4	0.65	0.65	0.65
5	8.31	8.05	8.75
6	3.03	3.40	3.37
7	0.65	0.65	0.65
8	0.65	0.65	0.65
9	3.26	3.36	3.23
10	3.55	3.34	3.61
11	0.70	0.65	0.65
12	0.76	0.65	0.65
13	0.99	1.01	1.03
14	3.90	3.55	3.29
15	2.85	2.53	2.74
16	3.90	3.82	3.46
W(N)	1700.8	1689.7	1693.7

adım uzunluğunun hangi değer seçilmesi gerektiği ile ilgili olarak deneme-yanılma süreciyle belirlenmesinin gerektiği anlaşılmaktadır. Bunun yerine bu çalışmada önerilen adım uzunluğu parametresinin üreme iterasyonlarına bağlı olarak değişken olarak kullanılması adım uzunluğunun hangi değer olarak kullanılması problemini ortadan kaldırdığı görülmektedir.

Algoritmada kullanılan bakteri sayısının 40 ve daha fazla olması durumunda kemotaksis sayısının da 50 ve üzeri seçilmesi halinde elde edilen sonuçların dağılımı ve değerlerinin yaklaşık olarak aynı olduğu söylenebilir. Bakteri sayısının artmasıyla birlikte elde edilen yapı ağırlıkları az miktarda iyileşirken gerçekleştirilmesi gereken yapı analizi sayıları büyük oranda artmaktadır. Bu durum kemotaksis sayıları için de geçerlidir. Bakteri sayısının 40, kemotaksis sayısının 50 olarak uygulanması makul sürelerde tatmin edici sonuçların alınmasını sağlayacaktır.

Üreme sayısı lokalde arama iterasyon sayısını, ortadan kaldırma-yeniden dağılma sayısı ise aramanın yalnızca lokalde kalmamasını sağlamak amacıyla kullanılan parametrelerdir. Bu değerlerin mümkün mertebe yüksek seçilmesi daha iyi sonuçların elde edilmesini sağlayabileceği düşünülse de bu parametrelerdeki artışın gerekli kıldığı yapı analizi sayısı oldukça fazla olmaktadır. Buna karşılık yapı ağırlığındaki azalma oranı analiz sayısı ile karşılaştırıldığında aradaki ilişkinin doğrusal olmadığı anlaşılmaktadır. Elde edilen bulgular göz önünde tutulduğunda üreme sayısının 20, ortadan kaldırma-yeniden dağılma sayısının ise 5 olarak kullanılması durumunda makul sürelerde uygun sonuçların alınabildiği, algoritmanın farklı zamanlarda çalıştırıldığında elde edilen sonuçlar arasındaki varyasyon katsayılarının düşük seviyelerde kaldığı görülmektedir.

Sürü etkileşiminin dahil edilmesi ve ihmal edilmesi durumları arasında yapı ağırlığı açısından bakıldığında

iki çözüm arasındaki farkın %0.05 ve altında olduğu görülmektedir. Bu farkın önemli olmadığı, en hafif kafes yapı tasarımı problemlerinde sürü etkileşiminin ihmal edilebileceği düşünülmektedir.

Bakteri yiyecek arama optimizasyon algoritmasının topolojisi belirli olan en hafif kafes yapı tasarımı problemlerinde başarılı olarak uygulanabileceği görülmektedir. Bunun yanında en hafif kafes yapı tasarımı problemleri için algoritmada kullanılacak parametre değerlerinin belirlenmesi ile ilgili olarak yapılan çalışmaların uygun değerlerin seçiminde yol gösterici olacağı düşünülmektedir. Ek olarak algoritmanın önemli parametrelerinden olan adım uzunluğunun tespiti ile ilgili önerilen tekniğin de daha az yapı analizi ile daha hafif yapıların elde edilmesine katkı sağladığı sonucuna varılmaktadır.


### Kaynakça

- [1] Dorn, W. S., 1964. Automatic design of optimal structures, *Journal de mecanique* 3 25–52.
- [2] Rajeev, S., Krishnamoorthy, C. S, 1997. Genetic Algorithms-Based Methodologies for Design Optimization of Trusses, *Journal of Structural Engineering*, 123 (3)
- [3] Dorigo, M., Di Caro, G., 1999. Ant colony optimization: a new meta-heuristic, *Proceedings of the 1999 Congress on Evolutionary Computation-CEC99*, 6-9 July, Washington, 1470–1477.
- [4] Kaveh, A., Talatahari, S., 2009. A particle swarm ant colony optimization for truss structures with discrete variables, *Journal of Constructional Steel Research*, 65 (8-9), 1558–1568
- [5] Geem, Z. W., Kim, J. H., Loganathan, G., 2001. A New Heuristic Optimization Algorithm: Harmony Search, *SIMULATION*, 76 (2), 60–68
- [6] Glover, F., 1990. Tabu Search - Part I, *ORSA journal on Computing*, 2 (1)
- [7] Glover, F., 1990. Tabu Search—Part II, *ORSA Journal on Computing*, 2 (1)
- [8] Bennage, W. A., Dhingra, A. K., 1995. Optimization of truss topology using tabu search, *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 38 (23), 4035–4052
- [9] Kennedy, J., Eberhart, R., 1995. Particle swarm optimization, *International Conference on Neural Networks*, 27 Nov.-1 Dec., Perth, 1942–1948
- [10] Schutte, J. F., Groenwold, A. A., 2003. Sizing design of truss structures using particle swarms, *Structural and Multidisciplinary Optimization*, 25 (4), 261–269
- [11] Karaboga, D., 2005. An idea based on Honey Bee Swarm for Numerical Optimization, *Technical Report TR06*, Erciyes University
- [12] Sonmez, M., 2011. Artificial Bee Colony algorithm for optimization of truss structures, *Applied Soft Computing* 11 (2), 2406–2418.

- [13] Sonmez, M., 2011. Discrete optimum design of truss structures using artificial bee colony algorithm, *Structural and Multidisciplinary Optimization* 43 (1), 85–97.
- [14] Passino, K. M., 2002. Biomimicry of bacterial foraging for distributed optimization and control, *Control Systems, IEEE*, 22 (3), 52–67
- [15] Devi, S., Geethanjali, M., 2014. Application of Modified Bacterial Foraging Optimization algorithm for optimal placement and sizing of Distributed Generation, *Expert Systems with Applications* 41 (6), 2772–2781
- [16] Niu, B., Wang, H., Wang, J., Tan, L., 2013. Multi-objective bacterial foraging optimization, *Neurocomputing*, 116, 336–345.
- [17] Sathya, P. D., Kayalvizhi, R., 2011. Modified bacterial foraging algorithm based multilevel thresholding for image segmentation, *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 24 (4), 595–615
- [18] Majhi. R., Panda, G., Majhi, B., Sahoo, G., 2009. Efficient prediction of stock market indices using adaptive bacterial foraging optimization (ABFO) and BFO based techniques, *Expert Systems with Applications*, 36 (6), 10097–10104
- [19] S. Hezer, Y. Kara, 2014, Eşzamanlı dağıtım ve toplamalı araç rotalama problemlerinin çözümü için bakteriyel besin arama optimizasyonu tabanlı bir algoritma, *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 28 (2), 373–382
- [20] Zhao, W., Wang, L., 2016. An effective bacterial foraging optimizer for global optimization, *Information Sciences*, 329, 719–735.
- [21] Biswas, A., Das, S., Abraham, A., Dasgupta, S., 2010. Stability analysis of the reproduction operator in bacterial foraging optimization, *Theoretical Computer Science*, 411 (21), 2127–2139
- [22] Chen, H., Niu, B., Ma, L., Su, W., Zhu, Y., 2014. Bacterial colony foraging optimization, *Neurocomputing*, 137, 268–284.
- [23] Karaboga, D., Basturk, B., 2007. Artificial Bee Colony (ABC) Optimization Algorithm for Solving Constrained Optimization, 12th International Fuzzy Systems Association World Congress, June 18-21, Mexico, 789–798
- [24] Kaveh, A., Bakhshpoori, T., 2013. Optimum Design of Space Trusses Using Cuckoo Search Algorithm With Levy Flights, *IJST, Transactions of Civil Engineering*, 37 (C1), 1–15.
- [25] Cheng, M. Y., Prayogo, D., 2014. Symbiotic Organisms Search: A new metaheuristic optimization algorithm, *Computers and Structures*, 139, 98–112
- [26] Cuevas, E., Cienfuegos, M., 2014. A new algorithm inspired in the behavior of the social-spider for constrained optimization, *Expert Systems with Applications*, 41 (2), 412–425
- [27] Deb, K., 2000. An efficient constraint handling method for genetic algorithms, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 186 (2-4), 311–338
- [28] Parpinelli, R. S., Teodoro, F. R., Lopes, H. S., 2012. A comparison of swarm intelligence algorithms for structural engineering optimization, *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 91 (6), 666–684
- [29] Lee, K. S., Geem, Z. W., 2004. A new structural optimization method based on the harmony search algorithm, *Computers & Structures*, 82 (9-10), 781–798
- [30] Li, L. J., Huang, Z. B., Liu, F., Wu, Q. H., 2007. A heuristic particle swarm optimizer for optimization of pin connected structures, *Computers and Structures*, 85 (7-8), 340–349
- [31] Farshi, B., Alinia-Ziazi, A., 2010. Sizing optimization of truss structures by method of centers and force formulation, *International Journal of Solids and Structures*, 47 (18-19), 2508–2524
- [32] Aslani, M., Ghasemi, P., Gandomi, A. H., 2018. Constrained mean-variance mapping optimization for truss optimization problems, *Structural Design of Tall and Special Buildings*, 27 (6), 1–17
- [33] Camp, C. V., 2007. Design of Space Trusses Using Big Bang–Big Crunch Optimization, *Journal of Structural Engineering*, 133 (7), 999–1008
- [34] Lamberti, L., 2008. An efficient simulated annealing algorithm for design optimization of truss structures, *Computers & Structures*, 86 (19-20), 1936–1953
- [35] Dede, T., Bekiroglu, S., Ayvaz, Y., 2011. Weight minimization of trusses with genetic algorithm, in: *Applied Soft Computing Journal*, 11, 2565–2575



## Biodiversity in the Lakes Region (Türkiye) and its Agricultural Importance

Hasan ÖZÇELİK\*<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Süleyman Demirel University, Science and Arts Faculty, Department of Biology, 32100, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 20.06.2018, Kabul / Accepted: 16.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.\*08\*.2019)

### Keywords

Flora,  
Biodiversity,  
Agriculture,  
Lakes Region,  
Economy

**Abstract:** Flora of Lakes region has not been fully worked out. Especially Burdur and Denizli have not been fully reflected in the literature since they have been studied less than our other vilayets. According to the results of the study; 406 (27%) in Isparta; 370 (22 %) in Burdur; 400 (18 %) in Denizli; 429 (29%) in Konya and 468 (32%) in Antalya were understood to be natural distribution of endemic plant taxa. The number of endemic plant taxa belonging to 53 families is 950. 530 taxa of them spread show in the region more than one. It is estimated that for each province will be added at least 15% more endemic taxa to this number.

**Vertical distributions** of the endemic taxa: 78 taxa (8%) between 0-500 m; 31 taxa (3%) between 500-1000 m; 91 taxa (10%) between 1000-1500 m; 59 taxa (6%) between 1500-2000 m; 29 taxa (3%) between 2000 and 2500 m; 10 taxa (1%) with 2500 m upper and 645 taxa (69%) with variable altitudes.

**Flowering months of taxa:** 1-3: 5 taxa (1%); 3-6: 333 taxa (36%); 6-9: 516 taxa (55%); 9-12: 12 taxa (2%) and unknown 44 taxa (5%). Gymnosperms (open seeded) and ferns were identified as 4 taxa (1 %).

**The IUCN threat categories** of the relevant taxa are: LR (cd) 127 taxa (13%); LR (nt) 78 taxa (8%); LR (lc) 288 taxa (30%); VU 176 taxa (19%); CR 41 taxa (4%); DD 16 taxa (2%); EN 168 taxa (18%) and 56 non-endangered taxa (6%).

Local endemics that have economic importance in the region are *Origanum minutiflorum*, *Sideritis erythrantha*, *Ballota cristata*, *Dorystoechas hastata*, *Rosa dumalis* subsp. *boissieri* var. *antalyensis*, *Muscari bourgaei*, *Orchis anatolica*, *Liquidambar orientalis*, *Abies cilicica* subsp. *isaurica*. Attention should be paid to the protection-using balance of these taxa. Sectoral stakeholders should be made more conscious. It should be sought the way to receive culture the taxa.

Approximately 120 vascular plants of the Lakes Region are candidate to be the industrial purposing. These important plants in the region are as follows; Poppy (*Papaver somniferum*), Caper (*Capparis* spp.), Centaury (*Hypericum* spp.), Rose/ rosehip (*Rosa damascena*, *R. canina*, *R. dumalis*, *R. alba*, *R. semperflorens*, *R. versicolor*, *R. borboniana*, *R. centifolia*, *R. gallica*), Lavander (*Lavandula stoechas*, *L. angustifolia* and *L. intermedia*), Sütçüler oregano (*Origanum minutiflorum*), Dedegül tea/ Kafaotu (*Cyclotrichum origanifolium*), Special-mint (*Calamintha nepeta*), Melissa / Lemon balm (*Melissa officinalis*), Baby's-breath(*Gypsophila arrostii* var. *nebulosa*), Sahleb (*Orchis*, *Ophrys* and *Dactylorrhiza* spp.) Blackberry (*Rubus* spp.), Terebinth (*Pistacia terebinthus*), Carnation (*Dianthus* spp.), Coriander (*Coriandrum sativum*), Hibiscus (*Alcea* and *Althaea* spp.), Fennel (*Foeniculum vulgare*), Love-in-a-mist (*Nigella sativa*, *N. damascena*), Dill (*Anethum graveolens*), Mint (*Mentha* spp.), Rosemary (*Rosmarinus officinalis*), Thyme (*Thymus*, *Origanum*, *Corydothymus* etc.) Linden (*Tilia* spp.), Poplar (*Populus* spp.), Willow (*Salix* spp.), Fıstıkçamı/ Pine (*Pinus pinea*), Pumpkin/ Gourd (*Cucurbita*, *Lagania* and *Luffa* spp.) etc.

## Göller Yöresi'nde (Türkiye) Bitkisel Biyoçeşitlilik ve Tarımsal Önemi

### Anahtar Kelimeler

Flora,  
Biyoçeşitlilik,  
Tarım,  
Göller Yöresi,  
Ekonomi

**Özet:** Yörenin florası tam olarak araştırılmamıştır, Özellikle Burdur ve Denizli, diğer vilayetlerimizden daha az çalışılmış olmalarından dolayı literatüre tam olarak yansıtılmamıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre; Isparta'da 406 (% 27); Burdur'da 370 (% 22); Denizli'de 400 (% 18); Konya'da 429 (% 29) ve Antalya'da 468 (% 32) endemik bitki taksonunun doğal dağılışı gösterdiği anlaşılmıştır. 53 familyaya ait endemik bitki taksonu sayısı 950'dir. Bunların 530 taksonu bölgede birden fazla lokalitede yayılışı göstermektedir. Her il için bu sayıya en az %15 daha fazla endemik takson eklenebileceği tahmin edilmektedir.

**Endemik taksonların dikey dağılımı:** 0-500 m arasında 78 takson (% 8); 500-1000 m arasında 31 takson (% 3); 1000-1500 m arasında 91 takson (% 10); 1500-2000 m arasında 59

takson (% 6); 2000-2500 m arasında 29 takson (% 3); 2500 m ve üstü rakımlarda 10 takson (% 1); değişken rakımlarla 645 takson (% 69)'dur.

**Florada çiçeklenme ayları:** 1-3: 5 takson (% 1); 3-6: 333 takson (% 36); 6-9: 516 takson (% 55); 9-12: 12 takson (% 2) ve bilinmeyen 44 takson (% 5). Gymnospermler (açık tohumlu) ve eğrelti otları 4 takson (% 1) olarak tespit edildi.

İlgili taksonların **IUCN tehlike kategorileri** şunlardır: **LR (cd)** 127 takson (% 13); **LR (nt)** 78 takson (% 8); **LR (lc)** 288 takson (% 30); **VU** 176 takson (% 19); **CR** 41 takson (% 4); **DD** 16 takson (% 2); **EN** 168 takson (% 18) ve 56 tehlike altında olmayan takson (% 6).

**Bölgede ekonomik önemi olan endemikler:** *Origanum minutiflorum*, *Sideritis erythrantha*, *Ballota cristata*, *Dorystoechas hastata*, *Rosa dumalis* subsp. *boissieri* var. *antalyensis*, *Muscari bourgaei*, *Orchis anatolica*, *Liquidambar orientalis*, *Abies cilicica* subsp. *isaurica*. Bu taksonların koruma-kullanma dengesine dikkat edilmelidir. Sektörel paydaşlar daha bilinçli hale getirilmelidir. Bu taksonları kültürü almanın yolları aranmalıdır.

Göller Yöresi'nde yaklaşık 120 damarlı bitki taksonu endüstriyel bitki olmaya adaydır veya endüstriyeldir. **Yöredeki bu önemli bitkilerden bazıları şunlardır;** Haşhaş (*Papaver somniferum*), Kebere (*Capparis* spp.), Kantaron (*Hypericum* spp.), Gül / Kuşburnu (*Rosa damascena*, *R. canina*, *R. dumalis*, *R. alba*, *R. semperflorens*, *R. versicolor*, *R. borboniana*, *R. centifolia*, *R. gallica*, ), Lavanta/Karabaşotu (*Lavandula stoechas*, *L. angustifolia* ve *L. hybrida* vs.), Sütçüler kekiği (*Origanum minutiflorum*), Dedegül çayı / Kafaotu (*Cyclotrichum origanifolium*), Hasnane (*Calamintha nepeta*), Oğulotu/ Melissa (*Melissa officinalis*), Çöğen (*Gypsophila arrostii* var. *nebulosa*), Sahleb (*Orchis*, *Ophrys* ve *Dactylorrhiza* spp.) Böğürtlen (*Rubus* spp.), Menengiç (*Pistacia terebinthus*), Karanfil (*Dianthus* spp.), Kışniş (*Coriandrum sativum*), Gülhatmi (*Alcea* ve *Althaea* spp.), Rezene (*Foeniculum vulgare*) Çörekotu (*Nigella sativa*, *N. damascena*), Dereotu (*Anethum graveolens*), Nane (*Mentha* spp.), Biberiye (*Rosmarinus officinalis*), Kekik (*Thymus*, *Origanum* and *Corydothymus* vb.), İhlamur (*Tilia* spp. ), Kavak (*Populus* spp.), Söğüt (*Salix* spp.), Fıstıkçamı (*Pinus pinea*), Kabak/ Sukabağı/Lif kabağı (*Cucurbita* ve *Lagania*, *Luffa* vs.) vb.

## 1. Introduction

Since the time of creation, mankind has paid attention to the environment. Meeting the nutritional, health and shelter needs of people throughout history has been a major problem. Most of the people did not look at the plants, did not examine them, only saw them. Some humans classified the plants to benefit. Useful and harmful, medical-aromatic; toxic-healing; food, timber, furniture purposes etc. They went to produce the plants they thought were very important so that natural and agricultural plants emerged. Among all plants, those with high economic value and high added value are being called "**Economic Plants**".

Wild (natural) plants are cheaper than cultivated plants and are more suitable for health. They are also ecologic and grow in the most suitable environment. They are the most important source of vitamins, antioxidants, minerals and nutrients. They are the ancestors of the cultivated plants. The first group used the plants for the treatment of many diseases. At the beginning of these plants are coming Medicinal and Aromatic plants. These group plants are also used in perfumery and cosmetics as skin care products. As their usage becomes widespread, they become industrial plants and they are switched to mass production. Drugs, food, spices, dyes, fiber, forage plants, furniture and decor plants are at the head of industrial plants.

Türkiye is a rich country attracting in the world with its biological diversity. For this reason, it is likened to an open air museum. This wealth is only in plants, species, breeds etc. but also the ecosystem diversity. The fact that the plants on the list are economically important. For example, the legume family in Flora of Turkey [1, 2] was written as a single volume. It is a family based food and feed plants. The wheatgrass (Poaceae) is the same. The family of Ballıbabagiller (Lamiaceae) and Kerevizgiller (Apiaceae) are also ones of the families are rich in medicinal and aromatic plants. These groups are large families in terms of number of taxa in Türkiye. Similarly, plant species developed in Türkiye, which are rich in the number of taxa, are generally economically valuable plant groups. **Rosaceae**, **Astragalus** (Geven in Turkish), **Onobrychis** (Korunga in Turkish), **Salvia**, **Sideritis**, **Nepeta** (Adaçayı in Turkish), **Trifolium** (Üçgül in Turkish), **Verbascum** (Sığırkuyruğu in Turkish), **Olea europea** (Zeytin in Turkish), **Hypericum** (Kantaron in Turkish) **Cyclotrichum origanifolium** (Kafaotu or Dedegülçayı in Turkish), **Papaver** spp. (Gelincik in Turkish). Samples can be duplicated.

The Mediterranean region is the center of medicinal and aromatic plants. In the oramental plants, families Rosaceae (Gülgiller), Caryophyllaceae (Karanfilgiller) and Scrophulariaceae (Sıracautugiller) are rich plant groups of Türkiye [1, 2].

The gene center of wild roses is identified as Dedegül Mountain (Isparta-Konya) in the Lakes region. Afyon /Haşgeş (*Papaver somniferum*) is an important medicinal raw material. Its agriculture is based on very old ones in the region. Afyonkarahisar has been given a source of inspiration for the name. Pamuk, Cotton (*Gossypium hirsutum*) is an important fiber plant of the Turks brought from Central Asia. It has been produced for centuries in the Mediterranean region. Kenevir, Hemp (*Cannabis sativa*) is also an important plant produced in the region for fiber purposes. Karpuz, Watermelon (*Citrullus lanatus*), Hıyar, Cucumber (*Cucumis sativus*) are the plants brought from Central Asia [3].

In recent times, there has been an increase in the number of natural plants in each area. The researches on the traditional use of plants have also increased significantly [4-8].

## 2. Material and Method

From 1994 year to the present day, works on the flora of the natural areas in the Lakes Region [9-13], their vegetations were carried out on medicinal and aromatic plants, field weeds [14] grown in agricultural areas. Floras of the provinces [7, 8; 12-14] were excluded. The collected plant samples were pressed according to the method, dried and adhered to their cartons. After the diagnosis [1, 2] into **GUL Herbarium** in Süleyman Demirel University. Some examples were given to **GAZI Herbarium**. Information and literature on local flora (medical, aromatic, poisonous, food, dye, fiber plants, etc.) for economic purposes in flora [15-17]. In addition, industrial facilities operating food, medical, aromatic plants on the site were visited. The products have been examined. In this report, natural flora, field weeds are analyzed and plants which have an important place in the cultivation of the region are listed by being interpreted with ecological conditions. Information about their economic importance and specific values were given. The ones important for the area were identified. Some proposals have been made to increase economic returns in agricultural production. In local plant names with the English name was written in general. The names of plants in Latin in the text were written fully for the first time, shortened by the initial letter in again writing and their authors of plants not written. Relations between the flora of the mountains and the well-grown agricultural plants of Lakes Region were interpreted and some suggestions were made.

## 3. Results and Discussion

Biodiversity means the richness of plant and animal species and variety richness within species. The Flora of Türkiye has a floristic richness as much as a

continent one. It is also like an open air museum. From an economic point of view, the majority of the Flora of Türkiye is composed of high-economic species such as drugs, food, spices, and paint. Plant diversity of the Lakes Region has been determined to a large extent. 2300 and 1600 vascular plant taxa grow in Isparta and Burdur, respectively. The flora of Konya, Denizli, Antalya and Afyonkarahisar were adequality not studied as far as those of Isparta and Burdur.

In the Lakes Region, a rich flora has emerged depending on the climate, soil and rock varieties. It is known that the region is one of the important plant differentiation centers of Türkiye. Many plants that have escaped from natural flora to agricultural areas have been spontaneously cultivated. Others were grown in the region by bringing them from natural flora or other areas. Microclimate, rocks, soils, flora, vegetation and human endeavors have all been influential in the success of agriculture in the region. From the surrounding volcanic rocks, vast mineralized loamy soils have formed. The most important of the volcanic rocks is pumice and boron. It is known that this material is effective in fertile soil formation. There are various minerals in the structure of the rocks in the region. The mineral amount and varieties that the plant needs is in these rocks. Well-developed economic plant groups in the region and their relationship with flora are described below:

### 3.1. Food plants

Vegetable and fruit farmings are common in the region. There are a large number of naturally occurring taxa belonging to the Solanaceae family. Poaceae and Fabaceae place in first three families in natural floristic research areas in general. Plants that are cultivated in the region are provided with a natural flora, both taxon-based and diversity-based. These two large families are the most important group of agricultural plants in Türkiye.

Kebere/ Kapari, Capper (*Capparis* spp.): Although they are perennial plants and have been in Türkiye for many years. Their importance has been understood in recent years [18]. Beside being evaluated as vegetable, it is used abundantly in medicine, cosmetics, paint and feed industry in many world countries. In Türkiye and in the region are two species of the capers as *Capparis spinosa* and *C. ovata*. Buds, berry, and root bark of them are known as diuretics, constipation and forceps. Used part economically of them is mainly buds. The buds are generally used for food. The flower buds collected from nature in Türkiye, between 1995 and 2000, it started to take an important place in exports with an average production amount of 5000 tons and a value of 15 million dollars. The lamb is considered to be a suitable plant in economic evaluation of areas

considered as non-agriculture [18]. In the food industry, *C. ovata* is the most preferred.

Sahlep, Sahlep (*Orchis*, *Ophryis*, *Cephalanthera* and *Dactylorhiza* spp.): An important part of the diversity of sahlep plants is in the Lakes Region. But what kinds of genres exist in the area? The population sizes of species are also not specific. The tubers are used for food and medical purposes. It is common sense that it gives a feeling of satiety and is useful against gynecological diseases. In the Bucak district, sahlep tubers are collected for commercial purposes. The most important place in the production of sahlep in Türkiye is Bucak city. Bucak sahlep (made from *O. anatolica*) is the most famous. Bucak district is also a center where other medical and aromatic plants are collected and traded. Approximately 120 million sahlep tubers per year are removed in Türkiye.

Zeytin, Olive (*Olea europea* subsp. *sylvestris*): The motherland is considered Eastern Mediterranean, ie Türkiye. Wild olive grows wild in the Mediterranean region up to 800 m. In Çandır (Sütçüler), Senir (Keçiborlu) and Antalya it naturally grown on the sides. Oil is obtained from both fruits and seeds. The amount of fat in the fruit is about 12 %. Oil droplets are collected in mesocarp cells. It is possible to produce oil from both fruit and kernel (seed). Olive is a valuable food ingredient at the same time. The most important of these is the raw material of the medical material. Bioactive substances have recently been obtained from olive black water (waste). *Oleuropein* is one of these. Leaves have higher bioactive content in terms of oleuropein.

Isparta Yağgülü, Rose (*Rosa damascena*): Rose production in Türkiye is done only in the Lakes region. Approximately 12,000 families have income from this sector. About 12,000 tons of rose flower are processed annually. After this process, about 2000 kg of rose oil is produced. The economic value of this oil is about 70,000-90.000 TL / kg. It is nearly exported to France all of them. In the food sector, it has an important place in the production of confectionery. Ice cream, Turkish delight, vinegar, syrup etc. is used as a raw material for roses or as a food additive in about 20 food products. It is also used for medical and cosmetic purposes. It is used in approximately 120 crops of cosmetics. Food stain was produced by us from the liquid liquid pulp. She joined in the confectionery and soft drinks. It gave positive results. In addition, vinegar production experiments were made. While vinegar from the flower can be produced, a vinegar of poor quality can be produced. As the color gets darker, the ability of the roses to grow is increasing. Therefore, we think that black roses can be produced better than paint.

Black cabbage is an important food as well as boiling paint is an important food additive. Buckthorn (*Rhamnus catharticus*) is a plant produced during the Ottoman period to produce fruits. In the same way, quality food dyes are obtained from the cranberry (*Cornus mas*) fruits.

Yerelması, Topinambour (*Helianthus tuberosus*): It is a food that is widely produced and consumed in the region and is eaten raw, especially for diabetes. Its tubers are sold in public markets and in transit. It is also planted in home gardens for ornamental purposes.

In agriculture, both wild and cured local culture plants are very important. In Ayazmana cemetery (Isparta) there are approximately 2000 lenght chestnut trees. These trees are planting. However, they are such a development that they have been a chestnut forest. This forest has been very important in terms of health due to its honey production, landscape value and the area of occupation. It is an agricultural biodiversity that is very useful, especially for sugar.

Crocuses in the region are grown abundantly in nature. Inspired by this, saffron production (*Crocus sativus*) was started about 10 years ago. Production is very successful. We hope to continue. Also the Groundworm (*Helianthus tuberosus*) and sunflower (*Helianthus annuus*) in the region are produced. These plants both give the environment a natural landscape appearance and also contribute to the production of honey and human health. Artichoke produced in Turkey and that most of these areas where we anticipate consumed in this region. It is known that the localization is good for diabetes, eaten raw and eating. Safflower (*Carthamus tinctorius*) is the same way. The success of these species in the natural flora Asteraceae family is one of the first 3 lies in the family. At least 5 species of wild aspirates and their relatives are naturally grown in the region.

Böğürtlen/Blackberry (*Rubus fruticosus*): It is produced for household needs in home gardens, specially for syrup and fresh food. Thorny, uneven; fruit is spherical and long type. Fruit, roots and leaves are used against diabetes. Ahududu, Raspberry (*R. idaeus*) is also used and produced for the same purposes. A large number of *Rubus* species naturally grow on the mountain of Dedegül. It is a species that is produced in the region for both landscape and food purposes. There are a large variety of species grown on roadside refuges, in home gardens and in parks. Its fruits and leaves are protection against diabetes. Fresh fruits are eaten or syrup made. In Antalya, there are farmers who produce folks to sell tourist hotels. Especially the Blackberry Black Sea region grows naturally in all regions in Türkiye. In recent years, there are a

number of blackberry varieties produced by breeding.

In the local public markets, especially in the first spring season, the villagers sell their plants from nature. We would like to draw attention to some of these: Tekesakalı/Yemlik (*Scorzonera* and *Tragopogon* spp.), Güneğik (*Cichorium intybus*), Toklubaşı (*Stachys* sp.), Karakavuk (*Chondrilla juncea*), Sorrel / Alamancar (*Rumex* spp.), Suteresi/Gerdeme (*Nasturtium officinale*), Isırgan/Dalağan (*Urtica dioica*, *U. urens*) are some of them. Small seedlings are collected from the poppy (*Papaver somniferum*) fields and the plant is rare. Small plants are also sold in markets. Fruits and fresh branch and inflorescences parts of Menengiç/Çöğre (*Pistacia terebinthus*) are used. They are consumed as spices, salad and dew. Some of these are chewing gum plants. We know that gum was produced and used for medical purposes. We continue to work on chewing gum plants. These aims not only for human health, but also for animal diseases. Most animal diseases are treated with medicines made from wild plants. For this reason, both some of them grow naturally and are grown.

**From fruit trees;** Kızılcık/ Ergenkirazı, Cornelian (*Cornus mas*), Ayva, Quince (*Cydonia oblonga*), Ceviz, Walnut (*Juglans regia*), Kiraz, Cherry (*Cerasus avium*), Vişne, Cherry (*Cerasus vulgaris*), Elma, Apple (*Malus sylvestris*), İncir/Yemiş, Figs (*Ficus carica*), Karadut, Black mulberry (*Morus nigra*), Alıç, Hawthorn (*Crataegus* spp.), Kuşburnu, Rosehip (*Rosa* spp.), Asma/ Üzüm, Grape (*Vitis vinifera*), Hünnap, Jujube (*Ziziphus jujuba*), Ahlat, Wild pear (wild *Pyrus* spp.), Muşmuşa/ Beşbiyık, Medlar (*Mespilus germanica*) etc. are widely produced in the region.

There are some families in the region that are important for bee farming and honey production. **Important families and Turkish names are mentioned below:** Ballıbabagiller (Lamiaceae), Maydanozgiller (Apiaceae/ Umbelliferae), Gülgiller (Rosaceae), Baklagiller (Fabaceae), Papatyagiller (Asteraceae), Ladengiller (Cistaceae), Ayıfındığıgiller (Styracaceae), Hodangiller (Boraginaceae), Sütleğengiller (Euphorbiaceae), İhlamurgiller (Tiliaceae), Apiaceae (Kerevizgiller), Ebegümeçigiller (Malvaceae) and Çamgiller (Pinaceae) are some of these.

In the past years, these aims have been expanded while mushroom picking has been medical and nutritional. However, the concern that people have about mushroom poisoning limits the amount of consumption. In the country, almost 40 edible mushroom species are collected for cooking purposes and 25 of them are traded or exported abroad. Kuzugöbeği (*Morchella esculanta* var. *rotunda*, *Morchella conica* var. *deliciosa*), Domalan

(*Rhizopogon luteolus*, *Russula delica* etc.). The mushrooms that have high economic importance and are eaten in the Lakes Region. Kuzugöbeği mushroom is sold fresh from 80-100 TL, shaded dried from 800-1000 TL/kg. Since the production is abundant in the region, it is dried and powdered in factories. Powder of it is sold in the name of "Mantar tozu". The price of fungus powder is approximately 150 TL. **White mushrooms:** Dolaman (*Rhizopogon luteolus*), İstiridye mantarı/ Kavak/Kayın mantarı (*Pleurotus ostreatus*) is found both locally and culturally. Burdur producing İstiridye mantarı can sell fresh İstiridye mantarı edible mushrooms from 15-30 TL / kg in the neighborhood markets. On the marine side, for medicinal purposes, on the side of Korkuteli (Antalya), the production of mushrooms for culinary purposes has recorded important steps. There are only restaurants in Denizli that produce food on mushrooms. **Yellow mushrooms:** Çıntar (*Lactarius deliciosus*), in some places also called Kanlıca Mantarı. These mushrooms are cooked and eaten. **Black mushrooms:** Truffle mushroom (*Tuber* spp.) is also an important herbal value. Some countries produce this mushrooming and gain serious economic benefits. 2000 TL / kg on the domestic market. It can be sold in Europe up to 3000 Euros. The people of the Lake Region can not make use of this mantar sufficiently. Most mushroom trade is done in Burdur province.

Almost everywhere in Türkiye, the mushrooms (*Morchella* spp.) are collected from nature and consumed or sold every year. In 2014, the "Kuzu göbeği" mushroom, which is 60-100 TL / kg, is an important source of income for local people. Most places traders come and buy their freshes from the villagers. In the same way, "Çıntar" mushroom is sold in abundance in Burdur and Muğla environs especially on roadsides. It is known to the people of the region that this mushroom scorpion, bee etc. against putting poisonous animals, it is beneficial. In recent years, mushroom production in the region has increased. *Agaricus bisporus* (edible mushroom, cultured mushroom) was started to produce oyster mushrooms. Experiments are also carried out for the production of lamb breasts and mushroom.

As side effects of medicines are learned and health problems increase, the functional tendency towards alcoholic beverages increases and the products are diversified. Functional foods gradually become a sectoral structure. The economic value of these foods is several times that of normal foods.

**Important functional food plants that can be produced for industrial purposes:** Geyik elması (*Eriolobus trilobatus*), Alıç /Yemişen (*Crataegus* spp.), Kuşburnu (*Rosa* spp.), Hünnap (*Ziziphus jujuba*), Beşbiyık (*Mespilus germanica*), Frenküzümü (*Ribes rubrum*), Kestane (*Castanea*

*sativa*), Kiraz (*Prunus avium*), Elma (*Malus sylvestris*), Böğürtlen (*Rubus fruticosus*), İdris/ Mahlep (*Cerasus mahalep*), İğde (*Elaeagnus angustifolia*), Yalancı ığde (*Hippophae rhamnoides* in only Antalya) Yerelması (*Helianthus tuberosus*, Gül (*Rosa damascena*), Kebere (*Capparis* spp.), Kanola (*Brassica napus*), Salep (*Orchis, Ophrys* and *Dactylorrhiza* spp.). Tirmis/Termis(*Lupinus albus*) seeds in brine are sold widely in local bazaar.

**Oil plants:** Zeytin, Olive (*Olea europea*), Menengiç/ Çöğre (*Pistacia terebinthus*), Susam (*Sesamum indicum*), Ayçiçeği (*Helianthus annuus*), Pamuk (*Gossypium hirsutum*) [19].

**Food dyes:** Aspir (*Carthamus tinctorius*), Şekerçi boyası (*Phytolacca americana*), Gül (*Rosa odorata, R. damascena*), Siyah üzüm/Asma (*Vitis vinifera*), Sumak/ Mavru (*Rhus coriaria*), Kırmızı pancar (*Beta vulgaris* var. *cruenta* etc.), Domates, Tomato (*Lycopersicon esculentum*) [5]. Karadut (*Morus nigra*), Kiraz (*Prunus avium*), Nar (*Punica granatum*), Soğan (*Allium cepa*), Sarımsak (*Allium sativum*), Quince(*Cydonia oblonga*), Currants (*Ribes rubrum*) etc.

**Important functional aromatic plants from an industrial point of view:** Laden/ Pamukluk otu/ Karağan (*Cistus creticus, C. salviifolius*), Püren/ Funda (*Erica arborea*), Tıbbi Adaçayı/ Şalba (*Salvia officinalis, S. tomentosa, S. argentea, S. aethiopsis*), Kekik (*Tymbra spicata* and *Thymus* spp., *Satureja* spp.), Mercanköşk/ Kekik (*Origanum minutiflorum, O. majorana, O. sipyleum, O. onites*), Gülhatmi (*Althea officinalis* and *Alcea* spp.), Kafaotu/ Kafasüpürgesi/ Karabaşotu/ Dedegül çayı (*Cyclotrichum origanifolium*), Çörek otu/ Karacotlam (*Nigella sativa*), Hasnane (*Calamintha nepeta*), Anason (*Pimpinella anisum*), Kışniş (*Coriandrum sativum*), Anason (*Pimpinella anisum*), Rezene (*Foeniculum vulgare*), Dereotu (*Anethum graveolens*), Kimyon (*Carum carvi*), Susam (*Sesamum indicum*), Nane (*Mentha* spp.), Beyşehir Çöveni (*Gypsophila arrosti* var. *nebulosa*) [14, 20-24].

### 3.2. Feed crops

Animal feeds are plants or special blends that hold an important place in the feeding. For example, Çakşır/Çaşır (*Ferula, Prangos* spp.) from Apiaceae and some Fabaceae species are fresh, although they are poisonous, they are harvested at the end of the growing season and fed to the animals by being dried and mixed with other foods. So, in animals, sickness is reduced, reproductive speed is increased etc. So some essential oil plants have aphrodisiac effects. Essential oils of some medicinal and aromatic plants, such as Biberiye/ Kuşdili, Rosemary (*Rosmarinus officinalis*), Kekik/ Thyme (*Thymus* and *Origanum* spp., *Satureja* spp., *Satureja* spp.) and Lavanta/ Lavender (*Lavandula* taxa) which are

confined to fish feeds, open the fish's appetite, as it grows faster. Breeding can be increased in all animals by eating lavender oil and rose pudding. Animal breeding can not be done without feed plants. Natural meadows and pastures are the areas where quality forages are abundant and cheapest produced. In many countries where conscious livestock production is made in pastures form the backbone of fattening. Feeding rate is considered an important measure of your development rate. Because if livestock is not produced, livestock must be made with fraudulent food. There are important grazing areas in the Lakes Region. These areas are mostly located around Şarkikaraağaç, Yalvaç, Eğirdir, Aksu, Senirkent (Isparta), Beyşehir (Konya), Düğer, Bucak, Ağlasun, Yeşilova, Karamanlı (Burdur). In the pastures, there are regular grazing plans, fair distribution of herbage yield to animal producers and breeding programs of degraded beverages.

Danaayağı (*Arum italicum*), İtüzümü (*Solanum nigrum*), Dügünçiçeği (*Ranunculus* spp.) are very poisonous when fresh (in flowering). But if they are dried after flowering they do not show the same effect. Koca Fiğ (*Vicia freyniana*), Kanyaş/ Kaynaşık/ Gelemge ayrığı (*Sorghum halepense*), Çemen (*Trifolium subterraneum* and so on) are also effective when they are fresh in animals, while they are little effective or ineffective when dry. From these plants, *Vicia freyniana* is an endemic species of Lakes Region and is a fast growing species. It is an important plant that can be cultivated as a feed plant.

**Feed plants:** Kocafiğ (*Vicia freyniana* (Endemic to the Lakes Region), other Fiğ (*Vicia* spp.), Korunga *Onobrychis* spp.), Mısır/ Kacadarı (*Zea mays*), Nohut (*Cicer arietinum*), Arpa (*Hordeum vulgare*), Çavdar (*Secale montanum*), Yulaf (*Avena fatua*), Buğday (*Triticum aestivum*). There are many meadows and pastures in the region. These areas are in Aksu, Sütçüler, Yenişarbademli, Senirkent, Uluborlu, Şarkikaraağaç, Yalvaç (Isparta); Ağlasun, Bucak, Düğer (Burdur). A large number of cattle are grazing in these areas. Cattle are usually sent to evening from morning, grazing. The animals come to the house or bar. Therefore, the region that feeds the bovine animals is a very important field. The products of these animals such as meat, milk, cheese, oil are very good quality. Small animals (sheep, goat etc.) are also grazing in wooded areas or forest openings, especially in the maquis areas. The products of these animals are equally valuable.

There are a number of plants that we used to know in the pasture: *Onopordum, Cirsium, Picnoman acarna, Cnicus benedictus, Carduus, Cartjhamus* species are the best examples. Pırnal oak (*Quercus coccifera*) is still the most important fodder plant of goats.

**Table 1.** Important feed crops of the Lakes Region (\*: culture form)

Taxa and Turkish names	Used Parts	Economic Priority
<i>Vicia</i> spp./ Fiğ	All over ground parts	Near Akseki and Isparta, the local people give the name "Fink". They are plants produced for feed
<i>Onobrychis</i> spp./ Korunga	All over ground parts	Some species are produced
<i>Trifolium</i> spp./ Üçgül	All over ground parts	It is also known as "scarlet". It grows naturally. It is fed to the animals.
<i>Trigonella</i> spp./ Çemenotu	All over ground parts	It grows naturally. It is fed to the animals.
<i>Medicago</i> spp./ Yonca	All over ground parts	It grows naturally. It is fed to the animals.
<i>Secale montanum</i> / Çavdar	All over ground parts	Naturally grown and cultivated. It is fed to the animals.
<i>Hordeum vulgare</i> * /Arpa	All over ground parts	It is grown for food purposes. The other part is straw and used as bait after the harvest has been completed.
<i>Triticum vulgare</i> * / Buğday	All over ground parts	It is grown for food purposes. After the barn has been harvested the other part is shredded, takes the name of straw and used.
<i>Avena fatua</i> / Yulaf	All over ground parts	It is grown for food purposes. The other part is straw and used as bait
<i>Beta vulgaris</i> * /Şeker Pancarı	Tuber roots	After the sugar is obtained, the waste (bagasse) is packaged into commercial feed. It's the cheapest bait.
<i>Zea mays</i> * / Silajlık Mısır	All over ground parts	Agriculture is done. It is grown for herb value. Then it is chopped into silage. Widely used.
<i>Brassica rapa</i> var. <i>rapa</i> / Yem şalgamı	Whole plant	Agriculture is done.

### 3.3. Medicinal and aromatic plants of the region

Taurus nomadic herders and shepherds often used tar obtained from the dwarf Çam, Pine (*Pinus* spp.), Ardiç, Juniper (*Juniperus* spp.), Göknar/İledin, Fir (*Abies cilicica*) and Katran/Sedir, Cedar (*Cedrus libani*) trees when treating animals, are known. They use this tar against the Crimean Congo Hemorrhagic Disease and the "Tetanus Disease". The tar called "Black Physician" which we frequently encounter in animal treatment is used as "Yakı"[13] in the recovery of cold sores and injuries in low back pain. Recently for the purpose, Katran Soap has been produced and sought after with modern techniques.

Aromatherapy is a treatment method based on aromatic plants. Important medicinal and aromatic plants in the field are:

Ceviz (*Juglans regia*): They expressed the definite cures by using "Yakı" making and applying by blowing with water. Çam, Pine (*Pinus* spp.): Chewing gum protects your dental health. Çıtırık/Çedimek/ Menengiç (*Pistacia terebinthus*): It says

that the defeat of the fruit protects the teeth. A food is prepared from the fruit with the name "Menengiç Kahvesi". The oil is very valuable in terms of medicine. It grows abundantly in the region naturally. Kadıntuzluğu/ Sarıçalı/ Karamuk (*Berberis vulgaris*): In the autumn, its roots are removed, cleaned and boiled. Gargling is done after the cold. It is expressed that toothache and wound in the mouth are good. Ebegümeçi (*Malva sylvestris* and *M. neglecta*): If gas is produced as a result of cold and chilling cold. It is mixed with the barley flour and it is used as "yakı". The leaves and flowers are used in effective substance. It is used against coughing and as an emollient. Hatmi/ Gülhatmi/ Gülfatma (*Althea officinalis*): Homeland is Eurasia. Especially the leaves are used. Effective substance is a trick. It is used against throat infections and inflammations. The tea of the flowers is drunk against infectious diseases. Drinking liquid extract obtained with water vapor is useful for lung diseases. Chest softener. *Alcea* genders are also used for the same purpose. The flowers are collected and shaded and dried. There are many kinds in the region and it naturally grows in abundance. Koyunotu/ Oğlanotu (*Teucrium polium*): It is boiled in a cold, waiting for 5-10 minutes, then 2 sips are drunk. It does not drink too much because it is painful. It grows abundantly in the region naturally. Suteresi/ Gölotu (*Nasturtium officinale*): Salad cancer patients are sick if the disease is fed. Recently, this plant has been largely forgotten. Even the number of those who now know the consumption side is very small. It seems that this drug was made against cancer in USA. Again in the United States, the algae of water algae (*Spirogyra* etc.) are used against goitre disease. It is known that all plants living in the water are rich in iodine, diseases such as tonsillitis and goitre are also caused by iodine deficiency in the body, and a germicidal mixture is made with the name of tentide iodine by dissolving in iodine alcohol.

Papatya (*Matricaria chamomilla*): Homeland is Mediterranean Region. It is the flower of the plant used as medicine. *Tripleurospermum* and *Anthemis* species are also used for the same purpose. The species diversity in the region is excessive. Some are smelly. Acıyavşan/ Pelinotu (*Artemisia absinthium*): Homeland is Eurasia. Fresh branches and flowers of the plant are used. In the chemical composition absinthine is glucose. In addition, it has tannin, etheric oil etc. It is used against stomach discomfort (car retention, digestive disorders, etc.) and muscle weakness. *A. campestris* is known in the region as "Püren". Its branches are spread over fig, apricot etc. the fruits of the plants are dried. The name of a local area around Gölçük Lake is Pürenovası. Take the name from this plant. Civanperçemi/ Ayvedana (*Achillea millefolium*): Homeland is Europe. Branch leaves and flowers are used. A glycoside named Achillein is on its way. It is



used against indigestion and cancer. Plant sap is a powerful antiseptic. The water is used against the degradation of food. *Achillea* and *Tanacetum* species are very common in the region. It grows naturally. Meryemana diken/ Devedikeni (*Silybium marianum*): Can also be used for liver. In the morning they are boiled and drunk. It is recommended to drink local tea against many internal diseases. These plants are exported to Türkiye. Aspir (*Carthamus tinctorius*) plant is an old food additive plant that was started to be cultivated in Anatolia 3000 years ago [18]. In 2004 year, 582 thousand tons of aspirate were produced in 720 thousand hectares of field in the world. The cartharmin substance produced from aspir flowers is important as natural dye raw material and also used as a spice. Several species of *Carthamus* are naturally grown in the region. Oğulotu/ Melissa (*Melissa officinalis*): Homeland is the Mediterranean region. The Mediterranean region is mostly grown in Central and Southern Europe. It is the leaves of the plant used as medicine. There is aphrodisiac effective. The wild forms are grown in abundant amounts on the sides of the Sütçüler, Aksu, Yenişarbademli cities. Tıbbi Adaçayı (*Salvia officinalis*): Homeland is the Mediterranean region. It is produced for economic purposes in the region. Aromatic plants are usually sold to transmissions. Especially Sütçüler is exported to Europe. Kekik/ Zahter (*Thymus serpyllum*): Homeland is Eurasia. The plant that is used as medicine is branches, leaves and flowers. The active substance is thymol. It is used against coughing and stomach discomfort. In the region, it is cultivated. One source of healing is thyme (*Thymus, Origanum, Satureja* and *Thymbra* spp.) and thyme oil. They are frequently used in both colds and tonsillitis. Oregano volatile oil is widely used both externally and externally in all infectious diseases in Taurus nomads. In Türkiye, such as *Satureja, Thymus, Thymbra, Coridothymus* and *Origanum* are also called thyme, and there are about 270 different species of plants used as thyme throughout the country. 70 of these species belong to the genus *Thymus*, 1 belong to the genus *Coridothymus* and some 10 belong to the genus *Satureja*. At least ¼ of these are grown or raised in the Lakes Region. Mercanköşk/ Kekik (*Origanum* spp.): The motherland is the Mediterranean region. There are about 20 species in the country. *O. majorana* in Akseki (Antalya) is known as "İncirkekiği". *O. minutiflorum* is known by the name of "Aşkekiği, Çorbakekiği, Yaylakekiği, Sütçüler kekiği, Totakekiği". *O. onites*; It is known as "Eşekkekiği, Bilyalıkekik, İzmir kekiği". *Origanum vulgare* subsp. *viride* is known as "İstanbul kekiği". Leaves and fresh bodied foods are used as spices. For this reason, *O. majorana* is called "Figurine" in the vicinity of Akseki. *Origanum* species have been used as medicines and spices since ancient times. Exported products of Türkiye. Our best selling products. While dairy cows are the most preferred,

there is no problem in the normal conditions of sale of all thyme to Europe. In recent times, cultural studies have accelerated. The most produced İzmir Kekiği, Donkey tyme in Turkish. The quality of the thyme produced is lower than the wild ones. Approximately 700 kilograms of thyme (rough weed) can be produced from a declination. It can be trimmed 3 times a year. Commercial value is 5 Tl / kg as roughage. *Origanum* species usually carry carvacrol and thymol as essential ingredients in essential oils. Essential oils obtained from *Origanum* species have some therapeutic effects, mainly coletogenic and antimicrobial effect. They can also be used in the pharmaceutical, cosmetic, perfume, liquor and soap industries. Kafaotu, Kafasüpürgesi, Karabaşotu, Dedegülçayı (*Cyclotrichum origanifolium*): It starts from Lake Region and spreads to Amanos Mountains (Adana, Hatay). While the top part is used as a spice, the oil is used for medical purposes (brain blood vessels, blood sugar lowering, blood pressure lowering etc.). It is a plant that is sold in abundance in Isparta. The fat content is 3-4%. There are 5 species of *Cyclotrichum* genus in Türkiye. *C. niveum* species grow abundantly in the steppe on the Malatya side and the oil content is 6% (very high) but the oil composition is not as good as *C. origanifolium*. The head swab is called Head scavenging because it opens the brain vessels and increases the blood flow to help solve the problems in the brain. It is used more extensively for *Lavandula stoechas*. Cultivation ways must be sought. Its soap can also be used in the industry. Nane, Yarpuz (*Mentha* spp.): It is etheric / volatile oil which is called "menthol" which gives noxious taste and pleasant smell. These volatile oils are collected in secretory follicles and secretory glands on the epidermis covering the fresh body and leaves. Menthol is widely used in the pharmaceutical industry. It is exported products of Türkiye. Yarpuz/Filisgin, Mint (*Mentha piperita*): Homeland is Western Europe. The part used as medicine is the leaves of the plant. The active substance is the menthol. It is used in mouth water production and soothing. There are about 10 kinds in Isparta. *M. pulegium* carries 42-49 % mentol. In the region, it is cultivated. Approximately 10 wild forms grow in abundance on the sides of Sütçüler, Aksu, Yenişarbademli. Especially *M. spicata* and *M. longifolia* are very common. They are used in oil production. For *Calamintha nepeta*, the villagers of Aksu (Isparta) given the name "Hasnane" and volatile oil is removed. It is a precious oil. Lavanta, Lavender (*Lavandula stoechas, L. angustifolia, L. intermedia*): They have a separate importance for the Lakes Region. They have very good odor. The flowers are collected while they are about to open and distilled to obtain volatile oil. The flowers are a force transmitter and diuretic. Its tea is drink against rheumatism. Used externally as soothing. It is known that active ingredients in Lavantia suppress hepatitis B and C virus, which cause liver cancer. It is an

important plant group used in the perfumery industry. The flowers protect from drying clothes from insects. As an insect repellent, it can be used in place of naphthalene (asifinic), which is prohibited for its use as carcinogenic in recent years. The distillation of lavender herb with water vapor also changes the economic value of the essential oil, oily water or oil under water produced. Recently Kuyucak village (Keçiborlu) is going to introduce lavender fields and products with tourism. The flowers are a force transmitter, a diuretic. Drink tea against rheumatism.

There are 3 species (*Lavandula stoechas*, *L. angustifolia*), *L. dentata* and 1 hybrid (*L. x hybrida*) called lavandin and 20 cultivars (*Super A*, *Grasso*, *Grasso Tina*, *English*, *Akmeşe*, *Munstead*, *Duch*, *Abrial*, *Sevtaopolis*, *Hemus*, *Ubileyna* etc.), members of the Lavender (*Lavandula*) genus are raised in the Mediterranean region only under the influence of Burdur Lake in the vicinity of Keçiborlu-Dinar, especially between Isparta-Burdur-Afyonkarahisar. The efforts to make a collection garden of all lavender varieties of Türkiye in MAREM (Isparta) have been going on for years.

Defne, Laurel (*Laurus nobilis*): The motherland is the Mediterranean region. In countries with Mediterranean coasts, abundance is found in and around the creek beds. By local people in Taurus mountains, it is called **Tehnel** or **Tehni**. The smell is hardly understood from the outside. Because etheric oil is an in-plant secretion. When the tissue is disintegrated, the odor will emerge. As a spice, in food it is very popular. It is an etheric oil and bitter substance that gives smell and taste. The leaves are especially preferred in fish dishes. The oil has very economically valuable. Especially, it is preferred in making soap for medical purposes.

Anason, Anise (*Pimpinella anisum*): Motherland is Asia. It has an etheric oil called anethol. This is also the substance that gives a burning flavor to the anise. Some cakes and alcoholic beverages are flavored with anise. It is also used in throat inflammations and stomach pain. Burdur province is produced in abundant quantities.

### 3.4. Isparta's important fragrant plant richness and vernacular names

There are aromatic plant varieties are 190 in Isparta province. Most of them can be cultivated in the region. The areas in which these crops are predominantly cultivated are Aksu, Sütçüler and Yenişarbademli districts which is rich in flora. From wild herbaceous plants; Kafaotu/ Karabaşotu/ Kafasüpürgesi/ Dedegül çayı (*Cyclotrichum organifolium*), Sahlep (*Orchis*, *Ophrys*, *Dactylorrhiza* spp.), Aşkekiği/ Yaylakekiği/ Bilyalı Kekik/ Eşekkekiği (*Origanum minutiflorum*, *O.*

*onites*), Yarpuz/ Nane (*Mentha* spp.), Evelik/ Kuzukulağı/ Labada (*Rumex* spp.), Madımak, Çobandegneği (*Polygonum* spp.), Çöven/ Çevgen (*Gypsophia* spp.), Karanfil (*Dianthus* spp.), Koyunotu/Oğlanotu (*Teucrium polium*), Bodurmahmut (*Teucrium chamaedrys*), Karakekik (*Tymbra spicata*), Adaçayı, Yaylaçayı, Dağçayı, İnceçay/Dallı (*Sideritis* spp.), Şalba, Adaçayı (*Salvia officinalis*, *S. tomentosa*), Papatya (*Anthemis*, *Matricaria* and *Tripleurospermum* spp.), Herdemtaze/ Altınotu/ Marsuvanotu (*Helichryssum* spp.), Ebegümeçi (*Malva sylvestris*, *M. neglecta*), Yavşan/ Pelin (*Artemisia absinthium*), Nevruzotu/ Arslanağzı (*Linaria* spp.), Nergiz (*Stenbergia lutea*, *Narcissus tazetta*), Çiğdem (*Crocus* spp.), Zambak (*Lilium*, *Iris* spp.), Meryemana dikenli/ Devedikeni (*Silybum marianum*), Dişotu/ Hiltan (*Ammi visnaga*), Öksürükotu (*Tussilago farfara*), Kardelen/ Nergiz (*Galanthus* spp.), Kantaron/ Binbirdelikotu (*Hypericum* spp.), Gülhatmi/ Gülfatma (*Alcea* and *Althea* spp.), Ballıbaba (*Lamium* spp.), Misk Adaçayı (*Salvia sclerae*), Gıvışkanotu (*Silene vulgaris*), Güneyik/Karakavruk (*Chondrilla juncea* and *Taraxacum* spp.), Karahindiba (*Cichorium intybus*), Sütlük (*Scariola* and *Sonchus* spp.), Isırgan (*Urtica dioica*), Şakayık (*Paeonia mascula*), Kediotu (*Valeriana officinalis*, *V. dioscoridis*), Yoğurtotu (*Galium* spp.), Dana ayağı (*Arum* spp.), Melekotu (*Angelica sylvestris*), Tavşancilotu (*Heracleum* spp.), yabancı soğanlar (*Allium* spp.), Sümbül (*Muscari bourgaei*, *M. muscarimi*), Ayrıkotu (*Agropyron repens*), Çakşırotu (*Prangos* and *Ferula* spp.), Yaraotu (*Glaucosciadium cordifolium*), Böğürtlen (*Rubus* spp.), Sakızotu (*Scorzonera* and *tragopogon* spp.), Şevketibostan (*Cnicus benedictus*), Çördük/ Tarhanaotu (*Echinophora* spp.) etc. are spread in the region.

**From forest trees:** Günlük/ Sığla (*Liquidambar orientalis*), Katran/ Sedir (*Cedrus libani*), Ardiç (*Juniperus excelsa*, *J. foetidissima*, *J. oxycedrus*), Çam (*Pinus brutia*, *P. nigra*), İledin/ Gökknar (*Abies cilicica*), Palamut Meşesi (*Quercus ithaburensis* subsp. *macrolepis*), Söğüt (*Salix* spp.) etc. are spread in the region.

**From the shrub group;** Kebere/ Kapari (*Capparis spinosa*, *C. ovata*), Sumak/ Mavru (*Rhus coriaria*), Papazkühlahı (*Eunymus latifolius*), Gelynyemişi/Erguvan (*Cercis siliquastrum*), İhlamur (*Tilia platyphlos*), Karaçalı/ Çaltı (*Paliurus spina-christi*), Defne (*Laurus nobilis*), Sivrikekik, Et kekiği (*Satureja* spp.), Karağan/ Laden (*Cistus* spp.), Mersin/ Murt (*Myrtus communis*), Kuşburnu/ İtburnu (*Rosa dumalis*, *R. canina*, *R. hemisphaerica*, *R. micranrantha* etc.), Püren, Funda (*Erica* spp.), Tesbih Çalısı/ Ayıfındığı (*Styrax officinalis*), Üvez/ Tekeelması (*Sorbus* spp.), Geyikelması (*Eriolobus trilobatus*), Hayit (*Vitex agnus-castus*) etc. are spread in the region.

**From herbal culture plants;** Carnation, Clove, Opium, Garlic, Onion, Aspen, Cumin, Radish, Turnip, Dill, Cress, Rocket, Fennel, Broccoli, Cabbage, Mint, Thorn, Corn, Pumpkin, Cucumber and Melon. A science called "ethnobotanic" refers to how plants are used throughout human history, especially for therapeutic purposes. The use of plants for treatment is a common occurrence in non-industrial countries. According to the World Health Organization (WHO) estimate; 80% of people in some Asian and African countries are still treating with this type of plant.

**Spice plants that benefit from the seed:** Hardal, Mustard (*Sinapis* spp.): The motherland is the Mediterranean region. Mustard seeds have an etheric oil and a glycoside called sinigrin in this oil. There are two types: *S. alba* (Ak hardal in Turkish), *Brassica nigra* (Kara hardal in Turkish). Their seeds are not bitter and can be used in meals.

**Some plants used as spices in Lakes Region:** These plants are important for honey bees. It is aimed at increasing the yield of honey or against the disease of bee. The pines that eat the fresh body and leaves of the pine trees are called "basara in Turkish". The pine honey produced by eating these babies is also called "başara balı in Turkish ". Here are some local names of some bee plants: Basara çamı/ Kızılçam: *Pinus brutia*, Kekik: *Thymus* spp., *Satureja* spp., *Origanum* spp., Gül: *Rosa damascena* and *R. semperflorens*, Geven: *Astragalus* spp., Lavanta: *Lavandula stoechas*, *L. angustifolia* and *L. x hybrida*.

**Important herbaceous aromatic plants cultivated in the region:** Dereotu, Dill/ Anise (*Anethum graveolens*), Kişniş, Coriander (*Coriandrum sativum*), Anason, Anise (*Pimpinella anisum*), Rezene, Fennel (*Foeniculum vulgare*), Kimyon, Cummin (*Carum carvi*), Turp, Radish (*Daucus carota*), Çörekotu (*Nigella sativa*), Canola (*Brassica napus*), Haşgeş/ Haşhaş/ Afyon, Poppy (*Papaver somniferum*), Pamuk, Cotton (*Gossypium hirsutum*), Susam, Sesame (*Sesamum indicum*), Çöven (*Gypsophila arrostii* var. *nebulosa*)...

**From trees:** Kestane/ Chestnut (*Castanea sativa*), Kiraz, Cherry (*Prunus avium*), Elma, Apple (*Malus sylvestris*, *M. domestica*), Badem/ Padem/ Payam, Almond (*Amygdalus communis*), Ceviz, Walnut (*Juglans regia*), Ayva, Quince (*Cydonia oblonga*), Beşbıyık/ Muşmula, Medlar (*Mespilus germanica*). Ihlamur, Linden (*Tilia* spp.): The motherland is unknown. It is the flowers and bracts of the plant used as medicine. Effective items are aroma and etheric oil. The bracts has a gelatinous and scarious structure. It has diaphoretic and diuretic potency. Along the Aksu stream, there are its natural communities. In recent years, it is a tree species widely used in urban landscape. The economic value

of flowers and woods are very high. The economic value of flowers is around 250 Tl / Kg. Mürver, Elderberry (*Sambucus nigra*): Homeland is Asia. The part used as medicine is its fruits and flowers. The effective ingredients are amygdalin, a chelate, an etheric oil, a tannin and a glycoside. The plant has diuretic and sweating effects. In Yeni Mahalle, Gelincik, Yakaören villages and old house ruins of Isparta are grown as abundance. *S. ebulus* is also very common in the region. Its fruits are of medical value. Kediotu, Valerian (*Valeriana dioscoridis*): Homeland is Eurasia. Rhizomes and leaves of the plant are used. Its active ingredient is valerian acid and various etheric oils. In case of nervous weakness, it is used against hysteria and heart attack. It has aphrodisiac effective and sedating. The plant are used for eye diseases. *V. officinalis* is also used for the same purposes. However, it does not grow naturally in the region and it is provided from the transmissions. Ardiç, Juniper (*Juniperus foetidissima*): It is common in the Northern Hemisphere. Meat cones of it are used. The active substance is pinicrin glycosides and etheric oils. It's good for throat inflammation and indigestion. *J. communis*, *J. excelsa*, *J. oxycedrus* are used for the same purposes. *J. excelsa* and *J. foetidissima* logs are laid on the bottom of water wells to disinfect water. A bucket (water container) is made from the logs. Its woods are valuable. Primitive vegetation of the region is juniper forests. Lately, the soap made for medical purpose has been made widespread after the oil has been taken. Meyankökü, Liquorice (*Glycyrrhiza glabra*): Homeland is Asia. The active ingredient is glycerin, asparagine, resin, sugar and glycyrrhizin. It is usually used in the production of cough medicines. The raw materials are exported. This plant grows on the side of Konya. It is raw material of collagen. The fibers are kept cold in water for 2 hours than drink. Zambak, Süsen, Lily (*Iris germanica*): Domestic culture plants grown for ornamental purposes in the entire country. In recent years, in Isparta is an industrial plant. Lily oil is a very rare, valuable cosmetic raw material for this reason. The oil is important for smell and health. The fragrance called pilgrimage is the lily essence. In perfumery sector, it is preferred for pleasant odor. Its oil is obtained like other volatile oils. That is, its oil is obtained by water vapor distillation of crushed rhizomes. The volatile oil can be in various tones of blue color. This depends on the type of distillation used and the method of distillation. The Robertet company (Keçiborlu) is the only company in the production and sale of this product. She sells her products to France.

### 3.5. Important industrial plant species and Turkish names are mentioned below:

Üçgül (*Trifolium* spp.), Püren/ Funda (*Erica arborea*), Laden/ Karağan (*Cistus creticus*, *C. salviifolius*), Karaçalı/ Çaltı (*Paliurus spina-*

*christi*), Kekik/ Mercanköşk (*Origanum onites*, *O. vulgare* subsp. *hirsutum*), Şalba/ Adaçayı (*Salvia tomentosa*, *S. argentea*, *S. aethiopsis*), Çam (*Pinus brutia*, *P. nigra*, *P. pinea*), Ihlamur (*Tilia argentea*), Ayçiçeği (*Helianthus annuus*), Kestane (*Castanea sativa*), Kocayemiş (*Arbutus unedo*, *A. andrachne*) and Çöven (*Gypsophila arrostii* var. *nebulosa*) are very important plant species in beekeeping. Isparta has a chestnut stand at the age of 2000 in Ayazmana district. Most of these trees can be considered monumental trees.

### 3.6. Significant toxic medical plants in the region

The richest family on this subject is Solanaceae. Banotu (*Hyoscyamus niger*, *H. reticulatus*): Homeland is Eurasia. It is a common species throughout the country. Leaves and seeds are used. Hypocrite, a poisonous alkaloid, is an active ingredient. Used as a drug. Tatula/ Boru çiçeği/ Tatula, Pipe flower (*Datura stramonium*): It is a common species throughout the country. Its leaves and seeds are used as medicines. Effective materials of it are Atropine and Hyocyanin. It is used for asthma and cough. It is suitable for the production of alkaloids Atropine and Hyocyanine. *D. inoxia* naturally grows on the side of Keçiborlu and used for the purpose. Yüksük otu, Thorny grass (*Digitalis purpurea*): Homeland is Central Europe. Leaves are used. Inherent substance Digitalin alcohololide. It is specially grown for production. Eğreltiotu, Fern (*Aspidium filix-mas*): Used as a rhizome drug. It has Felix acid, floroglucin and tannin. It is used as a worm reducer. Ökseotu/ Çekem/ Burç, Mistletoe/ Zodiac (*Viscum album*): This species grows naturally in fruit and forest trees in abundance. Birds are used as food and medicine. It is fed to pets at certain intervals for pharmaceutical purposes. Growers in forest trees are used for lung cancer, and those who grow in fruit trees are used for stomach cancer.

### 3.7. Important ornamental plants

Şakayık / Ayıgülü (*Paeonia mascula*), Erguvan/ Gelin Yemişi (*Cercis siliquastrum*), Gül (*Rosa odorata*, *R. canina*, *R. dumalis*, *R. alba*, *R. moschata*, *R. centifolia*, *R. banksiae*, *R. alpina* etc.), Kekik (*Origanum* spp.), Karağan, Çobançırası (*Phlomis grandiflora* etc.), Papazkühahı (*Eunymus latifolius*), Akçağaç/Şimşir (*Acer* spp.), Mürver (*Sambucus nigra*).

### 3.8. Fiber plants

Kendirotu/ Kenevir (*Cannabis sativa*), Pamuk/ Pambuk (*Gossypium hirsutum*), Keten (*Linum usitatissimum*).

## 4. Discussion and Conclusion

At the end of the paper, the relationship between flora, vegetation, climate and culture of it was

emphasized. A list of the important plants produced for industrial purposes are given in different areas of the region; suggestions for the development of agriculture have been made. It is seen that the floristic structure is very important especially in medicinal and aromatic plants in local agriculture. It was understood that the elements of wild flora were a sign of the well-developed breed and the families that had to be produced in the local agriculture. It was explained that the success of the strawberry creations in Şarkikaraağaç city is the success from Kızıldağ flora and the success in the production of sugar beans is one (Fabaceae/Leguminosae) of the first 3 families of natural flora pulses. The success in the production of oil rose is coming from the Dedegül mountain which is the gene center of rose genus. Dedegül Mountain, which is seen as the most important biodiversity center in the Lakes Region, was added to Kızıldağ National Park in 2018 and it was taken under protection [25].

Turks did not want to leave the experience of nomadism throughout history. Despite the fact that this style of life has weakened in recent years, it is still not abandoned. This experience is not an obligation, it is a choice. Therefore, local people who live especially in rural areas know wild plants more closely than our resident adaptable people and know better to use them. Over time, they begin to cultivate the most beneficial crops, and so the plants are cultured and traded. Local people who are in harmony with established life are more familiar with wild plants and skilled in hand because they can easily reach to modern hospitals and pharmacies. Because the obligation in the cities is not inhabited, there is not much need for folk medicine. The place of folk medicine leave for modern medicine.

People in Keçiborlu and its surrounding produce rose, lavender and lily. The industrial facilities related to the topic of the field where the other fragrant plants such as thyme, sage, juniper etc. are also processed are intensified. It will be a correct name to say "Itr Valley/ Fragrance Valley" to this area and it will be an effective slogan in tourism. Local authorities are expected to consider this proposal. The Provincial Directorate of Agriculture is also advised to evaluate the Keçiborlu area for scented plants.

### Lakes Region's industrial scented plants:

According to the order of importance; rose, lavender, lily, cappari, thyme, yakbin, juniper etc. It is based on rose production based to *R. damascena*. Essential oil is obtained from these scented flowers. The economic value is about 8500 Euro / kg.

It is under the influence of a microclimate formed by the influence of Burdur Lake in the central state of the aromatic plants such as Keçiborlu (Gülköy, Kılıç, Senir, Ardıçlı, Kuyucak, Saracık villages) and

Güneykent (Gönen) and Burdur center villagers (İnar, İlyas, Karakent, Kavak, Başmakçı etc.). It is imperative to understand and protect the ecological significance of Burdur Lake in order to sustain the cultivation of aromatic plants in the region. There are important initiatives in the villages near Burdur Lake. They are both skilled in producing different agricultural plants and producing agricultural products. For example, in the village of İlyas (Burdur) vinegar varieties have been made since ancient times. The village is the most experienced field in vinegar production of the region. Burdur Dimrit of vinegars is local variety to Burdur lake. At the same time, settlement centers around Lake Burdur are the center of production and processing of medical aromatic plants. In the light of these endings, the suggestions for the development of agriculture in the region are as follows:

Organizations related to fragrant plants should be strengthened. Exchange of volatile oil plants should be established. Action plans should be prepared in line with the objectives of improving the sector's development and regional cooperation by evaluating the existing potential of the city; working groups and committees should be established to pass these plans to life.

In the vicinity of Keçiborlu-Dinar, agriculture-based industry should be encouraged. In fact, large industrial enterprises should be replaced by family/peasant type enterprises, factories should also undertake marketing of oil produced by small enterprises as well as production. Solid-fuel, portable, easily portable distillation equipment (boilers) are needed for villagers, families and small businesses.

Most of the fruit trees are of Mediterranean origin. At least half of the fruit trees in Türkiye are for the Rosaceae family. Mediterranean region is gene centers of medicinal and aromatic plants. Why is an extract and package factories established in a region that is the gene center of Umbelliferae (Kerevizgiller), Lamiaceae (Ballıbabagiller) and Rosaceae (Gülgiller), the question is still unanswered.

Most exported plants of Türkiye; thyme, laurel, cumin and mint. In import, it is cumin, cloves and ginger. Türkiye is 18th among the 110 exporters countries. And 5th among European countries. While Türkiye has export potential of 200 medicinal plant species, it can sell 70-100 species. Sütçüler thyme is the finest thyme species in the world. There is no sales problem.

Oregano production in Turkey is the most in Denizli. In addition to *Iris germanica* species, *Lilium* type may be more profitable if produced. *Lilium candidum* is a value that is more effective volatile oil than the current zambia.

It is a late work selection process in all fragrant industrial plants, especially rose, lavender and lily varieties. The types that are efficient and compatible with the Isparta ecological conditions should be identified, registered and agricultural production should be spread over those types. This is a result that can be achieved in collaboration with Industry-University. In addition to the essential oil, the production of oiled plant waters should also be emphasized. Especially this process falls into small businesses. The inadequacy of quality rose water production in Isparta is sad. In order to increase processing time, drying and storage of raw material should be sought. In Süleyman Demirel University, there is a need for an accredited laboratory that can analysis volatile oils and standardize volatile oils. In this way, the needs of the sector will be covered in Isparta.

The economic value of the Sahlep group is very high. The gathering is also excessive in this measure. These crops must also be protected. The plans and projects should be carried out for the economic purposes of each taxon and for the continuity of the generations after the studies for determining the distribution areas are made.

The production of some mushrooms from the nature has increased considerably in the region. In the end, the region became a mushroom production center. Drying facilities were established. However, it was not possible to reach the expected sales. While mushroom production and processing are becoming widespread in the region, ways to sell and make medicines should be sought.

**Important industrial plants from medical point of view:** Afyon/Haşhaş, Opium / Poppy (*Papaver somniferum*), Karabaş otu/ Lavanta, Lavander (*Lavandula* spp.), Isparta gülü, Isparta rose (*Rosa damascena*), Kuşburnu, Rosehips (*Rosa alba*, *R. dumalis*, *R. canina*, *R. beggeriana* vs.), Ökseotu/ Burç, Mistletoe (*Viscum album*), Acıyavşan/ Pelinotu, Bitterworm (*Artemisia absinthium*), Mürver, Elder-berry (*Sambucus nigra*), Yüksük otu, Thimble (*Digitalis purpurea*), Meryemana diken/Devedikeni, Thistle (*Silybium marianum*), Civan perçemi/ Ayvedana (*Achillea millefolium* etc.), Kantaron/ Binbirdelikotu (*Hypericum* spp.), Tatula / Boru çiçeği (*Datura stramonium*, *D. inoxia*), Papatya, Daisy (*Matricaria chamomilla*), Kırlangıçotu (*Chelidonium majus*), Eğirkökü (*Acorus calamus*), Gölsoğanı (*Leucojum aestivum*), Şekerotu (*Stevia* spp.).

There are very different habitats in Lakes region. The plant groups of each habitat indicate that the cultivation of the cultivated plants from the same group in the relevant area will be appropriate. In front of the Fabaceae family around Isparta, Sultan Mountains, Köprülü Kanyon, indicates the suitability of the ecological environment for growing legumes. The first place around Lake Beyşehir shows the most

suitable growing area for Legumes like sugar bean. The presence of the Caryophyllaceae family and the genus *Silene* in the vicinity of Lake Gölçük (Isparta) indicates that the production of carnations in the village of Deregümü village (Isparta) will be successful. The arrival of the Rosaceae family in the Kızıldağ (in Şarkikaraağaç-Aksu) indicates that the production of strawberries will be successful. Samples can be duplicated. At the same time, the natural flora provides vital plant material for agriculture to the region. The richness of local flora in terms of economic plants has made the region an important agricultural center. The success of rose cultivation is explained by the fact that the gene center is the Dedegül mountain. This wealth is reflected in technology over time. In Burdur and Isparta, important agricultural machines are produced.

Medical aromatic plants are predominant in the region. In this respect, the richness of natural resources is more prevalent in the traditional life style of local people. Flora and vegetation are important factors in the development of a region. Plants produced in agriculture can be obtained from natural flora. The raw materials for agricultural production can also be made from wild plants grown in natural areas. The diversity and abundance in the natural flora gives an important indication of which plants can be produced easily in the cultivation of the region.

A rose museum in the region is unfortunately not established and its establishment is not on the agenda. Botanical Garden of Süleyman Demirel University is a very important opportunity for especially Isparta and Lakes region. The region regards this place as a promenade and a political polemic tool. We must increase our contributions to the region and country's economies by completing our missing directions and evaluating our Isparta province according to competitive conditions. We should also go to the rose sapling production and the fruit rose. We must capture modern technology in the process of roses. Fragrant plants for industrial purposes, especially oil roses, should be evaluated in the context of industrial plants. Oil rose is still in support of ornamental plant status. The rose farmer is hurting himself. Producer certified seedlings / seedlings should be given. In this way, production is standardized and brand value is increased. The sale of oil rose should be prohibited except for for oil rose farming. The varieties should be determined according to the purpose and ecological environment, and the value of rose flowers should be appreciated according to the variety and production technique (such as organic agriculture). This information will be updated as new researches are carried out in the region. As the agricultural industry develops, the raw material that is needed will change the production pattern of the plants.

Production of more plants will be done. This article is a first in this issue and the next studies should be based on the association of a particular group of plants with the local flora and economy rather than general knowledge [25].

Fauna is also rich where plants are very much. Plant and animal richness encourage each other. Dedegül mountain may be the richest area in terms of fauna. It is pleasing that this mountain is protected under Kızıldağ National Park. It is very difficult to identify the richest areas because the Fauna studies cannot be carried out as a whole. Only in terms of insects, in terms of birds, we can use an expression that is rich in mammals or butterfly. It is very difficult to reveal all fauna. On the other hand, the fact that the study area is rich in wetlands has been an important factor in the richness of water birds. The number and diversity of the birds were very effective in the species such as mistletoe (*Viscum album*), rosehip species (*Rosa* spp.), *Sedum* and *Sempervivum*. Similarly, the variety of insect species increased the wealth of the species of Orchidaceae family. Biodiversity is more suitable for agriculture, so the agriculture-based industry will be more successful.

#### Acknowledgements:

Most of these studies are carried out by TC. Supported by the Ministry of Forestry 'Isparta / Burdur's Terrestrial and Inland Water Ecosystems Varieties, Biodiversity Production and Monitoring Work' was carried out within the scope of projects. For Isparta, EKO-İZ was the main contractor and Ana-DOKU company for Burdur. I would like to thank the ministries and companies.

#### References

- [1] Davis, P.H. (ed.) 1965-1985. Flora of Turkey and East Aegean Islands. Vol. 1-9, Edinburgh Univ. Press.
- [2] Davis, P.H. (ed.) 1988. Flora of Turkey and East Aegean Islands. Vol. 10, Edinburgh Univ. Press.
- [3] Özçelik, H. 2015. Tıbbi bitkilerimiz ve yöremiz, SDÜ. Aksu Mehmet Süreyya Demiraslan MYO., Anamas Dergisi, 3,3: 3-5.
- [4] Duran, A. 1998. Local names and ethnobotanical features of some plants in Akseki (Antalya), J. OT Systematical Botany, 5, 1: 77-92.
- [5] Özçelik, H. 1987. Akseki yöresinde doğal olarak yetişen bazı faydalı bitkilerinin yerel adları ve kullanılışları, Doğa TU Botanik Derg., 11, 316-320.
- [6] Özgökçe, F., Özçelik, H. 2005. Ethnobotanical aspects of some taxa in East Anatolia (Turkey), J. Economic Botany, 58, 4: 697-704.



- [7] Arıtuluk, Z.C. 2010. Tefenni (Burdur) ilçesinin florası ve halk ilaçları, Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Farmasötik Botanik Programı Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [8] Özçelik, H., Pesen, A.A. 2016. Burdur ili kent peyzajında doğal bitkilerin kullanımı üzerine ön çalışmalar, Süs Bitkileri Kongresi Bildirileri, Antalya.
- [9] Özçelik, H., Serdaroğlu, H. 1998. Isparta florasına genel bakış, Isparta'nın Dünü, Bu Günü ve Yarını Semp. II, 16-17 Mayıs 1998, Isparta, Bildiriler Kitabı: II, 161-180.
- [10] Özçelik, H., Öztürk, Ş. 1999. Contributions to the flora of Aksu(Isparta), Bio-Science Research Bulletin, 15, 2: 125-140.
- [11] Özçelik, H., Korkmaz, M., 2002. Contributions to the flora of Sütçüler- Isparta (Türkiye) Bulletin of Pure and Applied Sciences, Vol. 21B (No:1); 1-19.
- [12] Özçelik, H., Çinbilgel, İ., Muca, B., Koca, A., Tavuç, İ., Bebekli, Ö. 2014-2015. Isparta ilinin karasal ve içsu ekosistemlerinin biyolojik çeşitlilik envanteri ve izleme işi, ulusal biyoloji çeşitlilik envanter projesi; 2014-2015, Orman ve Su İşleri Bakanlığı, 6. Bölge Md.lüğü ve Eko-İz Çevre ve Sosyal Planlama, Eğitim ve Danışmanlık Tic. Ltd Şti., Ankara.
- [13] Özçelik, H., Çinbilgel, İ., Muca, B., Tavuç, İ., Koca, A., Bebekli, Ö., 2016. Burdur ilinin bitki envanteri (ekonomik, nadir ve endemik bitkileri), Burdur Belediyesi Kültür Yayınları, Sistem Ofset ve Matb., Ankara. ISBN: 978-605-66372-0-9.
- [14] Muca, B., Koca, A., Korkmaztürk, M., Özçelik, M. 2011. Isparta ili tarım alanlarının tıbbi amaçlı yabancı otları, X. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi, 4-7 Ekim 2011, Bildiri Özetleri Kitabı (Poster Bildiri), s. 450, Çanakkale.
- [15] Aslan, S. 2015. *Glaucosciadium cordifolium* (Sakarotu). www.Doğal Hayat Org. Access Date: November 2015.
- [16] Baydar, H., 2005. Tıbbi, aromatik ve keyf bitkileri: bilimi ve teknolojisi, SDÜ. Yayın no.: 51,Isparta.
- [17] Kaya, M.S, Kara, M, Özbek H. 2003. Çörek otu (*Nigella sativa*) tohumunun insan hücreli bağışıklık sisteminin cd3+, cd4+, cd8 hücreleri ve toplam lökosit sayısı üzerine etkileri, Genel Tıp Dergisi, 13,3: 109-112.
- [18] Özçelik, H., Koca, A. 2011. Türkiye'de kebere (*Capparis L. /Capparaceae*) cinsi ve ekonomik önemi, 2. Uluslararası Odun Dışı Orman Ürünleri Sempozyumu, 8-10 Eylül 2011, Isparta, s.32-40.
- [19] Özbek H, Kösem, M., Erdoğan, E., Özgökçe, F. 2004. Sesamum indicum L. ve *Apium graveolens* L. ekstraktları karboplatin hepatotoksitesine karşı koruyucu mu? Genel Tıp Dergisi, 14, 2: 49-55.
- [20] Marotti, M., Piccaglia, R. 1992. The influence of distillation conditions on the essential oil composition of three varieties of *Foeniculum vulgare* Mill., Journal of Essential Oil Res., 4: 569-576.
- [21] Telci, I., Sahbaz, N. 2005. Variation of yield, essential oil and carvone contents in clones selected from carvone cented land races of Turkish mentha species, Journal of Agronomy. 4(2): 96-102.
- [22] Viljoen, AM., Petkar, S., Van-Vuuren, SF., Cristina Figueiredo, A., Pedroand, LG., Barroso JG. 2006. Chemo-geographical variation in essential oil composition and the antimicrobial properties of "wild mint" - *mentha longifolia* subsp. polyadena (Lamiaceae) in southern Africa, Journal of Essential Oil Research, 18: 60-65.
- [23] Karadoğan, T., Özçelik, H., Baydar, H., Şanlı, A. 2016. Göller Yöresinde yer alan Isparta ve Burdur illerindeki Umbelliferae familyasına dahil bitki türlerinin tesbiti ve uçucu yağ değerlerinin belirlenmesi, TUBİTAK, TOVAG: 1130284 no.lu Proje.
- [24] Korkmaz, M., Özçelik, H. 2011. Economic importance of *Gypsophila L.*, *Ankyropetalum Fenzl* and *Saponaria L.* (Caryophyllaceae) taxa of Turkey, African Journal of Biotechnology, 10, 47: 9533-9541.
- [25] Özçelik, H. 2018. Flora of Dedegül Mountain and Its Effects to Agricultural Production of Lakes Region, Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 11,2: 37-45.

## Mevcut Okul Türü Binaların Deprem Güvenliğinin Pratik Bir Şekilde Belirlenmesi için Bir Yaklaşım: ATI

Hakan ULUTAŞ<sup>1</sup>, Hakan DİLMAÇ<sup>2</sup>, Hamide TEKELİ<sup>3</sup>, Fuat DEMİR<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 15030, Burdur, Türkiye

<sup>2,3,4</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 15.07.2019, Kabul / Accepted: 30.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Tip okul binaları,  
Doğrusal elastik olmayan yöntem,  
Deprem güvenliği,  
Hızlı değerlendirme

**Özet:** Bu çalışma kapsamında, mevcut okul türü binaların deprem güvenliğinin pratik şekilde belirlenmesi için bir yaklaşım önerilmiştir. Bu amaçla 4,6 ve 8 derslikli olmak üzere üç tip model bina kalıp planı seçilmiştir. Seçilen 3 tip kalıp planının her birinin her iki yönüne simetrik 4 adet betonarme perde yerleştirilerek perdeli çerçeve sistemler oluşturulmuştur. Seçilen 3 tip kalıp planının her biri 2, 3, 4 ve 5 katlı olarak modellenmiş, böylece toplamda 12 adet tip okul binası oluşturulmuştur. Seçilen 12 adet model binanın her biri aşılma olasılığına göre hedeflenen minimum hedef performans seviyelerini sağlayana kadar betonarme perdeler her iki yönde 5'er cm artırılarak DBYBHY [1]'de öngörülen performans seviyesini sağlayan en küçük perde duvar boyutları her iki doğrultu için elde edilmiştir. Model bina çözümleri kullanılarak önerilen pratik yaklaşımın sınır değerleri elde edilmiştir. Önerilen yaklaşımın sınır değerlerin tutarlılığının tespiti için Isparta bölgesinde bulunan 70 adet çerçeve ve perdeli çerçeve okul binası temin edilmiş bu binaların doğrusal elastik olmayan değerlendirme yöntemi ile ayrıntılı çözümü yapılmıştır. Önerilen yaklaşım ile elde edilen sonuçlar, DBYBYH [1] esasları ile uyumlu olarak ayrıntılı yapılan çözüm sonuçları ile kıyaslanmıştır.

## An Approach in Order to Practically Identify the Seismic Safety of Existing School Buildings: ATI

### Keywords

Typical school buildings,  
Nonlinear analysis methods,  
Seismic safety,  
Rapid evaluation methods

**Abstract:** Within the scope of this study, an approach has been proposed to practically determine seismic safety of existing school buildings. For this purpose, three types of model building formwork plans with 4, 6 and 8 classrooms were selected. Shear wall- frame systems have been created by placing 4 reinforced concrete shear walls symmetrically on both sides of each of the 3 selected formwork plans. Each of the 3 types of selected formwork plans were modelled as 2, 3, 4 and 5 stories. Thereby, a total of 12 types of school buildings were created. The smallest reinforced concrete shear wall dimensions, provided the predicted performance level, are obtained by increasing by 5 cm the reinforced concrete shear walls in both directions. This process was carried out until each of the selected 12 model buildings provided the minimum target performance levels, is specified in Turkish Earthquake Code (TEC) [1], based on the probability of exceeding occurrence. The limit values of proposed practical approach are obtained by using model building analyses. In order to determine the consistency of the limit values in this proposed approach, 70 project data of framed and shear wall- framed systems school buildings where in Isparta region are obtained. The results obtained with the proposed approach were compared with the results of the detailed solutions in accordance with the TEC [1] guidelines.

## 1. Giriş

Ülkemizdeki mevcut betonarme okul binalarının büyük bir kısmı 2007 yılından önce inşa edildiği için 2007 Deprem Bölgelerinde Yapılacak Binalar Hakkında Yönetmelik (DBYBHY) [1] esaslarını sağlamamaktadır. DBYBHY [1], okul türü binaları kullanım amacı veya türü bakımından, insanların uzun süreli ve yoğun olarak bulunduğu ve değerli eşyaların saklandığı binalar sınıfında değerlendirmektedir. Bina önem katsayısının konut türü binalara göre büyük olması da bu yapılara verilen önemi açıkça göstermektedir. Meydana gelen depremlerde çok sayıdaki okul binasının hasar görmesi ve deprem sonrasında kullanılamaması, bu tür binaların deprem güvenliklerinin incelenmesi ve gerekli olanların acilen güçlendirilmesinin önemini ortaya koymaktadır.

Ülkemizdeki okul binalarının büyük bir çoğunluğu tip projeler kullanılarak inşa edilmektedir. Bu binaların çoğunun simetrik kalıp planına sahip olması ve benzer mimariye sahip olması "Acaba okul binalarının deprem güvenliklerinin incelenmesi uzun hesaplar yapılmadan pratik bir yaklaşım ile yapılabilir mi?" sorusunu akla getirmektedir.

Literatürde bu tür pratik yaklaşımlar mevcuttur. Hassan ve Sözen [2], beş kata kadar olan betonarme binaların deprem güvenliğinin belirlenmesi için basit bir yöntem, Gülkan ve Sözen [3], betonarme binaların deprem güvenliğinin belirlenebilmesi için kolon ve duvar alanlarının toplam kat alanına oranı kullanılarak teorik bir yaklaşım, Pay [4], betonarme binaların deprem güvenliği açısından hasar görebilirliğini tahmin edebilmek için istatistiksel analize dayanan bir yöntem, Aydoğan [5], mevcut betonarme binaların sismik hasar görebilirliğinin tahmini için istatistiksel bir model, Gülkan ve Utkuğ [6], Milli Eğitim Bakanlığınca inşa ettirilecek betonarme bütün okul binalarının can güvenliğini artırmak amacıyla statik hesapları ne derse desin asgari miktarda perde duvarına sahip olacak şekilde boyutlandırılması için bir çalışma, Yakut [7], çalışmada, betonarme binaların dayanımını esas alan bir hızlı değerlendirme yöntemi Akkar vd. [8], az ve orta katlı çerçeveli taşıyıcı sistem sahip betonarme binaların hasar görme olasılığını hesaplamak için bazı bağlantılar önerilmiştir.

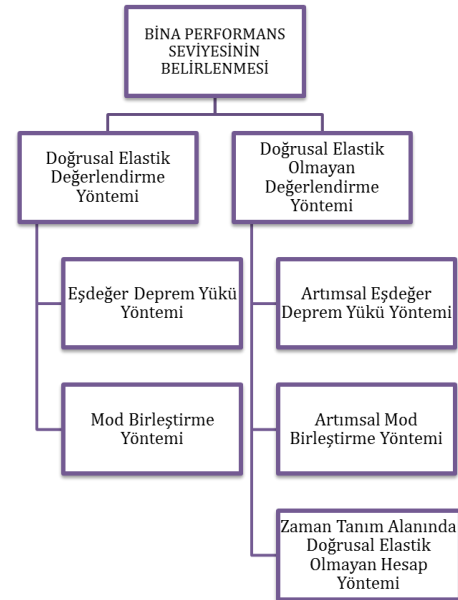
Bu çalışmada okul türü binaların deprem güvenliğinin pratik şekilde belirlenebilmesi için pratik bir yöntem önerilmiştir. Bu yöntemin sınır değerleri seçilen ön çalışma model binaların minimum hedef performans seviyesini sağlayan en küçük kolon/perde duvar miktarları kullanılarak elde edilmiştir. Çalışma kapsamında önerilen yaklaşımın tutarlılığı 70 adet okul binası üzerinde incelenmiştir.

Bu çalışmanın bahsedilen pratik yaklaşımlardan farkı, hem oluşturulan model binaların hedef performans seviyesini sağlayan en küçük perde duvar

boyutlarının bulunmasında hem de önerilen yaklaşımının geçerliliğinin kontrolü için mevcut okul türü binalara yapılan analizlerin yapılmasında doğrusal elastik olmayan değerlendirme yöntemi kullanılmış olmasıdır. Böylece daha önce deneysel, istatistiksel ve doğrusal hesap yöntemleri ile belirlenen yaklaşımlara doğrusal olmayan hesap yöntemini esas alan yaklaşım da eklenmiş olacaktır. Ayrıca bu çalışmada okul türü binaların tipik özellikleri kullanıldığından ve analizler yapıldığından, okul türü binaların deprem güvenliğini belirlemede oldukça gerçeğe yakın sonuçlar elde edileceği düşünülmektedir.

## 2. Materyal ve Metot

DBYBHY [1]'de, mevcut binaların performans seviyelerinin belirlenmesi için doğrusal elastik ve doğrusal elastik olmayan yöntem olmak üzere iki yöntem önerilmektedir. Önerilen iki yöntem de kendi içerisinde alt yöntemlere ayrılmaktadır (Şekil 1).



Şekil 1. Bina performans seviyesini belirlemede kullanılan yöntemler

Çalışma kapsamında eğitim binalarının deprem güvenliğinin belirlenmesi için yapılan bütün çözümlerde doğrusal elastik olmayan hesap yöntemleri arasından "Artımsal Eşdeğer Deprem Yüğü Yöntemi" kullanılarak itme analizi yapılmıştır.

"Artımsal Eşdeğer Deprem Yüğü Yöntemi" kullanılarak yapılan itme analizlerinde, binanın tepe yerdeğiştirme istemine kadar yatay yükün artırılması ile betonarme kesitlerde meydana gelen iç kuvvetlerin ve/veya şekildeğiştirmelerin Tablo 1'de tanımlanan birim şekildeğiştirme sınırları ile karşılaştırılması sonucunda, kesitlerin hangi hasar bölgelerinde olduğuna karar verilir. Elemanın en fazla hasar gören kesiti eleman hasarı olarak tanımlanır.

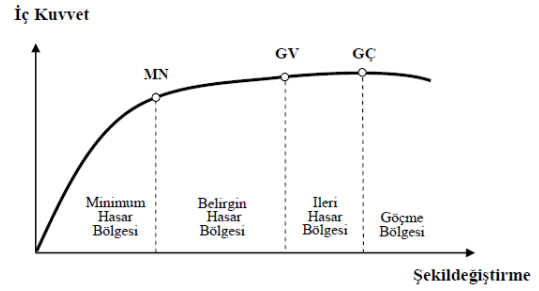
**Tablo 1.** Çeşitli kesit hasar sınırlarına göre izin verilen şekil değiştirme üst sınırları [1]

Kesit hasar sınırı	Beton şekil değiştirme üst sınırları	Donatı çeliği şekil değiştirme üst sınırları
Minimum Hasar Sınırı	$(\epsilon_{cu}) = 0.0035$	$(\epsilon_s) = 0.010$
Güvenlik Sınırı	$(\epsilon_{cg}) = 0.0035 + 0.01$ $(\rho_s/\rho_{sm}) \leq 0.0135$	$(\epsilon_s) = 0.040$
Göçme Sınırı	$(\epsilon_{cg}) = 0.004 + 0.014$ $(\rho_s/\rho_{sm}) \leq 0.018$	$(\epsilon_s) = 0.060$

Burada,  $\epsilon_{cu}$ , kesitin en dış lifindeki beton basınç birim şekil değiştirmesini;  $\epsilon_{cg}$ , etriye içindeki bölgenin en dış lifindeki beton basınç birim şekil değiştirmesini;  $\epsilon_s$ , donatı çeliği birim şekil değiştirmesini;  $\rho_s$ , kesitte mevcut bulunan ve DBYBHY [1] Bölüm 3.2.8'e göre "özel deprem etriyeleri ve çirozları" olarak düzenlenmiş enine donatının hacimsel oranını;  $\rho_{sm}$ , DBYBHY [1] Bölüm 3.3.4, 3.4.4 veya 3.6.5.2'ye göre tanımlanan kesitte bulunması gereken enine donatının hacimsel oranını ifade etmektedir.

Binanın hedef yerdeğiştirme istemi sayesinde taşıyıcı elemanlarda meydana gelen şekil değiştirme değerleri Tablo 1'e göre tanımlanan hasar sınırları ile kıyaslanarak eleman hasarları tanımlanır. Kritik kesitlerinin hasarı MN'yi geçmeyen elemanlar Minimum Hasar Bölgesi'nde, MN ile GV arasında kalan elemanlar Belirgin Hasar Bölgesi'nde, GV ve GÇ arasında kalan elemanlar İleri Hasar Bölgesi'nde, GÇ'yi aşan elemanlar ise Göçme Bölgesi'nde yer alırlar (Şekil 2).

Hasar bölgesine karar verilen taşıyıcı elemanların kat içerisindeki oransal dağılımı değerlendirilerek kat performans seviyesi belirlenir. Bina deprem performans düzeyi ise en kritik katın performans seviyesine göre belirlenir. DBYBHY [1]'de; Hemen Kullanım (HK), Can Güvenliği (CG), Göçme Öncesi (GÖ) ve Göçme Durumu (GD) olmak üzere dört farklı performans düzeyi tanımlanmıştır.

**Şekil 2.** Kesit hasar sınırları ve hasar bölgeleri [1]

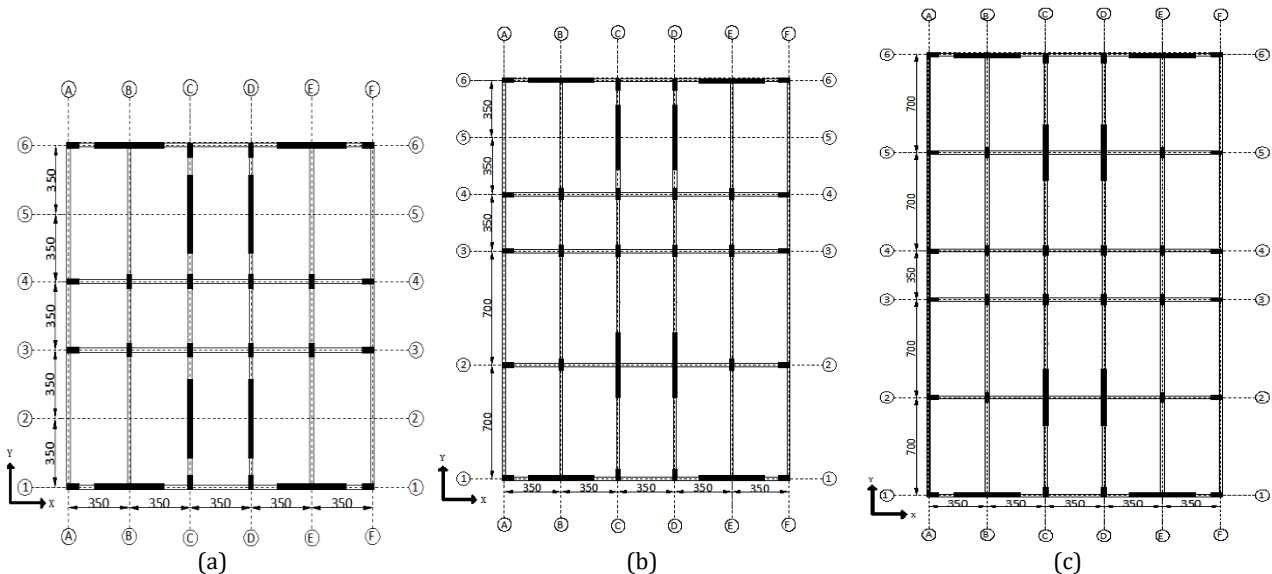
Performans seviyesi belirlenen binanın yeterli performans seviyesinde olup olmadığına, DBYBHY [1]'de farklı deprem düzeylerine göre verilen minimum performans hedeflerine göre karar verilir.

### 3. Model Binalar

Çalışma kapsamında KP1, KP2 ve KP3 isimli olmak üzere üç tip bina kalıp planı seçilmiştir. KP1 olarak adlandırılan model binanın taban alanı 300 m<sup>2</sup> ve her bir katta 4 adet dersliği bulunmakta olup kare şeklinde bir plana sahiptir. KP2 olarak adlandırılan model binanın taban alanı 430 m<sup>2</sup> ve her bir katta 6 adet derslik bulunmakta olup dikdörtgen şeklinde bir plana sahiptir. KP3 olarak adlandırılan model binanın ise taban alanı 550 m<sup>2</sup> ve her bir katta 8 adet derslik bulunmakta olup dikdörtgen şeklinde bir plana sahiptir. Model binaların özellikleri Tablo 2'de verilmiştir.

**Tablo 2.** Model binaların özellikleri ve adlandırılması

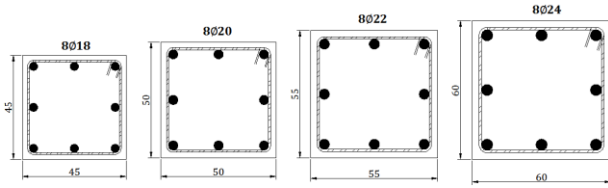
Model bina adı	Her bir kattaki derslik sayısı	Kat taban alanı (m <sup>2</sup> )	Geometrik şekli
KP1	4	300	Kare/Simetrik
KP2	6	430	Dikdörtgen/Simetrik değil
KP3	8	550	Dikdörtgen/Simetrik

**Şekil 3.** KP1(a), KP2(b) ve KP3(c) isimli model binaların kalıp planları (ölçüler cm.)

Seçilen okul binalarının kalıp planları Şekil 3'te verilmiştir. Model binalarda perde yerleşimi tip okul binalarını yansıtacak şekilde seçilmiştir. Bu okul binalarında betonarme perdeler sınıf kullanım ve düzenini engellemeyecek şekilde yerleştirilmiştir.

Seçilen 3 tip kalıp planının her biri 2, 3, 4 ve 5 katlı olarak modellenmiş, böylece toplamda 12 adet tip okul binası oluşturulmuştur. Model binalarını kat yükseklikleri ise 3.5 m olarak belirlenmiştir. Model binalarda malzeme tipi olarak, yurdumuzdaki binaların genel malzeme durumlarını yansıtmaları açısından beton sınıfı C10, donatı sınıfı S220 ve mesnet bölgelerinde sargının bulunmadığı durum seçilmiştir. Model binaların 1. derece deprem bölgesinde ve Z4 sınıfı yerel zemin bölgesinde bulunduğu kabul edilmiştir. Döşeme sabit yük değeri (g) 4kN/m<sup>2</sup>, hareketli yük değeri (q) ise sınıflarda 3.5kN/m<sup>2</sup>, koridorlarda 5kN/m<sup>2</sup> olarak dikkate alınmıştır. Duvar sabit yükleri (g<sub>duvar</sub>) ise 4kN/m ise olarak kirişler üzerine düzgün yayılı yük olarak aktarılmıştır. Hesaplamalarda hareketli yük azaltma katsayısı 0.6 alınmıştır.

Oluşturulan model binaların kolon boyutları kat adedine bağlı olarak değişmekte olup kolon kesitlerine ait görünüm Şekil 4'te verilmiştir. Kolon kesitlerinin donatı oranı; DBYBHY [1]'deki minimum donatı oranı olan %1 olarak seçilmiştir.



(a) 2 katlı (b) 3 katlı (c) 4 katlı (d) 5 katlı  
Şekil 4. Model binalarda kullanılan kolon kesitleri (Ölçüler cm.)

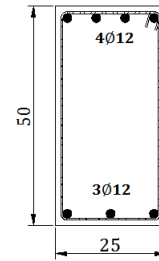
Betonarme perdelerin kesitleri ise, başlangıçta 30x210 cm olarak seçilmiş ve binanın performans seviyesi belirlenmiştir. Hedef performans seviyesinin sağlanmaması durumunda perde boyutları minimum performans seviyesi sağlanana kadar hesap yapılan doğrultuda 5 cm arttırılarak tekrarlanmıştır. Böylece model binalarında hedef performans seviyesinin sağlanması için gerekli olan minimum betonarme perde miktarı belirlenmiştir. Perde duvar donatı oranı; DBYBHY [1]'de verilen minimum donatı oranı kullanılarak seçilmiştir. Bunun için uç kısımların her birinde %0.2, gövdeye %0.25 oranında donatı yerleştirilmiştir. Kiriş boyutları tüm modellerde aynı olacak şekilde 25x50 cm olarak hesaplara katılmıştır (Şekil 5).

Model binaların performans değerlendirmesinde yapılan kabuller aşağıdaki sıralanmıştır.

- Binaların bilgi düzeyleri "kapsamlı" olarak dikkate alınmıştır.
- Analizlerde kiriş, kolon ve perde duvarların çatlamış kesit eğilme rijitlikleri

kullanılmıştır. Çatlamış kesit eğilme rijitlikleri DBYBHY [1]'e göre tanımlanmıştır.

- Moment-eğrilik ilişkisinden yararlanarak oluşturulan moment-dönme ilişkileri kullanılarak kesitlere ait plastik mafsallar tanımlanmıştır. Moment-dönme ilişkisinin elde edilmesinde DBYBHY [1]'de önerilen yığılı plastik davranış modeli kullanılmıştır. Çözümlemelerde DBYBHY [1]'de ifade edildiği gibi plastik mafsal boyu olarak adlandırılan plastik şekil değiştirme bölgesinin uzunluğu ( $L_p$ ), çalışan doğrultudaki kesit boyutu ( $h$ )'nin yarısına eşit alınmıştır ( $L_p = 0.5 h$ ).
- BESAM [9] programı ile DBYBHY [1]'nin verdiği kesit hasar üst sınırlarına tekabül eden moment-dönme değerleri belirlenerek eleman hasar sınırları plastik mafsal üzerinde tanımlanmıştır.
- Plastik şekil değiştirmelerin, kolon ve kiriş elemanlarının her iki uç bölgesine, perde elemanların ise alt uç bölgesine tanımlanan plastik mafsallarda meydana geldiği kabul edilmiştir. Kirişlerde plastikleşmenin tek eksenli eğilme momenti ile (M3), kolon ve perdelerde ise iki eksenli eğilme momenti ve normal kuvvetin etkileşimi ile (P-M2-M3) meydana geldiği varsayılmıştır.
- Model binaların doğrusal elastik olmayan değerlendirilmesi, artımsal eşdeğer deprem yükü hesap yöntemi kullanılarak SAP 2000 [10] programında yapılmıştır.



Şekil 5. Model binalarda kullanılan kiriş kesiti (Ölçüler cm.)

DBYBHY[1]'e göre, okul türü binaların 50 yılda aşılma olasılığı %10 olan depremler için Hemen Kullanım, 50 yılda aşılma olasılığı %2 olan depremler için Can Güvenliği hedef performans seviyesini sağlaması gerekir. Çalışma kapsamında okul türü binalar incelendiği için model binaların hedeflenen performans seviyeleri belirtildiği gibi iki farklı şekilde tanımlanmıştır.

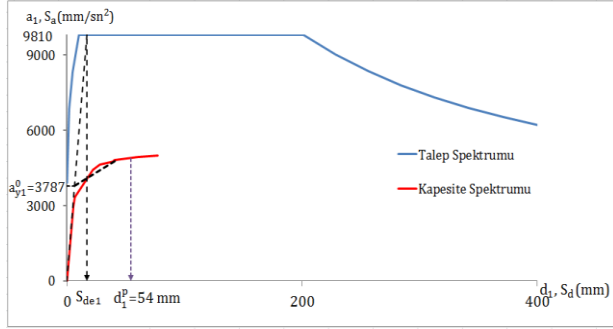
Yapılan doğrusal elastik olmayan çözümlerde binalar hedef deplasman seviyesine kadar itme analizlerine tabi tutulmuş, binaların her bir doğrultusu için hedef deplasmanlar DBYBHY [1]'de verilen esaslar doğrultusunda belirlenmiştir.

Hedef deplasmanların belirlenebilmesi için İtme analizi sonucunda elde edilen modal kapasite diyagramı, yaklaşık olarak iki doğrulu (bi-linear) bir

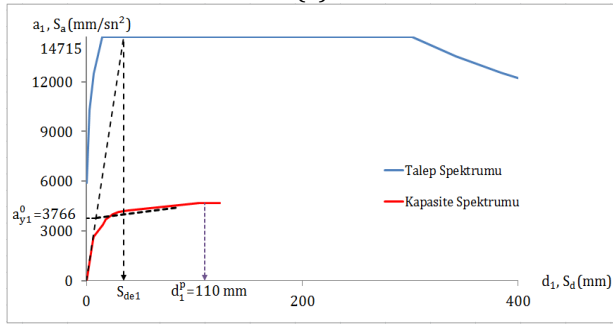


diyagrama dönüştürülmüştür. Bu diyagramın başlangıç doğrusunun eğimi, itme analizinin ilk adımındaki doğrunun eğimi olan birinci moda ait özdeğere eşit alınmıştır. Ardışık yaklaşımın ilk adımında eşdeğer akma noktası'nın koordinatları eşit alanlar kuralı ile belirlenmiştir.

KP2 kalıp planına ait 3 katlı model binanın X doğrultusunda 50 yılda aşılma olasılığı %10 ve 50 yılda aşılma olasılığı %2 olan depremler için hedef deplasmanların elde edilmesi Şekil 6a ve Şekil 6b'de verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 6. (a) 50 yılda aşılma olasılığı %10 olan depremler için hedef deplasmanın belirlenmesi, (b) 50 yılda aşılma olasılığı %2 olan depremler için hedef deplasmanın belirlenmesi

Diğer model binalar için aşılma olasılığına göre elde edilen hedef deplasman (tepe yer değiştirme) ve taban kesme kuvveti değerleri Tablo3'te verilmiştir.

Oluşturulan model binalardaki perde duvarların boyutları doğrusal elastik olmayan değerlendirme yöntemi kullanılarak minimum hedef performans seviyesini sağlayana kadar artırılmıştır. Buradaki amaç hedeflenen performans seviyesini sağlayan en küçük perde duvar boyutunu bulmaktır. Çözümler her iki doğrultu için de yapılmıştır.

Aranan perde duvarların boyutları model binalar için yaklaşık 8-15 denemede elde edilmiştir. Dolayısıyla, çalışma kapsamında model binalar için yapılan çözümlerle ilgili tam net bir sayı verilememekle birlikte sadece ön çalışma model binaları için yaklaşık olarak 400 adet doğrusal elastik olmayan çözüm yapıldığı söylenebilir.

**Tablo 3.** Model binalar için elde edilen tepe yer değiştirme ve taban kesme kuvveti değerleri

Kalıp planı	Kat adeti	50 yılda aşılma olasılığı	Hesap yönü	Tepe yer değiştirme (mm)	Akma anındaki taban kesme kuvveti (kN)
KP1	2	%2	X	75.62	3983.34
			Y	74.83	3327.84
	2	%10	X	44.53	3828.66
			Y	43.06	3285.36
	3	%2	X	112.12	6800.78
			Y	107.35	4912.99
	3	%10	X	74.47	6204.46
			Y	66.03	4555.65
	4	%2	X	140.80	8096.07
			Y	125.50	6914.84
4	%10	X	82.96	6613.45	
		Y	76.96	6417.29	
5	%2	X	183.86	9044.58	
		Y	158.03	7974.21	
5	%10	X	109.72	7836.89	
		Y	95.51	7558.76	
KP2	2	%2	X	84.80	6470.68
			Y	83.00	5555.83
	2	%10	X	39.94	5199.72
			Y	41.07	4594.59
	3	%2	X	110.01	7569.89
			Y	110.51	7354.62
	3	%10	X	54.33	6534.02
			Y	63.04	6443.88
	4	%2	X	133.41	9270.10
			Y	143.23	8485.78
4	%10	X	73.11	9208.10	
		Y	77.40	8575.34	
5	%2	X	183.97	10715.3	
		Y	155.63	10978.4	
5	%10	X	104.88	9994.66	
		Y	94.14	9283.89	
KP3	2	%2	X	78.92	5884.58
			Y	81.32	5294.93
	2	%10	X	44.64	6491.19
			Y	44.64	6491.19
	3	%2	X	110.82	8498.72
			Y	112.87	9742.94
	3	%10	X	65.54	8441.71
			Y	64.16	8431.36
	4	%2	X	142.65	12598.5
			Y	133.33	10093.6
4	%10	X	78.42	10973.1	
		Y	78.88	10063.1	
5	%2	X	191.06	12577.0	
		Y	180.00	12204.0	
5	%10	X	102.47	12278.3	
		Y	106.38	12255.7	

Yapılan çözümlerde her bir kalıp planının her bir kat adeti için 4 adet (X ve Y doğrultuları ile aşılma olasılığı %10 ve aşılma olasılığı %2 olan depremler) toplamda 48 adet perde duvar boyutu elde edilmiştir. Her bir kalıp planının her bir kat adeti için belirlenen bu 4 adet perde duvar boyutlarından en elverişsiz olanı (en büyük perde boyuna sahip olan) bina deprem performansının sağlanması için gereken minimum perde duvar boyutu olarak tanımlanmıştır.



Böylece her bir kalıp planının her bir kat adeti için 1 adet perde duvar belirlenerek toplam perde boyutu 12 adete indirgenmiştir. Bina performansını pratik olarak belirlemek için çalışma kapsamında önerilen yaklaşımda, aşılma olasılığı ve doğrultuların en elverişsizi olarak elde edilen bu 12 adet perde boyutu etkin parametre olarak kullanılmıştır.

#### 4. Mevcut Okul Binaları

Çalışma kapsamında, Isparta ilinde bulunan çerçevesiz ve perdeli-çerçevesiz taşıyıcı sisteme sahip 30 adet betonarme okul binasına ait veriler temin edilmiştir. Belirlenen okul binalarının bazıları iki veya üç bloktan meydana geldiğinden ve her blok ayrı bir bina olarak modellediğinden toplamda 45 mevcut okul binası modellenmiştir. Bu binaların deprem güvenliği öncelikle DBYBHY[1] esasları ile uyumlu olarak incelenmiştir. Yapılan hesaplamalarda BESAM[9], DELOP [9] ve SAP 2000 [10] programları kullanılmıştır. Çözümlenmeler binanın her iki doğrultusu (x ve y) ve iki performans hedefi (50 yılda aşılma olasılığı %10 ve %2 olan depremler) için tekrarlanmıştır. Seçilen mevcut okul binalarından hedef performans seviyesini sağlamayanların bazılarını, sağlamayan doğrultuda simetrik olarak perde duvar ilave edilmiştir. Seçilen mevcut bir okul binası planı Şekil 7a'da, bu okul binasına perde duvar ilave edilerek oluşturulan yeni plan ise Şekil 7b'de örnek olarak verilmiştir.

Hedef performans seviyesini sağlamayan okul binalarına perde duvar ilavesindeki amaç binaları güçlendirmek değil, mevcut halindeki şartlarda bu perdeler bulunsaydı binanın deprem güvenliğinin nasıl etkileneceği sorusunu cevaplayabilmektir. Bu nedenle ilave edilen perde duvarların malzeme özelliği, mevcut binanın taşıyıcı sistem elemanlarının malzeme özelliklerine benzer seçilmiştir. Mevcut binaların incelenmesi kapsamında sonradan perde ilavesi yapılan binalarla birlikte incelenen bina sayısı 70'e çıkarılmıştır.

#### 5. Önerilen Yaklaşım

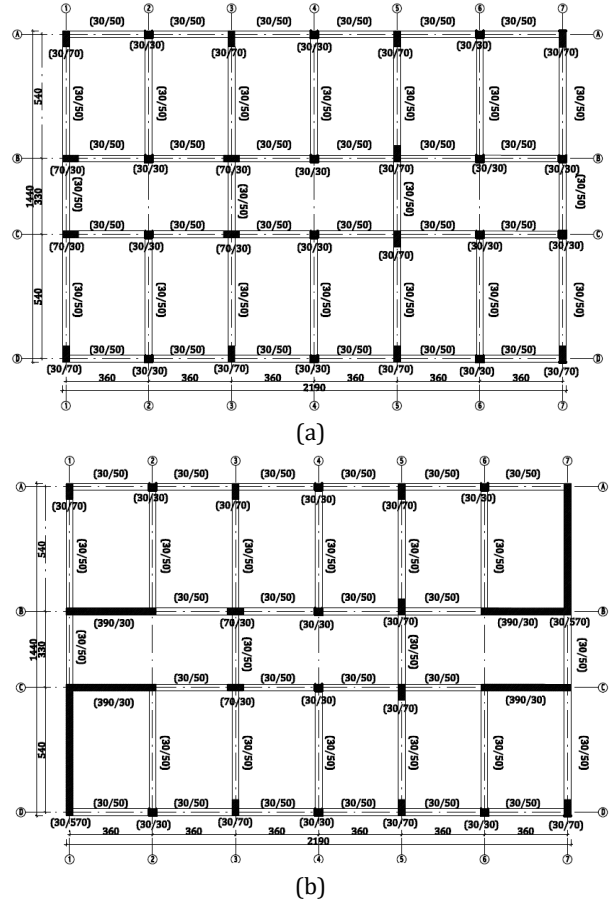
Özcebe vd. [11], mevcut betonarme binaların sismik hasar görebilirliğinin tahmini için 17 Ağustos 1999 Kocaeli ve 12 Kasım 1999 Düzce depremlerini geçirmiş çok sayıda hasarlı betonarme binaların tipik özelliklerini göz önüne alarak minimum normalize edilmiş yanal rijitlik indeksini (MNLSTFI) geliştirmişlerdir. Geliştirilen (MNLSTFI) indeks Denklem 1'de verilmiştir.

$$MNLSTFI = \min(I_{nx}, I_{ny}) \quad (1)$$

$$I_{nx} = \frac{\sum(I_{col})_x + \sum(I_{sw})_x}{A_f} \times 1000 \quad (2)$$

$$I_{ny} = \frac{\sum(I_{col})_y + \sum(I_{sw})_y}{A_f} \times 1000 \quad (3)$$

Burada;  $\Sigma(I_{col})_x$  ve  $\Sigma(I_{col})_y$ , her bir kolonun x ve y eksenlerine göre atalet momentlerinin toplamını,  $\Sigma(I_{sw})_x$  ve  $\Sigma(I_{sw})_y$ , her bir perdenin x ve y eksenlerine göre atalet momentlerinin toplamını;  $I_{nx}$  ve  $I_{ny}$ , x ve y eksenlerine göre normalize edilmiş toplam atalet momentini;  $A_f$ , kat alanını ifade etmektedir.



Şekil 7. (a) Isparta Halikent lisesi B blok kalıp planı(ölçüler cm.), (b) Betonarme perde ilave edilen Isparta Halikent lisesi B blok kalıp planı(ölçüler cm.)

Bu çalışma kapsamında, normalize edilmiş yanal rijitlik indeksi esas alınarak **ATI** atalet momenti esaslı **İndeks (ATI)** hesaplanmaktadır (Denklem 4).

$$ATI = \frac{\sum I_{kolon} + \sum I_{perde}}{A_f} * 1000 \text{ (m}^2\text{)} \quad (4)$$

Burada;  $\Sigma I_{kolon}$ , her bir kolonun deprem güvenliği belirlenecek doğrultuya bağlı olarak hesaplanan atalet momentleri toplamını ( $m^4$ );  $\Sigma I_{perde}$ , her bir perdenin deprem güvenliği belirlenecek doğrultuya bağlı olarak hesaplanan atalet momentleri toplamını ( $m^4$ );  $A_f$ , kat alanını ( $m^2$ ) ifade etmektedir. Önerilen yaklaşımda indeks hesaplamaları kritik kat olarak kabul edilen birinci kat için yapılmıştır.

Minimum normalize edilmiş yanal rijitlik indeksinde (MNLSTFI) her iki asal doğrultu için  $I_{nx}$  ve  $I_{ny}$  değerleri elde edilip bunlardan küçük olan indeks değeri olarak belirlenmektedir (Denklem 1). Bu çalışmada ise her doğrultu bir çözüm olarak değerlendirilmektedir. İki yön için elde edilen değer

tek bir değere(bina bazına) indirgenmediğinden yani deprem güvenliği incelenecek yapının hesap doğrultusuna bağlı olarak da sonuc verilmek istendiğinden Denklem 4'te hesaplanan değer ATI olarak isimlendirilmiştir.

Özcebe vd. [11], deprem geçirmiş çok sayıdaki hasarlı betonarme binaların tipik özelliklerini göz önüne alarak indeks geliştirmişlerdir. İndeks geliştirmede depremde meydana gelen hasarlar dikkate alınmıştır. Bu çalışmada kullanılan yöntemde ise doğrusal elastik olmayan analize dayalı sınır değer denklemleri elde edilmiştir. Yapı elemanlarındaki hasarlar yapılan statik itme analizi sonucu DBYBHY [1]'de verilen esaslar neticesinde belirlenmiştir.

Bir yapının  $I_{nx}$  veya  $I_{ny}$  değeri ile ilgili hesap doğrultusunun ATI değeri aynı sonucu vermekte fakat kıyaslanan sınır değer denklemlerinin farklı olmasından dolayı aynı bina için MNLSTFI ve ATI güvenlik değerlendirmesi sonuçları farklı olabilmektedir. Hem  $I_{nx}$  veya  $I_{ny}$  değerinin minimum değeri alınmadığından ve bu değerlere ortak bir isim verilmesi gerektiğinden hem de binalar için Denklem 4'te elde edilen değerlerin kıyaslanacağı sınır değer denklemlerinin farklı olmasından dolayı Denklem 4 ATI olarak adlandırılmıştır. Bu çalışma, binalar için Denklem 4'te elde edilen değerlerin kıyaslanacağı sınır değer denkleminin(ATI<sub>sınır</sub>) doğrusal olmayan analizler ile bulunmasını amaçlanmaktadır.

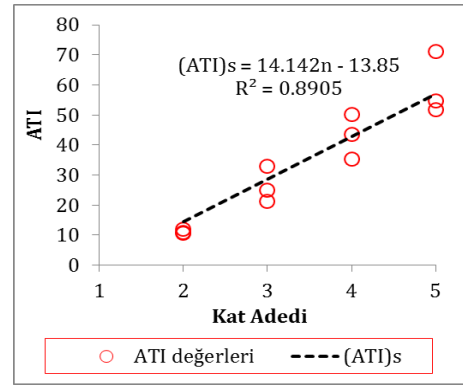
ATI yaklaşımı çalışmanın 3. bölümünde etkin parametre olarak belirlenen perde duvarların kullanıldığı ön çalışma model binalarına uygulanmıştır. Böylece performans seviyesinin sağlanması için gerekli olan en küçük indeks değerleri elde edilmiştir. Elde edilen ATI indeks sınır değerleri ((ATI)<sub>sınır</sub>) bina kat adedine bağlı olarak Şekil 8'de verilmiştir.

Elde edilen grafiklerde (ATI)<sub>sınır</sub> değerleri ile kat adedi arasında korelasyon ilişkileri tanımlanmıştır. Buradaki amaç, grafikte tanımlanmayan kat adedine sahip betonarme binalar için de (ATI)<sub>sınır</sub> değerinin belirlenebilmesidir. Korelasyon sonunda elde edilen ilişkiler Denklem 5'te tanımlanmıştır.

$$(ATI)_{sınır} = 14.142 * n - 13.85 \quad (5)$$

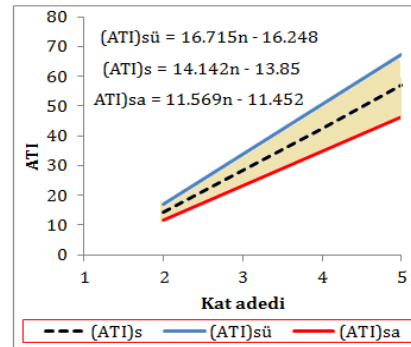
Burada, n binaya ait kat adedini ifade etmektedir. Bu denklemler iki ile beş kat arası binalarda kullanılabilir.

Mevcut bir binanın deprem güvenliğinin önerilen yaklaşım ile belirlenmesinde; bina için hesaplanan ATI indeks değerinin kat adedine bağlı olarak belirlenen (ATI)<sub>sınır</sub> indeks değeri ile kıyaslanması gerekir. Eğer binadaki indeks değeri tanımlanan sınır değerden daha büyükse binanın "güvenli" olduğuna, aksi durumda "güvensiz" olduğuna karar verilir.



Şekil 8. Model bina çözümlerinden elde edilen (ATI)<sub>sınır</sub> değer çizgisi

Şekil 8'de görüldüğü üzere her bir kat adedi için belirlenen 3 adet (her kalıp planı için bir değer) ATI değerinin standart sapma miktarı normal dağılım kullanılarak elde edilmiştir. Her kat adedi için ATI sınır denklemleri kullanılarak elde edilen değere o kat adedi için hesaplanan standart sapma miktarının eklenmesiyle üst sınır değerler, çıkartılmasıyla alt sınır değerleri elde edilmiştir. Üst sınır değerleri ile kat adedi arasında korelasyon ilişkileri tanımlanarak (ATI)<sub>sü</sub> denklemleri, alt sınır değerleri ile kat adedi arasında korelasyon ilişkileri tanımlanarak (ATI)<sub>sa</sub> denklemleri elde edilmiştir. Böylece sınır indeks değerine alt ve üst sınırlar tanımlanmıştır. Buradaki amaç, bina güvenliğine keskin sınır ile karar vermenin getireceği hata miktarını en aza düşürmektir. Bu nedenle alt ve üst sınır çizgileri arası gri bölge olarak tanımlanmıştır. Üst sınırın üzerinde kalan binalar "güvenli", alt sınırın altında kalan binalar "güvensiz" olarak sınıflandırılırken alt ve üst sınır arasında kalan binalar DBYBHY[1] esasları ile çözümlenerek detaylı olarak incelenmesi gereken binaları temsil etmektedir (Şekil 9).



Şekil 9. ATI yaklaşımına göre gri bölgenin belirlenmesi

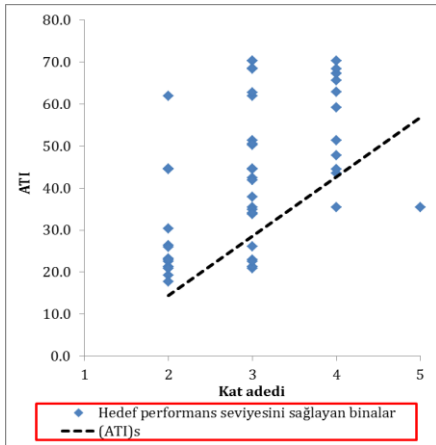
Grafiklerdeki (ATI)<sub>sü</sub> üst sınır değerini, (ATI)<sub>s</sub> ortalama sınır değerini ve (ATI)<sub>sa</sub> alt sınır değerini temsil etmektedir. Standart sapma ile belirlenen üst ve alt sınır değerlerine ait bağıntular sırasıyla Denklem 6 ve Denklem 7'de verilmiştir.

$$(ATI)_{sü} = 16.715 * n - 16.248 \quad (6)$$

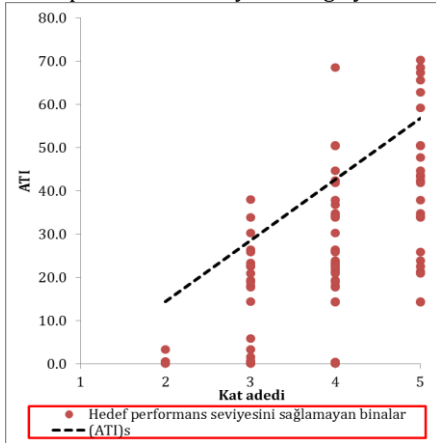
$$(ATI)_{sa} = 11.569 * n - 11.452 \quad (7)$$

## 6. Önerilen Yaklaşımın Mevcut Eğitim Binalarına Uygulanması

Çalışmanın 4. Bölümünde verilen mevcut okul binalarının güvenlik incelemesi ATI yaklaşımı ile yapılmıştır. Bunun için binanın her iki doğrultusunda ATI indeks değerleri elde edilmiş ve doğrultuların her biri ayrı bir çözüm olarak değerlendirilmiştir. Her bir çözümün indeks değeri; kat adetine göre belirlenen sınır indeks değeri ile kıyaslanmıştır. Güvenlik değerlendirmesi yapılan doğrultunun indeks değerinin sınır indeks değerinden büyük olması durumunda ilgili doğrultu “güvenli” aksi durumda “güvensiz” olarak sınıflandırılmıştır (Şekil 10). Bu grafiklerde sonuçlar hedef performans seviyesinin sağlandığı ve sağlanmadığı çözümler için ayrı ayrı verilmiştir. Şekil 10a'daki grafikte sınır çizgisinin üstünde olan bina verileri ATI yaklaşımının DBYBHY [1] esasları ile uyumlu sonuçlarını, altında kalan veriler ise uyumsuz sonuçlarını göstermektedir. Benzer olarak Şekil 10b'deki grafikte sınır çizgisinin altındaki veriler DBYBHY [1] esasları uyumlu olan sonuçları, üstündeki veriler ise uyumsuz sonuçları göstermektedir.



a) Hedef performans seviyesini sağlayan binalar



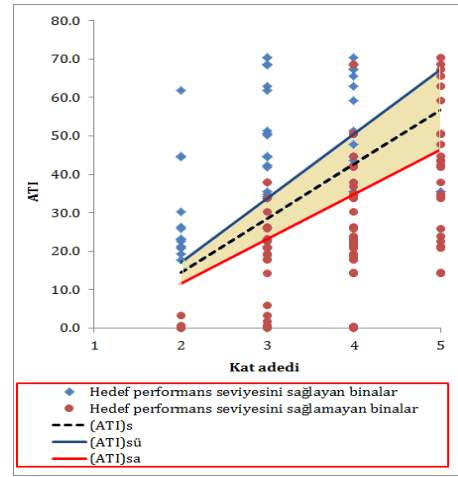
b) Hedef performans seviyesini sağlamayan binalar

**Şekil 10.** Mevcut okul binalarının ATI yaklaşımı ile değerlendirilmesi

Şekil 10'da tanımlanan hedef performans seviyesinin sağlanıp sağlanmaması ifadesi, DBYBHY [1] ile elde edilen çözümleri temsil etmektedir.

Mevcut okul binalarının ATI yaklaşımı ile belirlenen bina güvenliğinin DBYBHY [1] esaslarına göre elde edilen ayrıntılı sonuçlara göre uyumluluğu belirlenmiştir. Yapılan çözümlerde hem hedef performans seviyesinin DBYBHY [1] esaslarına göre sağlandığı hem de sağlanmadığı binalarda %86 oranında uyum elde edilmiştir.

ATI yaklaşımında, deprem güvenliği sağlanan ve sağlanmayan betonarme binaların  $(ATI)_{sınır}$  değeri ile keskin bir sınırla ayrılmasının meydana getireceği hata oranını azaltmak için gri bir bölge tanımlanmıştır. Bu bölgedeki binaların deprem güvenliğine, DBYBHY [1] esaslarına göre ayrıntılı inceleme yapılarak karar vermek daha doğru olacaktır. Bina çözümlerinden elde edilen ATI yaklaşım değeri ile bu alt sınır  $(ATI)_{sa}$  ve üst sınır  $(ATI)_{sü}$  ile belirlenen aralık çizgileri Şekil 11'de grafik üzerinde gösterilmiştir.



**Şekil 11.** ATI yaklaşımı ile incelenen mevcut binaların gri bölge ile birlikte gösterimi

Gri bölge içerisindeki binaların ayrıntılı hesap yapılacağı düşünülürse tüm binalar için bu binaların değerlendirmeye alınmaması gerekmektedir. Bu nedenle yapılan çalışmada ATI yaklaşımı ile DBYBHY [1] esasları sonuçlarının uyum oranı gri bölge dışındaki binalar için değerlendirilmiştir. Gri bölge dışında kalan tüm çözümler dikkate alındığında önerilen yaklaşımın uyum oranı % 92.5 olarak elde edilmiştir.

## 7. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada mevcut okul türü binaların deprem güvenliğinin pratik şekilde belirlenebilmesi için pratik bir yöntem önerilmiştir. Bu yöntemin sınır değerleri seçilen ön çalışma model binaların minimum hedef performans seviyesini sağlayan en küçük kolon/perde duvar miktarları kullanılarak elde edilmiştir. Çalışma kapsamında önerilen yaklaşımın tutarlılığı 70 adet okul binası üzerinde incelenmiştir. Yapılan çözümler sonucunda aşağıdaki değerlendirmeler yapılmıştır.

- Yapılan doğrusal elastik olmayan analizler sonucu deprem güvenliği belirlenen mevcut okul binalarının büyük bir çoğunluğu yönetmeliğin öngördüğü hedef performans seviyesini sağlayamamıştır.
- Mevcut okul binaları üzerinde yapılan analizler neticesinde; betonarme perde bulunmayan binalar ile her bir yönde bir perde duvar olan binaların hedef performans seviyelerini sağlayamadıkları ancak her bir yön için 2 ve daha fazla perde duvar olması durumunda perde duvarların ve kolonların boyutlarına bağlı olarak hedef performans seviyelerini sağlayabildikleri tespit edilmiştir. Yapılan bu tespitler ışığında yeni yapılacak olan okul binalarının tasarım aşamasında her iki doğrultuda en az 2 adet simetrik perde duvarın bulunması son derece önemli olduğu görülmüştür.
- Perde duvarların okul binalarında son derece gerekli olduğu, performans değerlendirmesi yapılacak mevcut okul binalarında betonarme perde olmaması durumunda binanın öngörülen minimum hedef performans seviyesini sağlamanın oldukça zor olduğu söylenebilir.
- Yapılan performans değerlendirmelerinde 50 yılda aşılma olasılığı % 10 olan depremler ile 50 yılda aşılma olasılığı % 2 olan depremlerin hangisinin daha kritik sonuçlar vereceği net olarak söylenememektedir.
- Mevcut okul binalarının ATI yaklaşımı ile belirlenen bina güvenliğinin DBYBHY [1] esaslarına göre elde edilen ayrıntılı sonuçlara göre uyumluluğu %86, Gri bölge dışında kalan tüm çözümler dikkate alındığında ise % 92.5 olarak elde edilmiştir.
- Yapılan değerlendirmeler sonucu önerilen yaklaşımın mevcut ve kabul edilebilir oranda tutarlı sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Yaklaşımın son derece pratik ve uygulamada kolay olmasından dolayı mevcut okul binalarının deprem güvenliklerinin belirlenmesinde oldukça faydalı olacağı söylenebilir.
- DBYBHY 2007'de deprem sonrası kullanımı gereken binalar (hastaneler, sağlık tesisler, vb.) ile insanların uzun süreli ve yoğun olarak bulunduğu binaların (okullar, yatakhaneler, yurtlar, vb.) farklı aşılma olasılıkları için öngörülen minimum hedef performans seviyeleri aynı verildiğinden okul binaları için önerilen bu yaklaşım bu yapılar içinde kullanılabilir.
- Çalışmada, binaların deprem güvenliğinin belirlenmesi için önerilen bu yaklaşım, bina düzensizliklerine, dolgu duvar etkisine, farklı zemin sınıfına, farklı sargı aralığına, farklı deprem bölgelerine, bina türüne göre ayrı ayrı bir şekilde geliştirilebilir.

## Kaynakça

- [1] DBYBHY, 2007. Deprem Bölgelerinde Yapılacak Binalar Hakkında Yönetmelik, Bayındırlık ve İskân Bakanlığı, Ankara, 159s.
- [2] Hassan, A. F. and Sozen, M. A. 1997. Seismic Vulnerability Assessment of Lowrise Buildings in Regions with Infrequent Earthquakes. ACI Structural Journal, 94(1), 31-39.
- [3] Gülkan, P., Sözen, M. A. 1999. Procedure for Determining Seismic Vulnerability of Building Structures. ACI Structural Journal, 96(3), 336-342.
- [4] Pay, A. C. 2001. New methodology for the seismic vulnerability assessment of existing buildings in Turkey. Middle East Technical University, Natural and Applied Sciences, Master Thesis, Ankara, Turkey.
- [5] Aydoğan, V. 2003. Seismic vulnerability assessment of existing reinforced concrete buildings in Turkey. Middle East Technical University Natural and Applied Sciences, M. Sc. Thesis, 137s, Ankara, Turkey.
- [6] Gülkan, P. L., Utkuğ, D. 2003. Minimum Design Criteria for Earthquake Safety of School Buildings. Türkiye Mühendislik Haberleri, 425(3), 13-22.
- [7] Yakut, A. 2004. Preliminary Seismic Assessment Procedure for Reinforced Concrete Buildings in Turkey. Proceedings of the 13th World Conference on Earthquake Engineering, 1-6 August, Vancouver, Canada.
- [8] Akkar vd. 2005. Displacement-Based Fragility Functions for Low- and Mid-rise Ordinary Concrete Buildings. Earthquake Spectra, 21(4), 901-927.
- [9] Demir, F., Tekeli, H., Güler, K., Celep, Z. 2013. Binaların Deprem Güvenliklerinin Belirlenmesinde Kullanılabilecek Yeni Bir Yaklaşım. Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Grubu, 135s, Proje No, 111M119.
- [10] SAP 2000, 2011. Computers and Structures, Inc., v.14.2.0, Structural Analysis Program, Berkeley, CA, USA.
- [11] Özcebe, G., Yüçemen S., Aydoğan, V., Yakut, A. 2003. Preliminary Seismic Vulnerability Assessment of Existing Reinforced Concrete Buildings in Turkey-Part I: Statistical Model Based on Structural Characteristics. NATO Science Series, 29(4), 29-42.

## Evaluation of TS500-2000 Shear Strength Provisions for Deep Beams

Almila UZEL\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Yeditepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 34755, İstanbul

(Alınış / Received: 31.08.2018, Kabul / Accepted: 30.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Keywords

Deep beams,  
Shear strength,  
TS500-2000,  
Strut action

**Abstract:** In order to account for the strut action in point loaded deep beams, TS500-2000 allows use of simple shear strength equations instead of more refined models. According to TS500, when the clear span-to-depth ratio,  $l_n/d$  is less than 5, the shear strength of deep beams containing both vertical and horizontal shear reinforcement can be calculated by a simple expression which accounts for the effect of web reinforcements along with the clear span-to-depth ratio,  $l_n/d$ . In this study, the accuracy and conservativeness of the shear strength equations for deep beams in the TS500-2000 are evaluated. ACI-DAfStb evaluation database of shear tests on point loaded simply supported reinforced concrete members with vertical and horizontal shear reinforcement, is used for this purpose. Based on the results obtained, recommendations are made to improve the accuracy of TS500-2000 sectional shear design equations.

## Yüksek Kirişler için TS500-2000 Kayma Dayanımı İlkelerinin Değerlendirilmesi

### Anahtar Kelimeler

Yüksek kirişler,  
Kayma dayanımı,  
TS500-2000,  
Kemerlenme etkisi

**Özet:** TS500-2000 yönetmeliği, tekil yüklü yüksek kirişlerde meydana gelen kemerlenme etkisini hesaba katmak için, daha gelişmiş modeller kullanmak yerine basit kayma dayanımı denklemlerinin kullanılmasına izin verir. TS500'e göre, net açıklığı, faydalı yüksekliğinin 5 katından küçük olan hem dikey hem de yatay kayma donatısı içeren yüksek kirişlerin kayma dayanımı, her iki doğrultudaki kayma donatısının ve net açıklığın faydalı yüksekliğe olan oranının etkisini içeren basit bir kayma dayanımı denklemi ile bulunabilir. Bu çalışmada TS500-2000'deki kayma dayanımı denklemlerinin doğruluğu ve güvenliği değerlendirilmiştir. Bu amaçla, düşey ve yatay kayma donatısı içeren, basit mesnetli ve tekil yüklü betonarme derin kiriş deneylerinden oluşan ACI-DAfStb değerlendirme veritabanı kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara dayanarak, TS500-2000 kayma dayanımı denklemlerinin doğruluğunu geliştirmek için öneriler yapılmıştır.

### 1. Introduction

In practice, shear design of point loaded non-slender members occurs in the design of pile caps under column loads, transfer girders and thick mat foundations resting on piles. In such non-slender members shear strength is enhanced due to the strut action between the applied load and the support reaction. Thus, sectional models give lower shear strength predictions unless this strut action in deep beams is modeled by strut-and-tie models or non-linear finite element models which accurately account for the flow of forces [1]. A comparative review of different models for shear strength of deep beams can be found in a recent paper by Liu and Mihaylov [2].

TS500 [3] shear design equations for deep beams are basically empirical formulas with little emphasis on the diagonal strut action that occurs in deep beams.

Simple expressions to account for the shear enhancement in deep beams are present in many design codes. Eurocode 2 [4] and the *fib* Model Code 2010 [5] allow use of empirical sectional shear strength equations that account for shear enhancement in deep beams instead of more refined models.

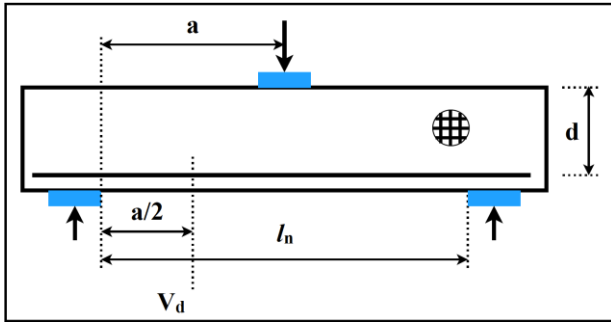
To better understand the accuracy of TS500 [3] shear design equations for deep beams, experimental shear failure loads of members with horizontal and vertical stirrups under point loads are compared to predicted strengths. To evaluate the shear design provisions of TS500 [3], the ACI-DAfStb database of shear tests on

\* Corresponding author: [almila.uzel@yeditepe.edu.tr](mailto:almila.uzel@yeditepe.edu.tr)

simply supported point loaded reinforced concrete members is considered [6]. Shear strength of members in this evaluation database are compared to the TS500 shear strength predictions. Based on this comparison, it was concluded that the TS500 shear strength equations for deep beams give overly conservative predictions for point loaded members. A shear enhancement method, similar to the shear enhancement method in BS8110 [7], is proposed for point loaded deep beams. It is shown that the accuracy of shear strength predictions increases if the proposed shear enhancement method is used when calculating the shear strength of non-slender point loaded members.

## 2. Shear Design Provisions of TS500-2000 for Deep Beams

According to TS500 [3] deep beams are defined as beams where the clear span to effective depth ratio  $l_n/d < 5$  (Figure 1). Design shear force is calculated at a distance  $a/2$  away from the face of support which cannot be taken greater than the effective depth,  $d$ . The distance  $a$  is defined as the distance from the applied point load to the face of support.



**Figure 1.** Simply supported deep beam under three-point loading

Section size must be increased if the design shear force,  $V_d$  is greater than

$$\text{for } \frac{l_n}{d} < 2 \quad V_d \geq 0.2f_{ctd}b_wd \quad (1a)$$

$$\text{for } 2 \leq \frac{l_n}{d} < 5 \quad V_d \geq 0.017f_{ctd}b_wd(10 + \frac{l_n}{d}) \quad (1b)$$

Contribution of concrete to the shear strength of beams subjected to no axial load,  $V_c$  is calculated as

$$V_c = 0.8V_{cr} \quad (2a)$$

$$V_{cr} = 0.65f_{ctd}b_wd \quad (2b)$$

where  $f_{ctd}$  is the factored tensile strength of concrete and can be calculated as,

$$f_{ctd} = \frac{0.35\sqrt{f_{ck}}}{\gamma_c} \quad (3)$$

In Eq. (3)  $f_{ck}$  is the characteristic compressive strength of concrete and  $\gamma_c$  is the partial safety factor for concrete.

Shear strength provided by horizontal and vertical shear reinforcement is calculated as

$$V_w = \frac{d}{12} \left[ \left(1 + \frac{l_n}{d}\right) \frac{A_v f_{ywd}}{s} + \left(11 - \frac{l_n}{d}\right) \frac{A_{vh} f_{yd}}{s_h} \right] \quad (4)$$

In the above equation  $A_v$  is the area of vertical stirrups with a spacing of  $s$  and  $A_{vh}$  is the area of horizontal reinforcement placed over the height of the deep beam at a spacing of  $s_h$ . The minimum horizontal and vertical reinforcement are given as,

$$\frac{A_v}{s} \geq 0.8 \frac{f_{ctd}}{f_{ywd}} b_w \quad (5a)$$

$$\frac{A_{vh}}{s_h} \geq 0.8 \frac{f_{ctd}}{f_{ywd}} b_w \quad (5b)$$

The shear strength of a deep beam can then be calculated as follows:

$$V_r = V_c + V_w \quad (6)$$

The horizontal and vertical shear reinforcement should be detailed such that the spacing of these reinforcements should not exceed minimum of  $d/5$  or 400 mm.

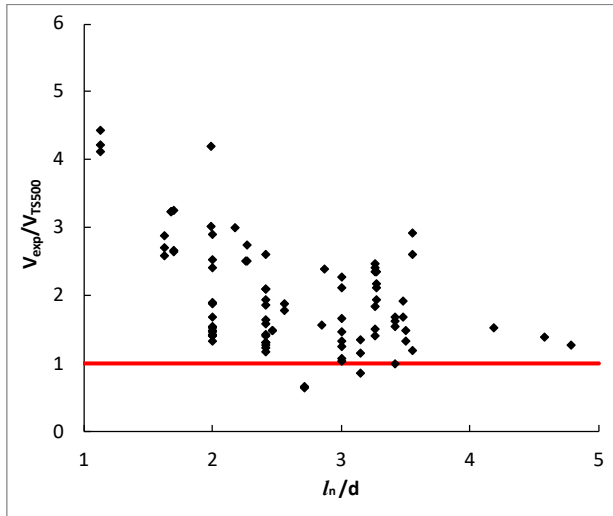
## 3. Shear Strength Predictions Using TS500-2000 Provisions

Shear strength predictions of the tests in the evaluation database are calculated according to the shear enhancement method in TS500-2000. Partial safety factors for concrete,  $\gamma_c$ , and steel reinforcement,  $\gamma_s$ , are taken as 1.0 when calculating strength predictions of the specimens in the database. When calculating the shear resistance of deep beams using TS500 shear design provisions,  $f_{ck}$  characteristic concrete strength is taken as  $f_{cm} - 1\text{MPa}$  as suggested in TS500, where  $f_{cm}$  is the reported average concrete strength of the test specimens in the evaluation database. Failure loads that include the shear due to self-weight of the specimens and weight of loading equipment are considered. When calculating the shear strength of deep beams, the lengths of support and loading plates are needed, therefore an average value of  $0.2h$  is assumed as suggested in Reineck and Todisco [8], if plate sizes are not given in relevant literature.

Details of ACI-DAfStb evaluation database of shear tests on non-slender members with vertical and horizontal shear reinforcement are presented in a recent paper by Todisco et al. [6]. This database



consists of 89 tests after applying several selection criteria as explained in Reineck and Todisco [8].



**Figure 2.** Comparison of experimental values to shear strength predictions by TS500-2000 [3]

Figure 2 compares the shear strength predictions by TS500-2000 [2]. The ratio of experimental shear strength to predicted shear strength for each test is plotted with respect to clear span-to-effective depth ratio,  $l_n/d$ .

As can be seen from Figure 2, the sectional shear enhancement method given in TS500 gives very conservative predictions especially for very short specimens. The mean ratio of experimental-to-predicted shear strengths is 2.01 with a coefficient of variation of 39% which indicates a quite high scatter if the shear design equations for deep beams in TS500 are considered for non-slender members.

Although the method considers the presence of horizontal reinforcement, predictions are still overly conservative for many of the beams. In Eq (4) contributions of horizontal and vertical reinforcement to the shear strength are taken into account using multipliers with little physical meaning. Several researchers [9-11] observed that horizontal web reinforcement contributes more effectively to the shear strength than vertical web reinforcement when shear span-to-depth ratio  $a/d$  is less than about 0.75 since horizontal web reinforcement is aligned more favorably to resist the transverse tension in the struts [12]. On the other hand, vertical web reinforcement contributes more effectively to the shear strength than horizontal web reinforcement when shear span-to-depth ratios are greater than or approximately equal to 1. The calculations indicated that predicted shear strength provided by horizontal web reinforcement formed about 70% of the total shear strength provided by steel even for deep beams with shear span-to-depth ratios that are greater than or approximately equal to 1.

#### 4. Proposed Method for Shear Strength Predictions of Deep Beams

It is clear from Figure 2 that the shear strength equations adopted in TS500-2000 [3] give very conservative results particularly for beams with low clear span-to-effective depth,  $l_n/d$  ratios. Simple expressions to account for the shear enhancement in deep beams are present in many design codes. Vollum and Fang [13-14] compared shear enhancement methods of *fib* Model Code 2010 [5], Eurocode 2 [4] and the previous UK code BS8110 [7] for simply supported beams under multiple point loads close to supports. Eurocode 2 and *fib* Model Code 2010 consider shear enhancement when loads are applied within  $2d$  of supports and reduce the design shear force by a factor. The UK design code BS8110 [7] takes a different approach and increases the shear resistance provided by concrete. Based on their findings, the BS8110 shear enhancement method gives significantly better strength predictions than Eurocode 2 [4] and the *fib* Model Code [5], particularly for beams with multiple loads.

In this paper, a shear enhancement method is proposed to increase the accuracy of the TS500 predictions. It is important to recall that the sectional shear enhancement method is merely an empirical approach to consider the increase in shear capacity of deep beams, without applying more detailed models to study the flow of forces when loads are applied closer to supports.

For non-slender members without shear reinforcement the enhanced shear capacity is a result of the strut action that forms between the load and the support reaction. The capacity of this strut depends mainly on the concrete strength. Therefore, it is suggested that the enhanced shear capacity in deep beams can simply be calculated by increasing the shear strength provided by concrete,  $V_c$ , by a factor of  $(5d/l_n)$  similar to the approach taken in BS8110 [7]. The enhanced shear capacity can be calculated as,

$$V_{c,enhanced} = \frac{5d}{l_n} V_c \quad (7)$$

where  $5d/l_n$  cannot be greater than 2. Similar to the shear strength equations in other design codes that account for the shear enhancement in deep beams, shear strength provided by reinforcement is simply calculated using the well-known shear design equation which only accounts for the shear capacity provided by the vertical shear reinforcement

$$V_w = \frac{A_v}{s} f_{yw} d \quad (8)$$

As can be understood from Eq. 7, only the shear capacity provided by concrete is increased if loads are applied within distance  $2.5d$  of the supports of deep beams with vertical and horizontal shear reinforcement. It must be noted that in other design codes [4,5,7] where shear enhancement is accounted for by using simple empirical expressions, the shear strength provided by shear reinforcement is simply calculated using the shear design equation which only accounts for the shear capacity provided by the vertical shear reinforcement and the strut action is accounted for by increasing only the contribution of concrete to the shear strength.

In case of non-slender members with shear reinforcement the enhanced capacity cannot exceed the strength given by crushing of struts,  $V_{r,max}$  as defined in Eq (1). It is proposed that the enhanced shear capacity for non-slender members with shear reinforcement can be calculated as follows

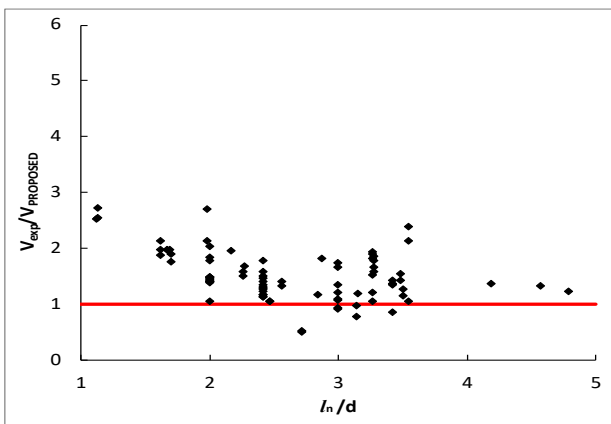
$$V_r = V_{c,enhanced} + V_w \quad (9)$$

where  $V_{c,enhanced}$  and  $V_w$  are calculated as in Eq. (7) and Eq. (8), respectively.

## 5. Shear Strength Predictions using the Proposed Method

Shear strength predictions of specimens in the evaluation database, using the proposed shear enhancement method, resulted in an average value of experimental to predicted ratio of 1.64 and a coefficient of variation that equals to 24%. Figure 3 compares the experimental shear strengths to predicted shear strengths in the two databases using the proposed shear enhancement method. It is clearly seen from Figure 3 that the proposed shear enhancement method yields better results with less scatter.

Table 1 gives the overall statistical evaluation of the two enhancement methods. The statistical results show that the shear enhancement method proposed in this paper, gives better predictions of the experiments in the database.



**Figure 3.** Comparison of experimental values to shear strength predictions by the proposed method

It is important to mention that there is less data scatter with much better coefficient of variation. There are only 4 non-conservative predictions out of 89 tests, that is shear prediction by the proposed method,  $V_{PROPOSED}$  is greater than the experimental shear strength,  $V_{exp}$ . Experimental to predicted shear strength ratios of 4 non-conservative predictions ranged from 0.92 to 0.80. It must be noted that the number of nonconservative results is less than the 5% fractile which is acceptable according to many design codes [6]. It is also important to note that these non-conservative predictions are for large members with effective depths greater than 600 mm and no other distinct trend is observed.

**Table 1.** Statistical analysis of experimental to predicted shear strength ratios

Statistical Values	$V_{exp}/V_{TS500}$	$V_{exp}/V_{PROPOSED}$
Mean	2.01	1.64
Maximum	4.43	2.87
Minimum	0.87	0.80
CoV, %	39	24

Since the predominant failure mode of deep beams is shear failure rather than flexural failure, shear design of deep beams under seismic loading must be carried out with utmost care. Recent Turkish Earthquake Code [15] states that the concrete contribution to shear strength shall be taken as zero if the shear force due to only earthquake loading is greater than half of the shear force obtained from a load combination which includes both gravity and earthquake loading.

## 6. Conclusion

In the shear design of deep beams Turkish design code TS500-2000 [3] allows the engineer to use simple sectional shear strength equations which consider the effect of vertical and horizontal shear reinforcement instead of using more refined models to account for the strut action in non-slender members. In order to assess the conservativeness and accuracy of the shear design equations in TS500, shear strength predictions are evaluated using ACI-DAfStb database for shear tests on non-slender reinforced concrete members with horizontal and vertical shear reinforcement [6]. It is shown that the shear strength equations given in TS500 yield very conservative results especially for short members. In this paper, a simple shear enhancement method is proposed to increase the accuracy of the shear strength predictions of non-slender members. It is shown that the proposed shear enhancement method, along with the TS500 shear provisions, gives better shear strength predictions for non-slender members with horizontal and vertical shear reinforcement and could be taken into consideration in any future adjustments to code provisions. On the other hand, if the deep beam in consideration is part of the lateral load resisting system, the shear design of the deep beam must be carried out according to the recent Turkish Building Earthquake Code [15].

## Acknowledgement

The Author wishes to thank to Professor Karl-Heinz Reineck at the University of Stuttgart, Germany who provided the evaluation database of shear tests on non-slender members, used in this study.

## References

- [1] Vilar, M.M.S., Sartorato, M., Santana, H.B., Leite, M.R. 2018. Finite Elements Numerical Solution to Deep Beams Based on Layerwise Displacement Field. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 40:477.
- [2] Liu, J., Mihaylov, B. I. 2016. A comparative study of models for shear strength of reinforced concrete deep beams. *Engineering Structures*, 112, 81-89.
- [3] TS500- 2000. Requirements for Design and Construction of Reinforced Concrete Structures, Standard TS500. Turkish Standards Institution, Ankara, Turkey.
- [4] European Standard EN-1992-1-1. 2004. Eurocode 2, Design of concrete structures – Part 1-1: General rules for buildings. London: British Standards Institution.
- [5] *fib* Model Code for Concrete Structures-2010. 2013. *fib*–International Federation for Structural Concrete. Berlin: Verlag Ernst & Sohn.
- [6] Todisco, L., Bayrak, O., Reineck, K-H. 2018. ACI-DAfStb Database for Tests on Deep Beams and Comparisons with Code Provisions. *Structural Concrete*. 19(1), 296-304.
- [7] British Standards Institute. 1997. BS8110-Structural use of concrete: Code of practice for design and construction. London.
- [8] Reineck, K-H., Todisco, L. 2014. Database of Shear Tests for Non-Slender Reinforced Concrete Beams without Stirrups. *ACI Structural Journal*, 111(6), 1363-1371.
- [9] Rogowsky, D. M., MacGregor, J. G., Ong, S. Y. 1986. Tests of Reinforced Concrete Deep Beams. *ACI JOURNAL Proceedings*, 83(4), 614-623.
- [10] Kong, F. K., Robins, P. J., Cole, D. F. 1970. Web Reinforcement Effects on Deep Beams. *ACI JOURNAL Proceedings*, 67(12), 1010-1017.
- [11] Park, J.W., Kuchma, D. 2007. Strut-and-Tie Model Analysis for Strength Prediction of Deep Beams. *ACI Structural Journal*, 104(6), 657-666.
- [12] Sahoo, D. K., Sagi, M. S. V., Singh, B., Bhargava, P. 2010. Effect of Detailing of Web Reinforcement on the Behavior of Bottle-Shaped Struts. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 8(3), 303-324.
- [13] Vollum, R.L., Fang, L. 2014. Shear enhancement in RC beams with multiple point loads. *Engineering Structures*, 80, 389-405.
- [14] Vollum, R.L., Fang, L. 2015. Shear enhancement near supports in RC beams. *Magazine of Concrete Research*, 67(9), 443-458.
- [15] TBEC- 2018. Turkish Building Earthquake Code Specifications for Design of Buildings under Seismic Effects, Ministry of Disaster and Emergency Management Presidency, Ankara, Turkey.

## Betonarme Manto Uygulamasının Prefabrike Yapıların Deprem Performansına Etkisi

Cihan SOYDAN<sup>1</sup>, Hasan ÖZKAYNAK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 59850, Tekirdağ, Türkiye  
<sup>2</sup>Beykent Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 34398, İstanbul, Türkiye

(Alınış / Received: 15.09.2018, Kabul / Accepted: 10.05.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Betonarme mantolama,  
Prefabrike yapılar,  
Dinamik analiz,  
Taban kesme kuvveti,  
Şekil değiştirme düzeyi

**Özet:** Ülkemizdeki sanayi yapıların çoğunluğunu, kolon-kiriş birleşim bölgelerinde moment aktarımı olmayan tek katlı prefabrike sistemleri oluşturmaktadır. Yaşanmış depremler sonrasında yapılan gözlemler; prefabrike yapıların deprem etkisi altında yüksek yatay yerdeğiştirmeleri nedeniyle kolon-kiriş birleşim bölgelerinde ve yapı genelinde önemli hasarların oluştuğunu göstermiştir. Bu tip yapı sistemlerinin depreme karşı güçlendirilmesi, sadece yüksek maliyetli cihazlar için değil öncelikli olarak insan yaşamı açısından hayati önem taşımaktadır. Bu çalışmada betonarme (BA) mantolama yönteminin prefabrike yapıların deprem performansındaki rolü sayısal olarak incelenmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde, literatürde deneysel sonuçları yer alan BA mantolu ve mantosuz kolonların nümerik modelleri oluşturulmuştur. Tersinir tekrarlı yerdeğiştirme protokolü etkisi altında yapılan deneylerden elde edilen yük-yerdeğiştirme ilişkileri, oluşturulan nümerik model sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Nümerik modeller, belirli yerdeğiştirme eşikleri arasında deneysel sonuçları iyi bir şekilde tahmin edilebilmektedir. Deneysel olarak kalibre edilmiş olan nümerik model, üç boyutlu sanayi tipi mevcut bir yapı sisteminin lineer olmayan dinamik analizlerinde kullanılmıştır. Sayısal sonuçlar, mantolama sayesinde prefabrike yapının ortalama en büyük ve en küçük görelî ötelemelerin %54 ile %72 arasında değişen oranlarda azaldığını göstermiştir. Mevcut yapının seçilen kolonları, birim şekildeğiştirme açısından değerlendirildiğinde; *güvenlik sınırı* (GV) civarında olan kesit performansının BA mantolama ile *minimum hasar sınırının* (MN) altına çekildiği görülmüştür.

## The Effects of Reinforced Concrete Jacketing on the Earthquake Performance of Precast Structures

### Keywords

Reinforced Concrete  
Jacketing,  
Precast Structures,  
Dynamic Analysis,  
Base Shear Force,  
Strain level

**Abstract:** The majority of industrial buildings located in our country consist of single-story precast systems with pinned beam-to-column connections. Observations made after earthquakes showed that due to high lateral displacement demands occurred under the effects of earthquake loads; significant damage was accumulated throughout the beam-to-column connections and whole structure. Strengthening such building systems against earthquake loads is not only crucial for high-cost devices and machinery but also very important in terms of human life as a priority. In this study, the effects of reinforced concrete (RC) jacketing technique on the global earthquake performance of precast structures was examined numerically. In the first part of the study, experimental results of bare and RC jacketed columns, which exist in the recent literature, were used as a benchmark for the development of numerical models. The force-displacement relations obtained from quasi-static experiments were compared with the numerical results. The numerical models are successful to estimate the experimental results within the range of distinct displacement levels. Validated numerical models were used for nonlinear dynamic analysis of an existing 3D precast system. Numerical results showed that the application of RC jacketing technique is effective to decrease the average maximum and minimum drift values by the ratios of 54-72%. Determinations of strain levels for the selected columns of the system showed that; the RC jacketing retrofitting technique is effective to increase the sectional performance by shifting the strain demands from *safety limit* (GV) to *minimum damage limit* (MN).

## 1. Giriş

Ülkemizde yeralan tek katlı geniş açıklıklı prefabrike betonarme (BA) yapıların önemli bir bölümü endüstriyel amaçlı olarak kullanılmaktadır. Mevcut prefabrike yapıların çoğunluğunun kolon-kiriş birleşim bölgeleri, moment aktarımı olmayacak şekilde tasarlanmakta olup temel bölgelerinde soket tipi birleşim detayı öngörülmektedir. Bu tip yapısal özellikleri nedeniyle özellikle 1998 deprem yönetmeliği öncesi inşa edilen prefabrike yapıların çoğunluğunun deprem dayanımının yetersiz olduğu görülmektedir, [1].

Prefabrike yapılarda gözlenen en önemli hasar tipleri; kolonların taban kesitlerinde eğilme tipi plastik mafsalların oluşması ve çatı seviyesinde oluşan büyük görelî hareketten dolayı çatı düzleminde bulunan yapı elemanlarının taşıyıcı sistemden deprem sırasında ayrılmasıdır, [2], [3]. Söz konusu hasar tipleri Şekil 1'de görülmektedir.



a) Taşıyıcı sistemin genel hasarı



b) Plastik mafsallaşma



c) Görelî hareket

Şekil 1: Prefabrike yapı hasar tipleri [2, 3]

Prefabrike yapıların çatı düzlem içi rijitliklerinin sağlanabilmesi ve çatıda yer alan yapı elemanlarının deprem sırasında görelî hareketlerinin azaltılması için Wang vd. [3], bir kablo sistemi önerisinde bulunmuştur. Bu kapsamda gerçekleştirilen analitik çalışmalarda; kablo sisteminin düzlem içi çatı rijitliğinin artırılmasında ve çatı görelî hareketinin azaltılmasında etkili olduğu görülmüştür. Düzlem için çatı rijitliğinin sağlanması; yapıya etkiyen atalet kuvvetlerinin tüm yapı boyunca düzgün dağılımı sağlanması ve yapı yatay rijitliğine katkıda bulunan kolon sayısının artmasından dolayı yapının genel performansını iyileştirmektedir. Prefabrike yapıların kolonlarında betonarme mantolama uygulaması

yapılarak, kolonların taban kesitinde oluşacak plastik şekildeğiştirmelerin ve yapıdaki tepe yerdeğiştirme istemlerinin azalması, dolayısıyla yapılacak uygulamanın yapısal hasarın önlenmesi açısından etkili olacağı düşünülmektedir.

Prefabrike yapıların güçlendirilmesinde BA mantolama uygulanması; pratik olması ve ekonomisi gibi özelliklerinden dolayı öne çıkmaktadır. Betonarme mantolama yöntemi, kesit alanlarının artırılmasıyla mantolanan yapı elemanlarının taşıma kapasitelerini artırarak ve yapının tepe yerdeğiştirme seviyesini kısıtlayarak, muhtemel deprem hasarını azaltmayı hedeflemektedir. Uygulama açısından bazı zorluklar içermekle beraber, kendinden yerleşen özelliği olan betonun kullanılmasıyla döküm, kalıp içerisinde segregasyon oluşturmadan ince bir manto kalınlığı ile yapılabilmektedir. Betonarme mantolama yöntemi ile ilgili olarak literatürde çok sayıda deneysel çalışma olmasına rağmen, yöntemin prefabrike yapı performansına etkisinin tartışıldığı sınırlı sayıda nümerik çalışma bulunmaktadır. Marini ve Meda [4], 1/3 ölçekli BA perdelerin yüksek dayanımlı beton ve çelik malzeme kullanılarak mantolanması konusunda deneysel ve nümerik bir çalışma gerçekleştirmiştir. Deneysel sonuçlar, BA perdelerle 15 mm kalınlığında yüksek performanslı beton ile uygulanan mantolamanın, perde elemanların yapısal dayanımlarını, deformasyon kapasitesini ve sünekliğini önemli ölçüde artırdığını göstermiştir. Minafo [5] ve Minafo vd. [6] betonarme mantolanmış kare kesitlerin aksel yük ve eğilme etkisi altındaki eğilme dayanımının ve sünekliğinin hesaplanması için basitleştirilmiş bir yöntem önermiştir. Çalışma sonunda, gerilme bloğu esasına dayalı olarak önerilen yöntem ile belirlenen sonuçların deneysel sonuçlara oldukça yakın olduğu görülmüştür. Alejandra vd. [7], BA manto uygulanmasının köprü ayaklarının hasar görebilirliği üzerindeki etkisini, kırılma eğrileri kapsamında, 6 farklı güçlendirme durumu ve çok sayıda deprem senaryosu için nümerik olarak incelemiştir. Nümerik çalışmalar, her durum için BA mantolama etkisinin köprü ayağının kesme dayanımını artırdığını ve köprünün hasar görebilirliğini azalttığını göstermiştir. Dubey ve Kumar [8], kendinden yerleşen betonun ve çelik hasır tipi donatıların kullanıldığı manto uygulamasının BA silindirik kolonlar üzerindeki etkisini deneysel olarak incelemiştir. Deneysel sonuçları kendinden yerleşen betonun etkin olarak BA manto uygulamasında kullanılabileceğini ve bu durumda kolon elemanların aksel yük taşıma kapasitelerinin önemli ölçüde arttığını göstermiştir. Zayıf çekirdek betonu olan kesitin yüksek dayanımlı beton ile mantolanması durumunda manto uygulamasının sargılamaya etkisini arttırmadan dolayı kesitin şekildeğiştirme kapasitesinin arttığı görülmüştür. Kalogeropoulos ve Tsonos [9] yetersiz bindirme boyu ve etriye sıklaştırma aralığı olan kolon elemanlarda BA mantolama etkisinin belirlenmesi için bir seri deneysel çalışma tamamlamıştır. Betonarme mantolama uygulamasının yapıldığı numunelerin,



sargı ve bindirme boyu yetersizliği olan numunelere göre, sismik performansının önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Yüce vd. [10] tam ölçekli prefabrike BA kolon numuneleri, sabit eksenel normal kuvvet etkisi altında statik olarak test etmiştir. Test edilen ağır hasarlı prefabrike kolon numuneleri, BA manto uygulanmasıyla onarım ve güçlendirme sonrasında aynı normal kuvvet ve yerdeğiştirme çevrimleri uygulanarak tekrar denenmiştir. Güçlendirmede uygulama kolaylığı açısından kendiliğinden yerleşen beton kullanılarak dört taraftan 7.5 cm kalınlığında betonarme mantolama uygulaması yapılmıştır. Kolonlar toplam yüksekliklerinin  $\frac{1}{4}$ 'üne ve  $\frac{1}{2}$ 'sine kadar mantolanmıştır. Mantolanan kolonların taşıma kapasiteleri orijinal kolonların kapasitesinin 1.5~2 katı düzeyine çıkmıştır. Deneysel çalışma sonuçları, boyuna donatıların kopmasıyla ağır hasar gören kolonların betonarme mantolama ile tekrar geri kazanılabileceğini göstermiştir. Thermou vd. [11, 12] betonarme manto uygulaması yapılmış kolon elemanların monotonik ve tersinir tekrarlı yükler etkisindeki eğilme davranışını belirlemek için, ara yüzeyler arasında gerçekleşen sıyrılmaya davranışını da dikkate alan, analitik bir model geliştirmiştir. Modelin davranışı belirlemedeki başarısı deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Yüzeyler arasında sıyrılmaya etkisinin modele dâhil edildiği durumda yük-yerdeğiştirme ilişkisinde oyulma etkisinin öne çıktığı bir davranış görülmekte olup, daha düşük bir enerji tüketimi gerçekleşmiştir. Arslan vd. [1], tarafından yapılan çalışmada 1999 Kocaeli depreminde tamamen göçmüş olan bir prefabrike yapı, Türk Deprem Yönetmeliği-1998 [13], UBC-97 [14] ve Eurocode-8-98 [15] kapsamında analiz edilmiştir. Çalışma sonunda TDY-98'e göre hesaplanan kapasite değerlerinin, diğerlerinin verdiği değerlere göre daha düşük kaldığı sonucuna varılmıştır. Eduardo vd. [16, 17] farklı özellikte yüzey hazırlıkları yapılan küçük ölçekli kolonları monotonik ve tersinir tekrarlı yerdeğiştirme etkileri altında test etmiştir. Deneysel sonuçları, eğilme momenti/kesme kuvveti oranının 1.0'den büyük olduğu ve eleman genişliğinin %17.5 değerinden az olduğu durumda bütünsel davranışın elde edilmesi noktasında, ara yüzey pürüzlülüğünün artırılması, ek çelik vb. bağlayıcı eleman gibi herhangi bir yüzey hazırlığı yapılmasına ihtiyaç olmadığını göstermiştir. İlki vd. [18] tarafından tam ölçekli BA manto uygulaması yapılmıştır. Kare kesitli kolon deneylerinden elde edilen sonuçlar, manto ve çekirdek kesit arasında ek bir önlem almaya gerek kalmadan mantolu kesitte bütünsel davranışın sağlanabildiğini göstermiştir. Ersoy vd. [19] betonarme mantolama uygulamasının etkisini araştırmak amacıyla kolon numuneleri üzerinde iki farklı grupta deneyler yapmıştır. Birinci grupta eşdeğer boyut ve donatı oranlarına sahip 4 kolon tek yönlü olarak eksenel yük etkisinde test edilmiştir. Bu deneyler sonrasında, hasar gören numuneler mantolanarak tekrar test edilmiştir. İkinci grup numunelerden 3 tanesi mantolanarak güçlendirilmiş, 2 tanesi monolitik olarak eşdeğer boyut ve donatı oranlarıyla üretilmiş ve eksenel yük ile eğilme etkisi

altında test edilmiştir. Tek yönlü ve çevrimsel deneylerden elde edilen sonuçlar, güçlendirilmiş kolon numunelerinin diğerlerine göre her durumda daha iyi performans sergilediğini göstermiştir. Rodriguez ve Park [20] 35×35 cm boyutlarında orijinal boyutlara sahip güçlendirilmemiş kolon numunelerini ve güçlendirilmiş kolon numunelerini statik olarak test etmiştir. Güçlendirilmemiş numunelerde enine donatılar düşük kalitede ve seyrek aralıklarla kullanılmıştır. Bu numunelerin kullanıldığı deney sonuçlarından dayanım kaybının görüldüğü sünek olmayan bir davranış gözlenmiştir. Hasar gören numuneler BA manto uygulamasıyla güçlendirildikten sonra tekrar test edilmiş olup bu durumda sünek davranış, yüksek dayanım ve görelilik olarak daha az dayanım kaybı elde edilmiştir. Vandomos ve Dritsos [21] betonarme manto uygulaması yapılmış numunelerde eksenel ön yüklemenin davranış etkisini deneysel olarak araştırmıştır. Yapılan çalışmada eksenel ön yüklemenin numune başlangıç rijitliğini azalttığını ancak ilerleyen adımlarda rijitlik kaybının önlenerek enerji tüketiminin ön yüklemeye yapılmamış durumlara göre arttığını göstermiştir. Öztürk vd. [22] boyutları ve zemin koşulları farklı olan iki sanayi yapısının doğrusal olmayan dinamik davranışını incelemiştir. Analiz sonuçları, tasarımın mevcut yönetmeliklere göre yapılmış olmasına rağmen, yönetmelikte öngörülen güvenlik sınırlarının aşılabildiğini göstermiştir. Mevcut literatürde BA mantolama uygulamasının prefabrike yapıların doğrusal olmayan davranışındaki etkisi sınırlı düzeyde araştırılmıştır. Bu çalışmada, literatürde yer alan bir deneysel çalışma esas alınarak BA mantolama için nümerik model oluşturulmuştur. Deneysel çalışmanın sonuçları ile sayısal çalışma sonuçları karşılaştırıldığında, modelin belirli yerdeğiştirme hedefleri eşiklerinde başarılı olduğu sonucuna varılmıştır. Oluşturulan nümerik modellerde kullanılan varsayımların tamamı üç boyutlu gerçek bir prefabrike yapının güçlendirilmiş modelinin oluşturulmasında kullanılmıştır. Doğrusal olmayan dinamik analizler, BA mantolama uygulamasının yapının deprem performansını önemli seviyede arttırdığını göstermiştir. BA mantolama uygulaması ile prefabrike yapının en büyük ve en küçük görelilik öteleme değerleri %54 ile %72 arasında değişen oranlarda azalmıştır. Şekildeğiştirme kapsamında yapılan değerlendirmeler, yalın durumdayken *güvenlik sınırı* (GV) performans seviyesi civarında olan kesitlerin mantolama uygulaması ile *minimum hasar sınırının* (MN) altına indiğini göstermektedir.

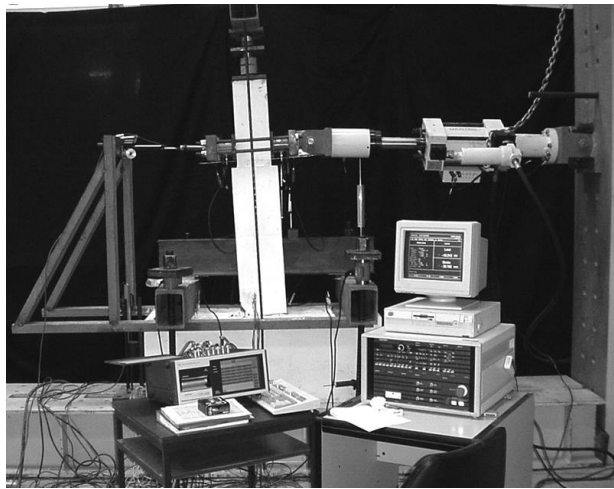
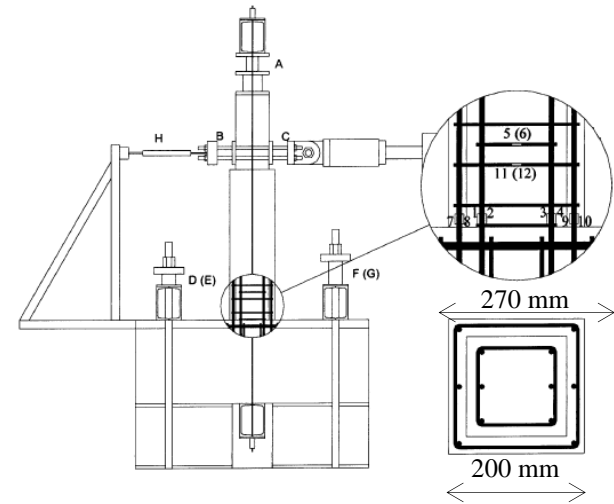
## 2. Betonarme Mantolu Kolon Kesiti için Analitik Modelin Oluşturulması

Betonarme mantolama uygulamasının kolon yüksekliği boyunca devam etmesiyle eksenel yükler hem çekirdek kesite hem de BA manto kesitine aktarılabilmektedir. Söz konusu uygulama kolonun belirli bir yüksekliğine kadar yapılırsa bütünsel kesitte sargı etkisinin oluşturulması



sağlanabilmektedir. Her iki durumda; kabuk betonun çekirdek kesitten sıyrılması, mantolamada ön yükleme etkisi, mantolamanın kesitin sargılanmasındaki etkisi ve boyuna donatılardaki burkulma olaylarından dolayı betonarme mantolu kesitin analitik olarak davranışının belirlenerek süneklik ve dayanım tahmininin yapılması oldukça karmaşık bir iştir [6]. Bu çalışmada, BA mantolu bir kesitin nümerik modelinin oluşturulması ve oluşturulan modelin doğrulanması için literatürde yer alan Eduardo vd. [16, 17] tarafından gerçekleştirilen kolon deneylerinin sonuçları kullanılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan deney düzeneği Şekil 2'de verilmiştir.

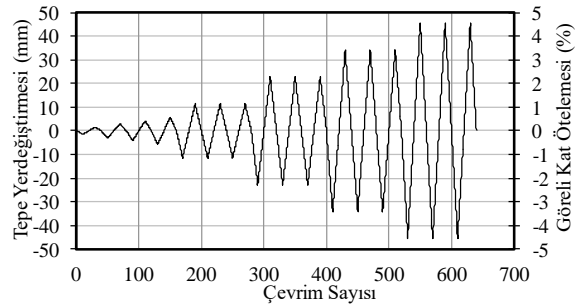
Bu çalışmalarda aynı deney düzeneği kullanılarak, yalın (M1) ve güçlendirilmiş (M5) numuneler tek yönlü ve çevrimsel yükler etkisi altında deneysel olarak incelenmiştir. Mantolu (M5) ve yalın (M1) kolonların tek yönlü ve çevrimsel yükler etkisi altındaki davranışının nümerik olarak belirlenmesi için *SeismoStruct* [23] yapı analiz programı kullanılmıştır.



Şekil 2. Deneysel düzeneği [17]

*SeismoStruct*, betonarme yapıların statik ve dinamik yük etkisi altında geometri ve malzeme açısından doğrusal olmayan davranışının modellenmesinde kullanılan ve sonlu elemanlar esasına dayalı olarak çalışan yapısal analiz programıdır. Analitik sonuçların doğrulanmasında yararlanılan deneysel çalışmada kullanılan numunelerinin kesit ve malzeme özellikleri ile donatı dağılımları Tablo 1.'de özetlenmiştir.

Kolonların nümerik modellerinde çekirdek ve manto kesitinde kullanılan beton için *Mander* [24] beton modeli, enine ve boyuna donatılar için *Menegotto-Pinto* [25] çelik modeli kullanılmıştır. Beton modeli tek eksenli, doğrusal olmayan ve sabit sargı etkisi içeren bir model olup ilk olarak Madas [26] tarafından belirtilen daha sonra Mander vd. [24] tarafından önerilen temel ilişkiyi ve Martinez-Rueda ve Elnashai [27] tarafından önerilen çevrimsel kuralları esas alacak biçimde oluşturulmuştur. Söz konusu beton modeline Mander vd. [24] tarafından önerilen sargılama etkisi ile ilgili çevrimsel kurallar eklenmiştir. Çelik davranış modeli Filippou vd. [28] tarafından tanımlanan izotropik pekleşme kuralları ile Menegotto ve Pinto [25] tarafından önerilen gerilme-şekildeğiştirme ilişkisini birleştirmek suretiyle, Yassin [29] tarafından oluşturulmuştur. Eduardo vd. [16-17] çalışmalarında çevrimsel yerdeğiştirme protokolü ECCS [30] esaslarına göre akma yerdeğiştirmesinin belirli katları esas alınarak belirlenmiştir. Nümerik çalışmada ise aynı çevrim sayılarının kullanıldığı Şekil 3'te görülen yerdeğiştirme protokolü uygulanmıştır. Esas alınan akma yerdeğiştirme değeri tek yönlü olarak uygulanan yükleme etkisi altında belirlenmiştir [17].

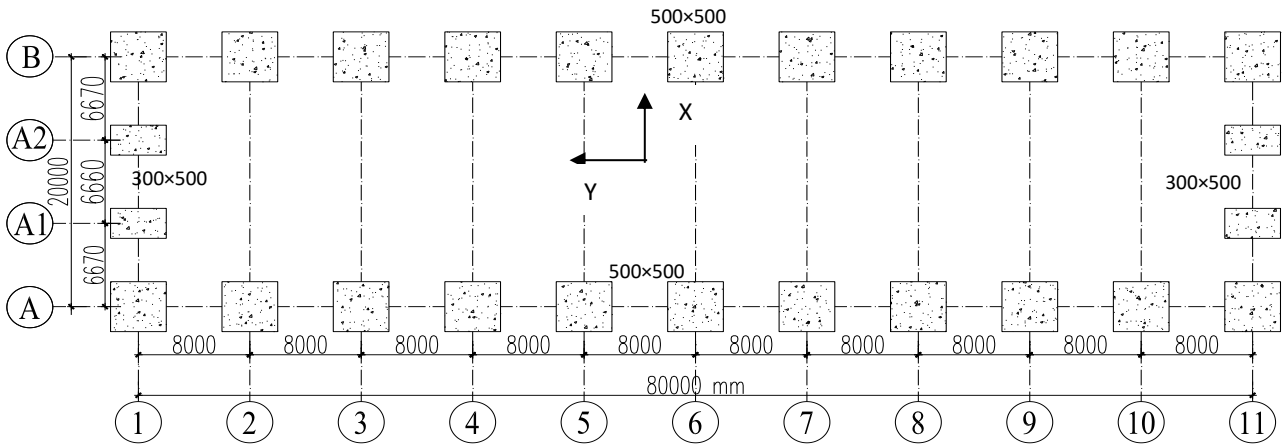


Şekil 3. Çevrimsel yerdeğiştirme protokolü

Kolon elemanların çevrimsel davranışının belirlenmesinde *SeismoStruct* [23] programının doğrusal olmayan statik çevrimsel ve itme analizi modülleri kullanılmıştır. Kesitlerin doğrusal olmayan davranışı program tarafından lif esasına dayalı olarak hesaplanan yayılı plastik şekildeğiştirme varsayımıyla otomatik olarak oluşturulduğu için ilave kesit analizine ihtiyaç duyulmamaktadır. Kolon elemanlar, geometri ve malzeme bakımından doğrusal olmayan özelliklere sahip elemanların modellenmesinde sıklıkla kullanılan yerdeğiştirme esaslı elastik olmayan çerçeve elemanlar olarak modellenmiştir.

**Tablo 1.** Deney numunelerinin fiziksel özellikleri [16, 17]

Çalışmalar Yükleme tipi Numune isimleri	Eduardo vd. [17] Monotonik		Eduardo vd. [16] Çevrimsel	
	Yalın Kolon (M1)	Güçlendirilmiş Kolon (M5)	Yalın Kolon (M1)	Güçlendirilmiş Kolon (M5)
Çekirdek Beton Dayanımı (MPa)	34.60	34.64	35.84	34.95
Manto Beton Dayanımı (MPa)	-	79.79	-	78.25
Boyuna ve Enine Donatıların Akma Dayanımı (MPa)	400	400	400	400
Kolon yüksekliği (mm)	1350	-	1350	-
Kolon boyutları (mm)	200×200	-	200×200	-
Çekirdek Kesitteki Boyuna Donatı	6Φ10	-	6Φ10	-
Çekirdek Kesitteki Enine Donatı	Φ6 /150	-	Φ6 /150	-
Manto Kesitindeki Boyuna Donatı	-	6Φ10	-	6Φ10
Manto Kesitindeki Enine Donatı	-	Φ 6 /75	-	Φ 6 /75
Manto Kalınlığı (mm)	-	35	-	35
Manto Yüksekliği (mm)	-	900	-	900
Eksenel Yük (kN)	170	170	170	170

**Şekil 4.** Prefabrike yapı taşıyıcı sistem kolon yerleşimi

### 3. Nümerik Çalışma

Çalışmanın bu bölümünde moment aktarmayan kolon-kiriş birleşimine sahip olan ve TDY 2007 [31] esaslarına uygun olarak tasarlanan, tek katlı prefabrike betonarme bir yapı modeli esas alınmıştır. Gerçekleştirilen dinamik analizlerle betonarme kolonlarda manto uygulamasının yapının genel deprem davranışına olan etkisi sayısal olarak irdelenmiştir. Nümerik modellerin oluşturulmasında ve sayısal çözümlerinde mantolama uygulamasının analitik modelinin de kurulmuş olduğu *SeismoStruct* yapı analizi programı kullanılmıştır. Yapı elemanlarında kullanılan beton sınıfı C30 ve donatı çeliği sınıfı ise S420'dir. Kabuk ve çekirdek beton davranışı için analitik modelde *Mander* beton modeli kullanılmıştır. Boyuna ve enine donatı davranışı ise *Menegotto-Pinto* çelik modeli ile temsil edilmiştir.

#### 3.1 Prefabrike yapının analitik modeli

Sayısal çalışmalarda esas alınan yapı, prefabrike betonarme tek katlı çerçevelerden oluşan ve plandaki boyutları 20×80 m olan endüstriyel bir yapı türüdür. Yapı sisteminde x-x doğrultusunda 500×500 mm boyutlarında kolonların bulunduğu 11 adet, y-y doğrultusunda ise 2 adet ana (A, B) ve 300×500 mm

boyutlarında kolonların bulunduğu 2 adet tali (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>) aks bulunmaktadır. Yapının plan görünümü Şekil 4'te verilmiştir. Tali akslar, yapının ön ve arka cephelerinde, cephe panellerinin bağlandığı kolonların yerleşimi için oluşturulan aksları ifade etmektedir.

Kenar ve iç aks çerçevelerinde kullanılan kare kesitli kolon (500×500 mm) elemanlar, geometri ve donatı bakımından özdeştir. Eğimli çatı kirişi, kesit yüksekliği mesnetlerde 461 mm ve açıklık ortasında 1640 mm olacak şekilde imal edilmiştir. Kirişler, kolonların uç bölgesinde oluşturulan kısa konsolların üzerine, kiriş ile kolon arasına 10 mm kalınlığında neopren ped konulmak suretiyle, yerleştirilmiştir. Kolonların toplam boyu 9.41 m ve kolonun soket temel içerisinde kalan boyu 1.20 m'dir. Dolayısıyla, kolon üst ucunun yerden yüksekliği 8.21 m olarak belirlenmiştir (Şekil 5). Kolon kesitinde, 4 adet 22 mm çapında boyuna donatı köşelerde, 4 adet 20 mm çapında boyuna donatı ise kenarlarda kullanılmıştır. Enine donatılar, 8 mm çapında olup kolon alt ve üst ucunda 100 mm aralık ile, orta bölgede ise 200 mm aralık ile yerleştirilmiştir. Kolon alt ucunda oluşturulan sıkılaştırma bölgesi uzunluğu 3.60 m olup, soket temel dışında kalan uzunluğu 2.40 m'dir. Kolon üst uç sıkılaştırma bölgesinin uzunluğu 900 mm'dir ve bu bölgenin 225

mm uzunluğundaki kısmı guse içerisinde yer almaktadır. Kolon orta bölgesinin uzunluğu ise 4.40 m'dir. Eğimli çatı kirişlerinin üzerine eğilme momenti aktarmayacak şekilde mesnetlenen aşık kirişlerinin boyutları özdeştir. Benzer şekilde, kolonların üzerine eğilme momenti aktarmayacak şekilde mesnetlenen oluk kirişlerinin boyutları da özdeştir.

Güçlendirilmiş durumda üç boyutlu yapı modeli; betonarme manto uygulamasının soketlerin bulunduğu temel seviyesinden, belirlenen bir kolon yüksekliğine ( $h_{\text{manto}}=2.4\text{m}$ ) kadar uygulandığı düşünülerek kurgulanmıştır. Yalın ve güçlendirilmiş durumda oluşturulan her iki analitik modelde de kolon elemanların temel bağlantı noktalarının tüm serbestliklerde tutulu olduğu varsayımı yapılmıştır.

Yapının kısa doğrultusunda yer alan idealize edilmiş çerçeve modeli ve yapıya ait genel bilgiler özet olarak Şekil 5.'te verilmiştir.

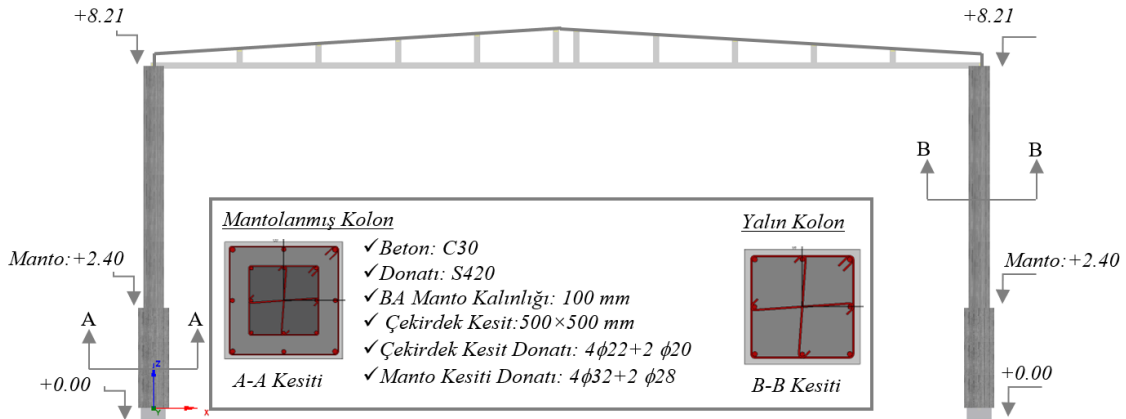
İncelenen prefabrike yapının üç boyutlu nümerik modeli Şekil 6.'da gösterilmektedir. Taşıyıcı sistemi meydana getiren tüm elemanlar, kesitleri ve sınır şartları ile nümerik model içerisine dâhil edilmiştir. Çatı kaplaması ağırlığı  $12 \text{ kg/m}^2$ , yapıya etkileyen kar yükü  $75 \text{ kg/m}^2$  olarak dikkate alınmıştır. Kar yükü, hareketli yük katılım katsayısı ( $n=0.30$ ) kullanılarak yapı kütlelerine dâhil edilmiştir. Eleman öz ağırlıkları nümerik model içerisinde, eleman birim hacim ağırlıkları aracılığıyla temsil edilmiştir. Yalın ve betonarme mantolu yapının 1. doğal titreşim periyodu

sırasıyla 1.25 sn ve 1.10 sn olarak belirlenmiştir. Betonarme mantolama uygulaması, yapı titreşim periyodunu azaltmış yapının yatay rijitliğini arttırmıştır.

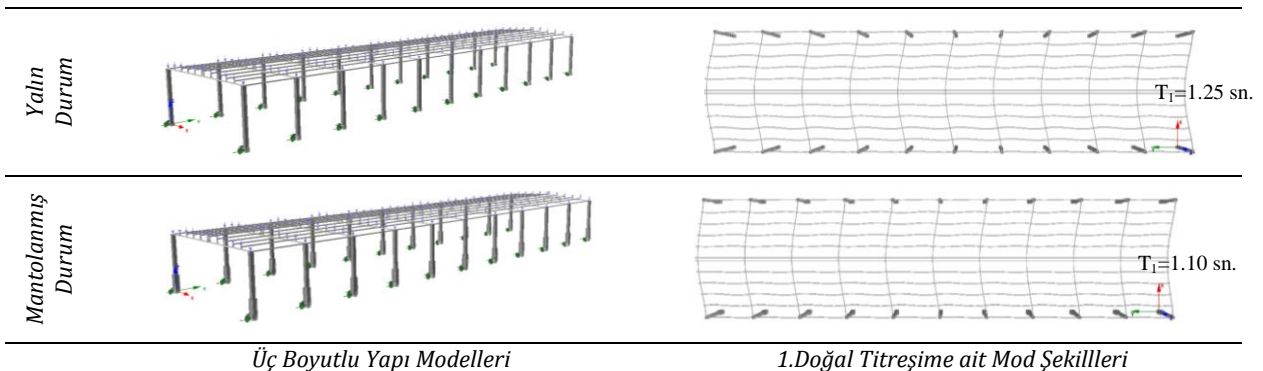
Eğik çatı kirişinin değişken kesitli biçimi, *SeismoStruct* programının sınırlarına bağlı kalınarak eğik çatı kirişi, oluk kirişi-eğik çatı kirişi ve aşık kirişi-eğik çatı kirişi birleşim noktaları arasında, 10 parçaya bölünerek temsil edilmiştir. Eğik çatı kirişinin her iki ucuna, kendi düzlemi içerisinde eğilme momenti mafsalı atanmıştır. Eğik çatı kirişi eksenini ile aşık konumlarının birleştirilmesi için, rijitlikleri büyük olan tali çubuk elemanlar atanmıştır. Aşık ve oluk kirişleri analitik modelde elastik çubuk elemanlar olarak tanımlanmıştır. Bu elemanların her iki ucuna, eğilme eksenleri etrafında eğilme momenti mafsalları atanmıştır.

### 3.2. Analitik modelin deney sonuçlarıyla karşılaştırılması

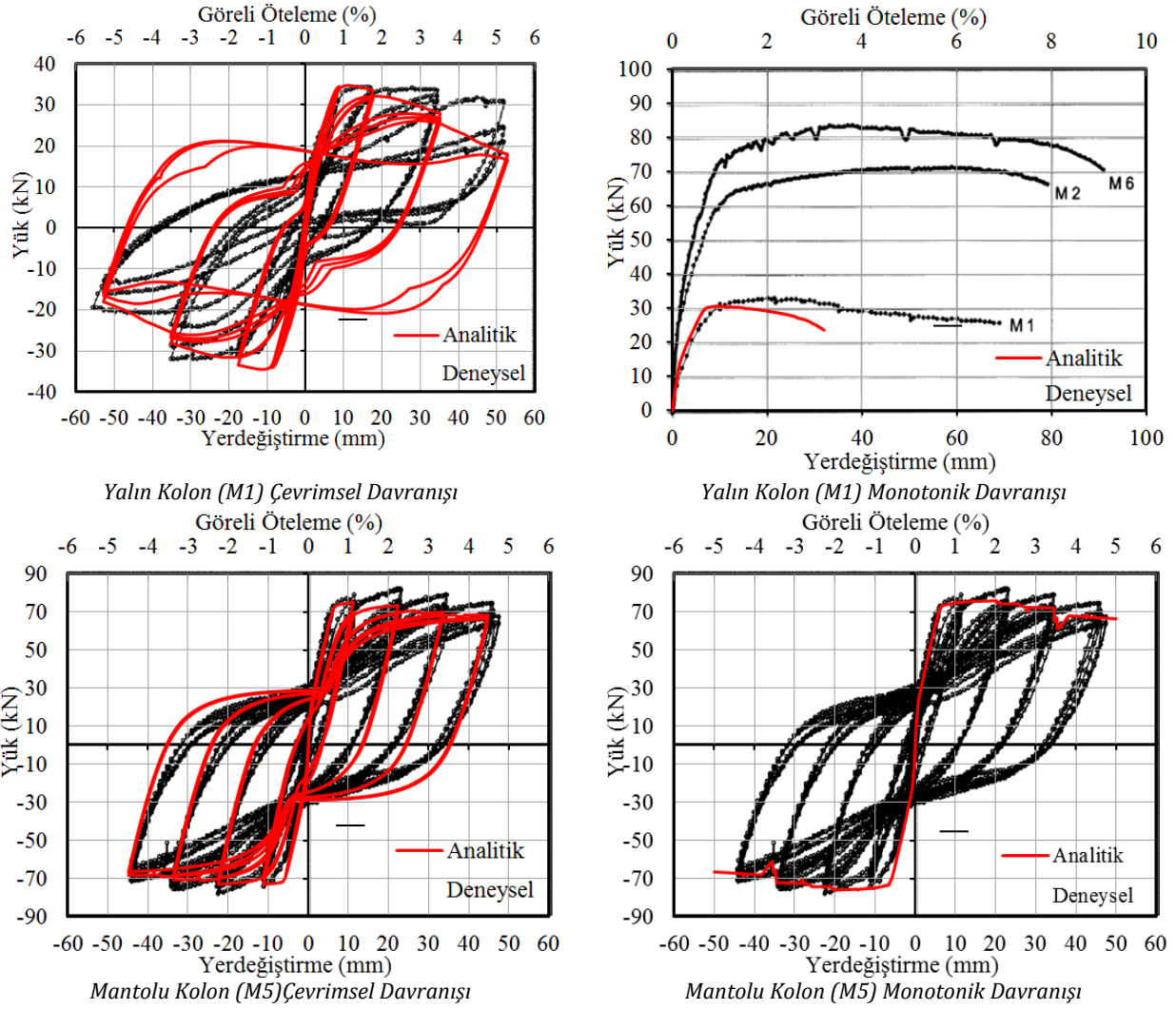
Mantolu ve yalın kolonların statik itme ve statik çevrimsel analizlerinden elde edilen yük-yerdeğiştirme sonuçları literatürde var olan deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Eduardo vd. [16] tarafından yapılan çalışmada monotonik yük etkisi altındaki mantolu M5 numunesine ait yük-yerdeğiştirme ilişkisine grafik ortamda yer verilmediği için, tek doğrultuda gerçekleştirilen itme analizi sonuçları Şekil 7.'de çevrimsel deney sonuçları ile karşılaştırılabilmektedir.



Şekil 5. Çerçeve sistem geometrik büyüklükler



Şekil 6. Betonarme mantolu ve yalın prefabrike yapının analitik modelleri



Şekil 7. M1 ve M5 numunelerinin deneysel sonuçları ile nümerik sonuçların karşılaştırılması

Yalın ve mantolu kolonlar için oluşturulan modellerin analizlerinden elde edilen sonuçlar,  $\pm$  % 3 görel öteleme sınırları içerisinde ulaşılan en büyük dayanım, başlangıç rijitliği, ulaşılan yerdeğiştirme hedefleri ve en büyük dayanım sonrası davranış gibi büyüklükler açısından deneysel sonuçlar ile iyi bir uyum göstermiştir.

### 3.3 Deprem kayıtları seçimi

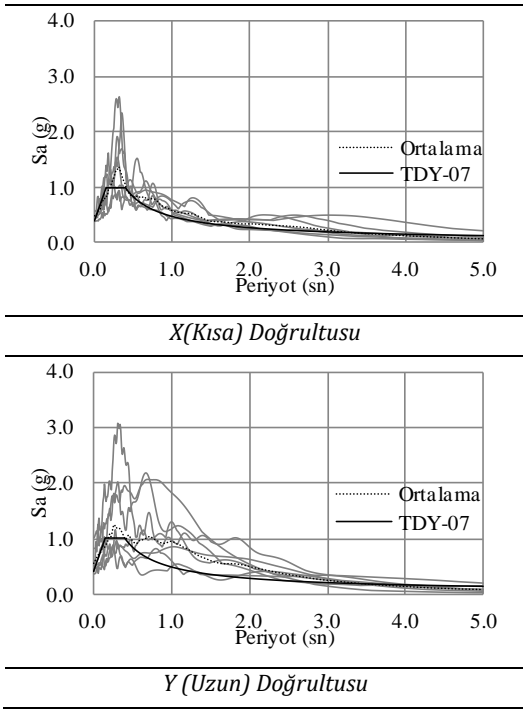
Prefabrike yapılarda BA mantolama etkisinin belirlenebilmesi için gerçekleştirilen dinamik analizlerde, yapının her iki ortogonal doğrultusunda deprem kaydı aynı anda etkilmiştir. TDY-07'de belirtilen ilkeler gereği, yapıya, yapının bulunduğu bölgeye ve zemine göre belirlenen elastik ivme spektrumu ile ilgili şartları sağlayan toplam 7 adet deprem ivme kaydı seçilmiştir. Kayıtlar PEER NGA [32] veri tabanından alınmıştır. Deprem kayıtlarına ait süreler ile kayıtların iki yatay bileşenine ait en büyük yer ivmesi büyüklükleri Tablo 2.'de sunulmuştur.

Dinamik analiz için seçilmiş olan 7 adet deprem kaydının her iki yatay bileşenine ait elastik ivme spektrumları ile ortalamaları, birinci derece deprem bölgesi ve Z2 sınıfı zemin için TDY-07'ye göre

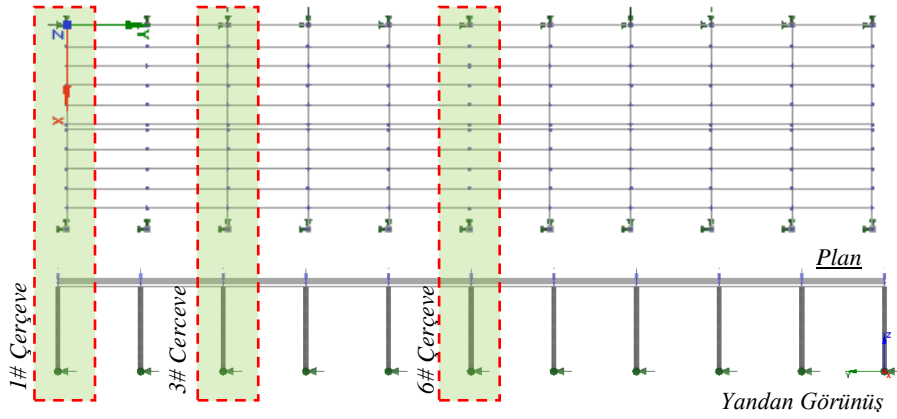
oluşturulan elastik ivme spektrumu ile birlikte Şekil 8.'de sunulmuştur.

Tablo 2. Seçilen deprem kayıtları

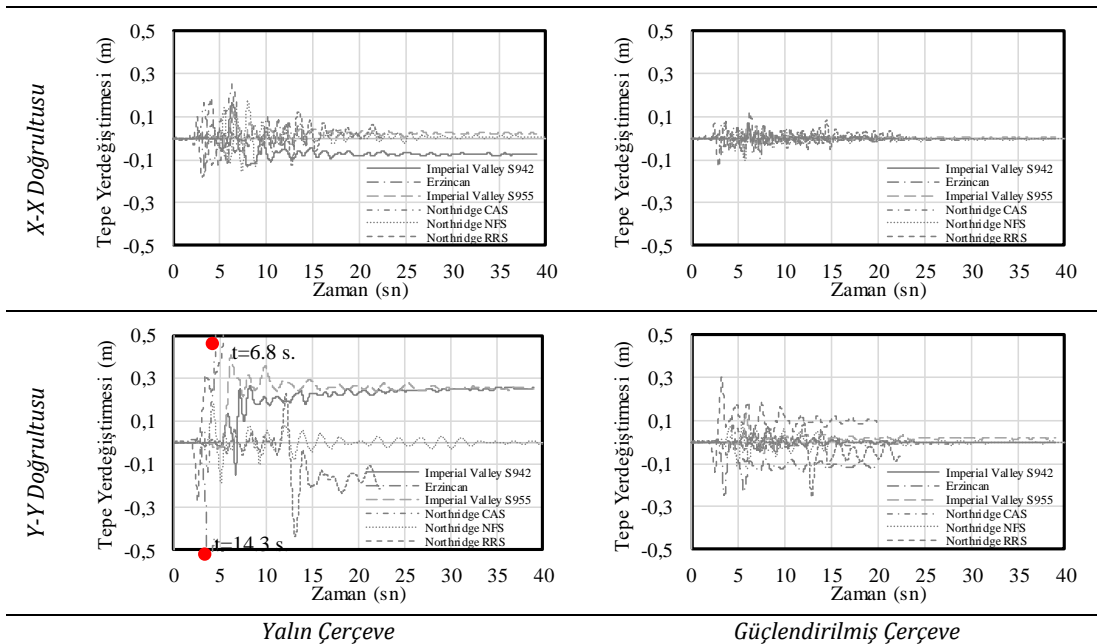
Kayıt #	Kayıt İsmi / İstasyon	Maksimum İvme (g)		Kayıt süresi (sn)
		X Doğrultusu	Y Doğrultusu	
1	Superstition Hills/Parachute Test Site S5051	0.38	0.45	22.31
		0.50	0.52	
2	Erzincan / Erzikan	0.49	0.36	39.00
		0.44	0.41	
3	Imperial Valley / El Centro Array #4	0.57	1.02	28.62
		0.58	0.59	
4	Imperial Valley / El Centro Array #6	0.49	0.83	19.91
		0.49	0.83	
5	Northridge / CA Sylmar, Jensen Flt Plt	0.57	1.02	28.62
		0.58	0.59	
6	Northridge / Newhall-Fire Station	0.58	0.59	40.00
		0.49	0.83	
7	Northridge / Rinaldi Receiving Sta	0.49	0.83	19.91
		0.49	0.83	



Şekil 8. Elastik ivme spektrumları



Şekil 9. Ele alınan çerçeveler ve yapı içerisindeki konumları



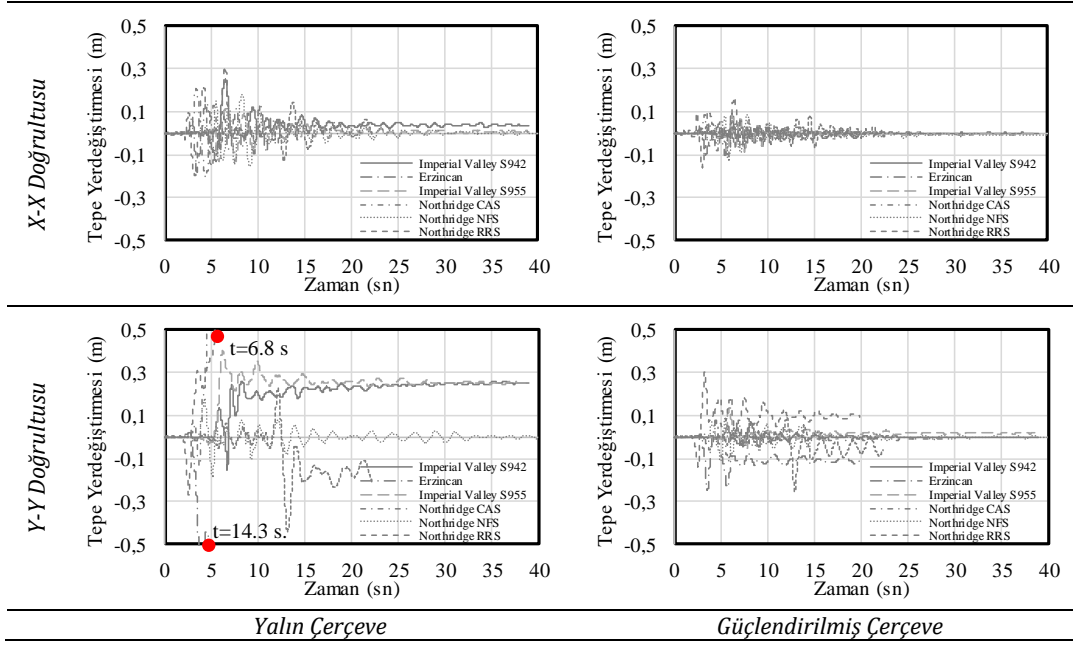
Şekil 10. 1. çerçeve tepe yatay yer değiştirme geçişleri

#### 4. Analiz Sonuçları

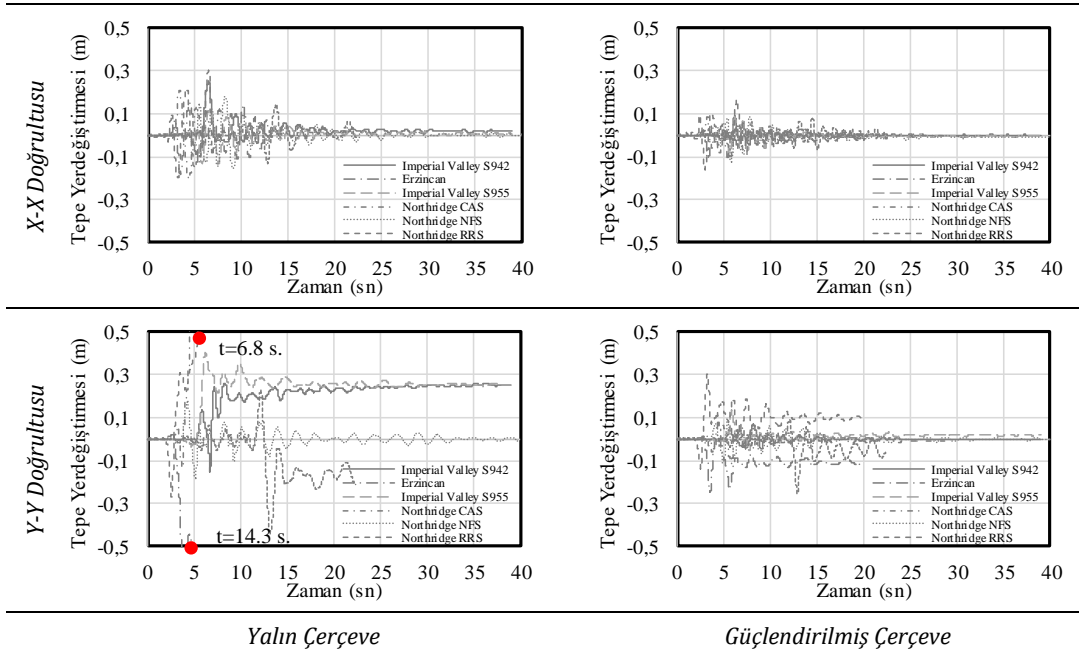
Betonarme mantolama yönteminin prefabrike yapıların deprem performansına etkisinin belirlenebilmesi için, analiz sonuçları bir takım yapısal parametreler kapsamında değerlendirilmiştir. Bu parametreler; görelî öteleme, toplam taban kesme kuvveti ve kolon kesitlerinde oluşan şekil değiştirme düzeyleri olarak seçilmiştir.

##### 4.1 Görelî ötelemeler

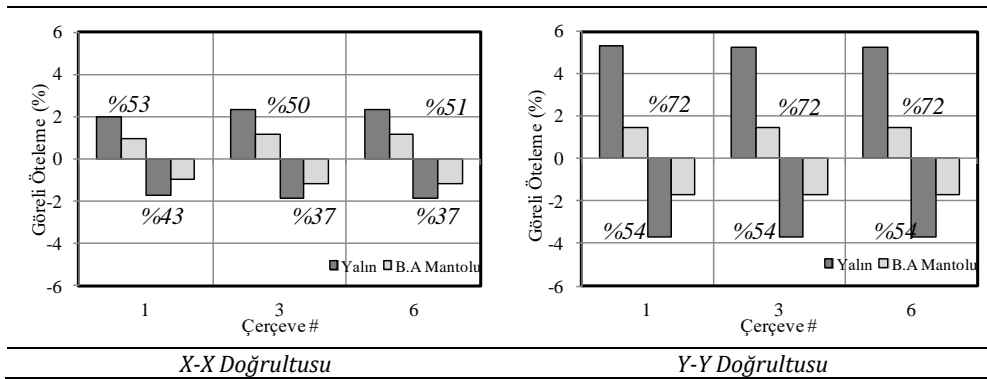
Prefabrike yapının deprem performansı, yapının kısa (X-X) doğrultusuna paralel olan 11 çerçeve içerisinde 3 tanesi seçilerek değerlendirilmiştir. Ele alınan çerçeveler soldan sağa doğru sıralı olarak isimlendirilmek suretiyle Şekil 9'da gösterilmektedir. Seçilen 1. 3. ve 6. çerçeveleri için, doğrusal olmayan dinamik analizlerden elde edilen, yatay tepe yer değiştirme geçişleri sırasıyla Şekil 10, 11 ve 12'de verilmiştir.



Şekil 11. 3. çerçeve tepe yatay yer değiştirme geçişleri



Şekil 12. 6. çerçeve tepe yatay yer değiştirme geçişleri



Şekil 13. Yapının her iki doğrultudaki en büyük ve en küçük görelî ötelemelerin azalma oranları

Sayısal çalışmalar BA manto uygulamasının prefabrikte yapıda esas alınan çerçevelerin yatay tepe yer

değiştirme istemlerini önemli ölçüde azalttığını göstermektedir. Prefabrikte yapıya ait söz konusu

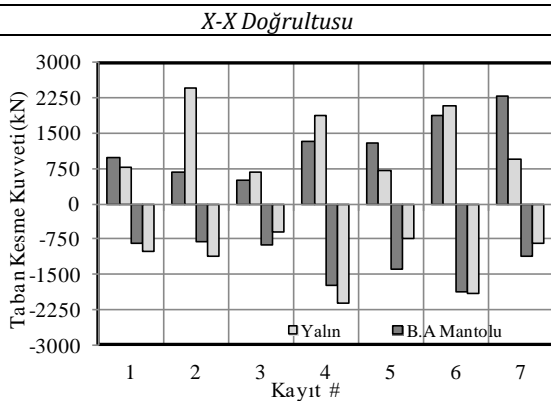
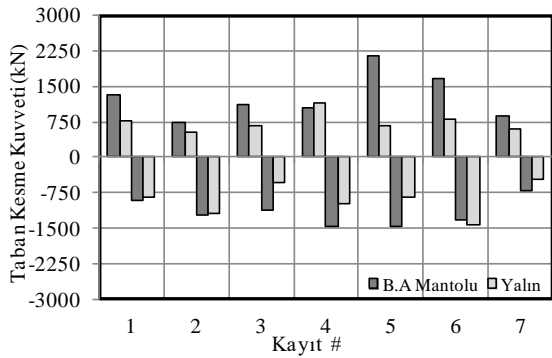


çerçevelerin yatay tepe yer değiştirmelerinin en büyük ve en küçük değerlerinin göreceli kat ötelemesi cinsinden ortalamaları Şekil 13'te verilmiştir.

Kısa doğrultuda her üç çerçeve sisteme ait göreceli ötelemelerin betonarme mantolu durumda %37 ile %53 arasında değişen oranlarda azaldığı görülmektedir. Analiz sonuçları BA manto etkisinin, uzun doğrultuda en büyük ve en küçük göreceli öteleme ortalamalarını %54 ile %72 arasında değişen oranlarda azalttığını göstermektedir. Analiz sonuçları; bazı deprem kayıtlarının özellikle güçlendirilmemiş yapının uzun doğrultusunda oluşturdukları yüksek yer değiştirme istemleri nedeniyle dayanım aşımına sebep olduklarını göstermiştir. Analizin sonlanmak durumunda kaldığı kayıtlar ve dayanım kaybının görüldüğü deprem süresi (t) ilgili grafiklerde belirtilmiştir.

#### 4.2. Taban kesme kuvveti

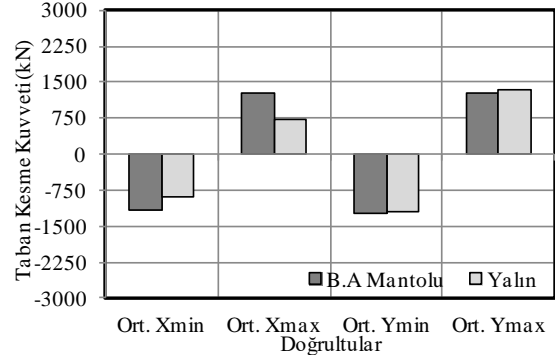
Taban kesme kuvveti kapsamında değerlendirilen sonuçlar her kayıt için elde edilen en büyük ve en küçük taban kesme kuvvetleri Şekil 14'te verilmektedir. Analizler sonucunda yapının kısa doğrultusunda güçlendirilmiş durum için *Northridge/CA Sylmar* kaydı etkisi altında taban kesme kuvveti 2150 kN olarak elde edilmiştir. Uzun doğrultuda ise yalın durum için *Erzincan* kaydı etkisi altında 2450 kN seviyesinde bir taban kesme kuvveti elde edilmiştir.



#### Y-Y Doğrultusu

Şekil 14. En büyük ve en küçük taban kesme kuvvetleri değişimi

Analiz sonuçları, taban kesme kuvvetlerinin en büyük ve en küçük değerlerinin yapının kısa doğrultusunda (*X-X doğrultusu*) mantolu durumda artma eğiliminde olduğunu, uzun doğrultusunda (*Y-Y doğrultusunda*) ise benzer eğilimin olmadığını göstermiştir. Taban kesme kuvvetlerinin en büyük ve en küçük değerlerinin ortalamaları her iki dik doğrultu için Şekil 15'te verilmiştir. Taban kesme kuvvetlerinin ekstramum değerlerinin ortalamaları kısa doğrultuda (*X-X doğrultusu*) %30-%70 arasında değişim oranlarında artmıştır. Uzun doğrultuda (*Y-Y doğrultusu*) ise bu artış oranı %3-%5 arasında kalmıştır.



Şekil 15. Ortalama ekstramum taban kesme kuvvetleri

Önerilen güçlendirme yöntemi yapı elemanlarında oluşan kesme kuvveti değerlerini değiştirmiştir. Bu noktada artan kuvvetlerinin oluşturabileceği muhtemel kesme zafiyetleri kontrol etmek amacıyla bazı çerçevelerin (#1, #3 ve #6) kolonlarında oluşan ortalama kesme kuvvetleri esas alınarak kesme tahkiki Tablo 3.'te yapılmıştır.

Boyutları 50×50 cm ve donatı çeliği sınıfı S420 olan kolon elemanın, beton katkısının ihmal edildiği ve etriyenin en seyrek olduğu orta bölgede ( $\phi 8/20$  cm) durumda  $V_r$ , denklem (1) kullanılarak hesaplanmıştır [33].

$$V_r = A_{sw} \times f_{dywd} \times d/s \quad (1)$$

Denklemden yer alan ifadeler, etriye toplam kesit alanı ( $A_{sw}$ ) 150 mm<sup>2</sup>, etriye çeliğinin hesap akma dayanımı ( $f_{ywd}$ ) 365 MPa, kolon kesiti eğilme yönündeki faydalı yüksekliği (d) 475 mm, etriye adım aralığı (s) 200 mm olmak üzere kolon orta bölgesindeki kayma dayanımı  $V_r=300$  kN olarak hesaplanmıştır. Kolon boyunca kesme kuvvetinde bir değişim olmadığı değerlendirildiğinde, manto uygulamasının olmadığı kolon orta bölgesinde sağlanan kesme güvenliği mantolu kesitlerde fazlasıyla sağlanmış olacaktır.

Kolon-kiriş birleşim bölgesinde kayma dayanımı hesabı için Psycharis ve Mouzakis [34] tarafından moment aktarmayan birleşimler için önerilen ampirik bağıntı kullanılmıştır, (2). Prefabrike yapının kolon-kiriş birleşim bölgesinde 26 mm çapında iki adet rod kullanılmıştır. Denklem (2)'de "d" rodun kiriş yüzüne olan boyuna doğrultudaki mesafesi, "D" ise rod

çapını ifade etmek üzere “ $d/D$ ” oranı 6.73 olarak hesaplanmıştır. Düğüm noktasında moment aktarılma özelliğine dayalı olarak  $C_0$  katsayısı 0.90 ile 1.10 arasında değişmekte olup burada söz konusu durum için  $C_0$  için “1.00” değeri esas alınmıştır. Deneysel yöntemdeki belirsizlikler ile kullanılan deneysel verinin sınırlı sayıda olması dolayısıyla  $\gamma_R$  için “1.30” değerinin kullanılması önerilmiştir. Kolon-kiriş birleşim kesme dayanımı, önerilen bağıntı kullanılarak, malzeme karakteristik dayanımları ile hesaplanacak olursa 116 kN değeri elde edilmektedir. Bu durumda prefabrike yapının diğer kritik bölgesi olan kolon-kiriş bölgesinde de kesme güvenliğinin sağlandığı görülmektedir.

$$R_d = \frac{C_0}{\gamma_R} n D^2 \sqrt{f_{cd} f_{yd}} \quad \frac{d}{D} > 6.00 \quad (2)$$

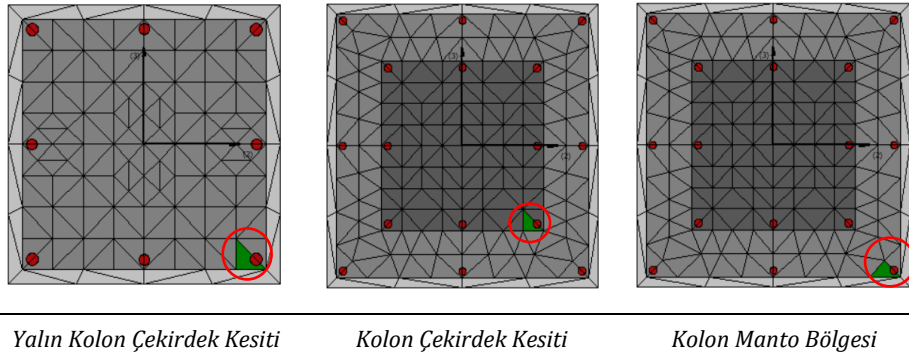
#### 4.3. Şekil değiştirme seviyeleri

Doğrusal olmayan dinamik analiz sonuçlarına göre, yalın ve mantolu yapı sistemlerinin 1. ve 6. çerçevelerinde yer alan kolonların alt uç kesitlerinde, tarafsız eksene en uzak beton liflerinden alınan şekil

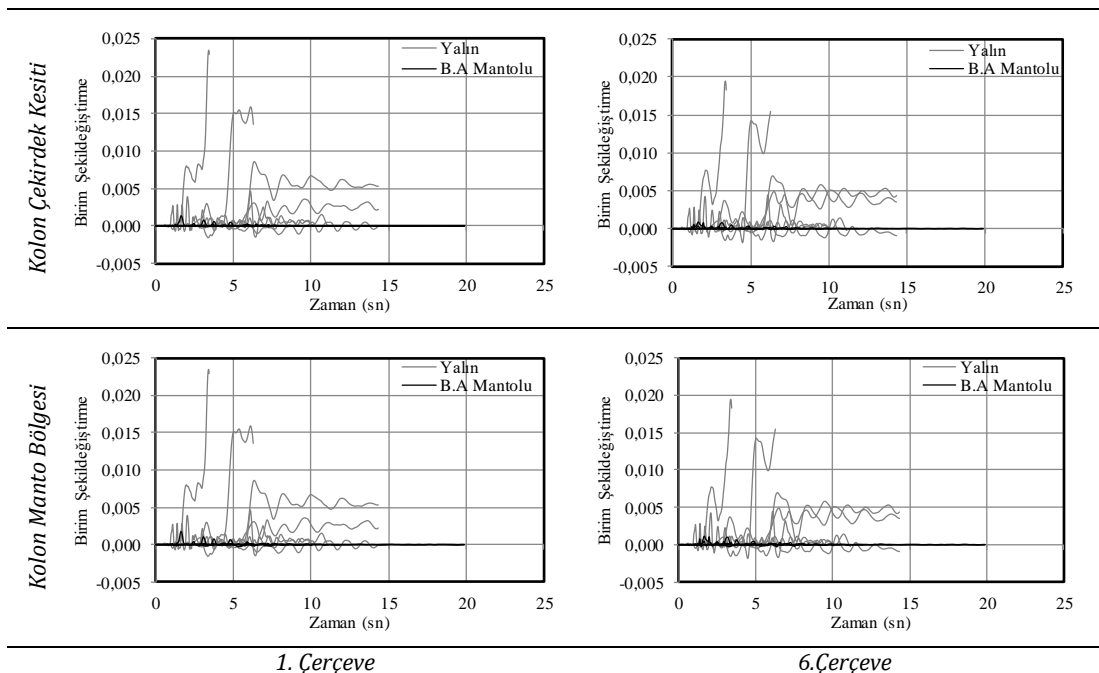
değiştirme büyüklüklerinin geçmişi karşılaştırmalı olarak Şekil 17.’de verilmiştir. Mantolanmanın uygulanmadığı yalın durumda özellikle *Northridge/CA Sylmar*, *Northridge/Rinaldi* ve *Imperial Valley* deprem kayıtlarının etkitildiği analizlerde dayanım kaybından dolayı Şekil 17’de yüksek şekil değiştirme seviyeleri görülmektedir. Bu durumda oluşan sayısal kararsızlıklar analizin sonlandırılmasına sebep olmuştur. Karşılaştırma için esas alınan beton lifleri kolon kesitleri üzerinde yeşil renk ile Şekil 16.’da gösterilmiştir.

**Tablo 3.** Kritik çerçevelerin kolonlarında oluşan kesme kuvvetleri

Çerçeve #	Doğrultu	İç Kuvvet (kN)		Dayanım (kN)	Kontrol
		Yalın Çerçeve	BA Mantolu Çerçeve		
1	X-X	33.00	50.95	300	✓
	Y-Y	64.09	64.79		✓
3	X-X	41.92	55.22		✓
	Y-Y	62.08	60.11		✓
6	X-X	42.27	55.21		✓
	Y-Y	64.39	59.40		✓



**Şekil 16.** Karşılaştırmaya esas alınan beton lifleri



**Şekil 17.** Şekildeğiştirme geçmişi

Dinamik analiz sonuçları, seçilen çerçevelerde yer alan kolonlarının alt uç kesitlerinde oluşan şekildeğiştirme seviyelerinin BA mantolama uygulaması sayesinde önemli ölçüde azaldığını göstermektedir. Seçilen kolonlarda oluşan ortalama şekildeğiştirme seviyeleri 0,0080 değerinden, mantolanmış durumda hem çekirdek bölgesinde hem manto bölgesinde 0,0005 değerlerine gerilemiştir. Betonarme elemanları kesit birim şekildeğiştirme kapasiteleri ile ilgili TDY-07'de [31] verilen performans sınırlar değerleri esas alındığında, yalın durumdayken *kesit güvenlik sınırı* (GV) civarında olan yapının mantolama uygulaması sayesinde kesit performansının *minimum hasar sınırının* (MN) altına çekilmesini sağlamıştır, Tablo 4.

**Tablo 4:** Kesit hasar şekil değiştirme üst sınırları [31]

Kesit Hasar Sınırları	Beton	Çelik
Minimum Hasar Sınırı (MN)	0,0035	0,01
Güvenlik Sınırı (GV)	0,0135	0,04
Göçme Sınırı (GÇ)	0,018	0,06

## 5. Sonuçlar

Betonarme mantolama özellikle prefabrikte yapıların güçlendirilmesi için oldukça kolay uygulanabilen bir güçlendirme yöntemidir. Bu yöntemin mevcut bir prefabrikte yapının deprem performansına etkisi, gerçekleştirilen doğrusal olmayan dinamik analiz sonuçlarından yararlanılarak belirlenmiştir. Çalışma kapsamında ulaşılan sonuçlar aşağıda sıralanmıştır;

1. Betonarme mantolama uygulaması için nümerik bir model geliştirilmiştir. Geliştirilen modelin sonuçları, literatürde var olan deneysel çalışmanın sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Yalın ve mantolu kolonların nümerik modelleri, itme ve çekme doğrultularında belirli sınırlar içerisinde ulaşılan en büyük dayanım, başlangıç rijitliği ve yük-yerdeğiştirme ilişkilerinin geri dönüş kollarının eğimi gibi önemli büyüklükleri başarı ile temsil edebilmiş ve analiz sonuçları deneysel sonuçlar ile oldukça iyi bir uyum içerisinde olmuştur.

2. Prefabrikte yapının #3 numaralı çerçevesi esas alındığında betonarme mantolama uygulaması sayesinde; tepe yerdeğiştirmesi değerlerinin yapının kısa doğrultusunda 0.3m'den 0.15m'ye; uzun doğrultuda ise yaklaşık 1m'den 0.3m'ye kadar azaldığı görülmüştür. Diğer çerçeveler kapsamında yapılan genel değerlendirmeye göre betonarme mantolama uygulamasıyla, ortalama en büyük ve en küçük görelî öteleme büyüklükleri yapının kısa doğrultusunda %37-%53 oranlarında, uzun doğrultusunda ise %54-%72 oranlarında azaldığı sonucuna varılmıştır.

3. Önerilen güçlendirme yöntemi, yapının deprem performansını ve rijitliğini artırmaktadır. Bu sebeple; artan iç kuvvetler, güçlendirmiş durum için yapısal eleman kapasitesi ile karşılaştırılarak güvenlik kontrolünün tekil eleman düzeyinde sağlanması gerekmektedir. Bu kapsamda yapılan kontrollerde yapı kolonlarında ve kolon-kiriş birleşim bölgesinde

kesme güvenliği açısından herhangi bir zafiyet görülmemiştir.

4. Mantolama etkisiyle gerek kolon çekirdeğinde yer alan liflerde gerekse mantolanmış kesitte yer alan liflerde meydana gelen şekildeğiştirme büyüklükleri önemli ölçüde azalmıştır. Yalın durumdayken şekildeğiştirme büyüklükleri kesit için *güvenlik sınırı* (GV) civarındayken mantolama uygulaması ile şekildeğiştirme büyüklükleri kesit için *minimum hasar sınırının* (MN) altına çekilmiştir.

## Kaynaklar

- [1] Arslan, M.H., Korkmaz, H.H., Gulay, F.G. 2006. Damage and Failure Pattern of Prefabricated Structures after Major Earthquakes in Turkey and Shortfalls of the Turkish Earthquake Code. Engineering Failure Analysis, 13, 537-557.
- [2] Saatcioglu, M., Mitchell, D., Tinawi, R., Gardner, N.J., Gillies, A.G., Ghoborah, A., Anderson, D.L., Lau, D. 2001. The August 17, 1999, Kocaeli (Turkey) Earthquake — Damage to Structures. Canadian Journal of Civil Engineering, 28: 715-737.
- [3] Wang R., Jirsa J.O., Wood S.L. 2009. Rehabilitation of Precast Industrial Buildings using Cables to Develop Diaphragm Action. In: Ilki A., Karadogan F., Pala S., Yuksel E. (eds) Seismic Risk Assessment and Retrofitting. Geotechnical, Geological and Earthquake Engineering, vol 10. Springer, Dordrecht.
- [4] Marini, A., Meda, A. 2009. Retrofitting of R/C Shear Walls by Means of High Performance Jackets. Engineering Structures, 31(2009), 3059-3064.
- [5] Minafò, G. 2015. A Practical Approach for the Strength Evaluation of RC Columns Reinforced with RC Jackets. Engineering Structures, 85(2015), 162-169.
- [6] Minafo, G., Trapani, F. D., Amato, G. 2016. Strength and Ductility of RC Jacketed Columns: a Simplified Analytical Method. Engineering Structures, 122(2016), 184-195.
- [7] Alejandra, B., Navarrete O., Guerrerroa, J. M. J., Díaz, M. J. 2016. Influence of RC Jacketing on the Seismic Vulnerability of RC Bridges. Engineering Structures, 123 (2016), 236-246.
- [8] Dubey, R., Kumar P. 2016. Experimental Study of the Effectiveness of Retrofitting RC Cylindrical Columns Using Self-compacting Concrete Jackets. Construction and Building Materials, 124(2016), 104-117.
- [9] Kalogeropoulos, G. I., Tsonos, A. G. 2014. Effectiveness of R/C Jacketing of Substandard R/C Columns with Short Lap Splices. Structural Monitoring and Maintenance, 1(2014), 273-292.

- [10] Yuce, S. Z., Yuksel, E., Bingol, Y., Taskin, K., Karadogan, H. F. 2007. Local Thin Jacketing for the Retrofitting of Reinforced Concrete Columns. *Structural Engineering and Mechanics*, 27(2007), 589-607.
- [11] Thermou, G. E., Pantazopoulou S. J., Elnashai, A. S. 2007. Flexural Behavior of Brittle RC Members Rehabilitated with Concrete Jacketing. *Journal of Structural Engineering*, 133(2007), 1373-1384
- [12] Thermou, G.E., Papanikolaou, V. K., Kappos A. J. 2014. Flexural Behaviour of Reinforced Concrete Jacketed Columns Under Reversed Cyclic Loading. *Engineering Structures*, 76(2014), 270-282.
- [13] TDY 1998. Afet Bölgelerinde Yapılacak Yapılar Hakkında Yönetmelik, Bayındırlık ve İskan Bakanlığı, Ankara, Türkiye.
- [14] UBC-97. 1997. Uniform Building Code. In: International Conference of Buildings Official, USA.
- [15] Eurocode-8-98. 1998. Design Provisions for Earthquake Resistance of Structures. European Union, European Prestandarts, Brussel.
- [16] Júlio Eduardo. N. B. S., Branco, F. A. B. 2008. Reinforced Concrete Jacketing—Interface Influence on Cyclic Loading Response. *ACI Structural Journal*, 105(2008), 1-7.
- [17] Júlio, Eduardo. N. B. S., Branco, F. A. B., Silva, V. D. 2005. Reinforced Concrete Jacketing—Interface Influence on Monotonic Loading Response. *ACI Structural Journal*, 102(2005), 252-257.
- [18] Ilki, A., Darilmaz, K., Bakan, I., Zorbozan, M., Yuksel, E., Saruhan, H. 1998. Jacketing of Prefabricated Columns. 2nd Japan-Turkey Workshop on Earthquake Engineering, Istanbul, Turkey, 329-336.
- [19] Ersoy, U., Tankut, T., Suleiman, R. 1993. Behavior of Jacketed Columns, *ACI Structural Journal*, 90(1993), 288-293.
- [20] Rodriguez, M., Park, R. 1994. Seismic Load Tests on Reinforced Concrete Columns Strengthened by Jacketing. *ACI Structural Journal*, 91(1994), 150-159.
- [21] Vandoros, K.G., Dritsos, S. E. 2006. Axial Preloading Effects when Reinforced Concrete Columns are Strengthened by Concrete Jackets. *Progress in Structural Engineering and Materials*, 8(2006), 79-92.
- [22] Ozturk, B. Demiralan, F. Civalek O. " Seismic Drift Response of Precast Concrete Building Structures Located in Earthquake-Prone Regions in Turkey Considering Nonlinear Analysis Procedures" The 14<sup>th</sup> World Conference on Earthquake Engineering, October 12-17, 2008, Beijing, China
- [23] SeismoStruct. A Computer Program for Static and Dynamic Nonlinear Analysis of Framed Structures. URL: <http://www.seismosoft.com>.
- [24] Mander, J.B., Priestley, M.J.N., Park R. 1988. Theoretical Stress-Strain Model for Confined Concrete. *Journal of Structural Engineering*, 114(1988), 1804-1826.
- [25] Menegotto, M., Pinto, P.E. 1973. Method of Analysis for Cyclically Loaded RC Plane Frames Including Changes in Geometry and Non-Elastic Behaviour of Elements Under Combined Normal Force and Bending. Symposium on the Resistance and Ultimate Deformability of Structures Acted on by Well Defined Repeated Loads, International Association for Bridge and Structural Engineering, Zurich, Switzerland, 15-22.
- [26] Madas, P. 1993. Advanced modeling of composite frames subjected to earthquake loading, Imperial College, University of London, PhD Thesis, London, UK.
- [27] Martinez-Rueda J. E., Elnashai, A. S. 1997. Confined Concrete Model Under Cyclic Load, *Materials and Structures*, 30(1997), 139-147.
- [28] Filippou, F.C., Popov, E.P., Bertero, V.V. 1983. Effects of Bond Deterioration on Hysteretic Behaviour of Reinforced Concrete Joints. Report EERC 83-19, Earthquake Engineering Research Center, University of California, Berkeley.
- [29] Yassin, M. H. M. 1994. Nonlinear analysis of prestressed concrete structures under monotonic and cyclic loads. University of California, PhD Thesis, Berkeley, USA.
- [30] ECCS. 1986. Recommended Testing Procedures for Assessing the Behaviour of Structural Steel Elements under Cyclic Loads. European Convention for Constructional Steelwork, 1986, Publication No. 45.
- [31] TDY 2007. Deprem Bölgelerinde Yapılacak Binalar Hakkında Yönetmelik, Bayındırlık ve İskan Bakanlığı, Ankara, Türkiye.
- [32] NGA, P.N., 2019. Pacific Earthquake Engineering Research Center: NGA Database. University of California, Berkeley, CA. (<http://peer.berkeley.edu/peer-strong-ground-motion-databases/>)
- [33] TS 500. 2000. Betonarme Yapıların Tasarım ve Yapım Kuralları, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [34] Psycharis, I. N., Mouzakis, H.P. 2012. Shear Resistance of Pinned Connections of Precast Members to Monotonic and Cyclic Loading. *Engineering Structures*, 41(2012), 413-427.

## Modifiye Edilmiş Pomza Kullanılarak Sulu Ortamlardan Adsorpsiyon Prosesi ile Arsenat (V) Giderimi

Bülent KIRKAN\*<sup>1</sup> , Mustafa BEKAROĞLU<sup>2</sup> 

<sup>1</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Su Enstitüsü, 32000, Isparta

<sup>2</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Su Yönetimi Anabilim Dalı, 32000, ISPARTA

(Alınış / Received: 04.10.2018, Kabul / Accepted: 16.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Arsenat (V),  
Katı faz ekstraksiyonu,  
Pomza,  
Adsorpsiyon,  
Demir oksit

**Özet:** Bu çalışmada, adsorpsiyon yöntemi ile sulu ortamdan As(V) giderimi için ham ve yüzeyi modifiye edilmiş pomzanın etkinliği incelenmiştir. Granüler destek malzemesi olarak Isparta pomzası kullanılmış ve demir oksit ile kaplanmıştır. Katı sorbentlerinin yapı karakterizasyonunun belirlenmesi için FTIR, XRD ve BET yüzey alanı analizi yapılmış ve yüzey morfolojisinin gözlenmesi için SEM görüntüleri kullanılmıştır. HIP ve DOKIP katı sorbentleri kullanılarak sulu çözeltiden As(V) giderimini etkileyen çözelti pH'ı, başlangıç As(V) konsantrasyonu, temas süresi, adsorbent dozu ve sıcaklık parametreleri incelenmiş ve optimum giderim koşulları tespit edilmiştir. DOKIP için maksimum As(V) giderimi ve adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla % 95,99±1,43 ve 1,92±0,03 mg/g olarak elde edilmiştir. DOKIP ile As(V) adsorpsiyonu için  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ve  $\Delta G$  termodinamik parametreleri hesaplanmış, adsorpsiyon prosesinin ekzotermik karakterli olduğu belirlenmiştir. Deneysel adsorpsiyon verilerinin Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermine uygunluğu incelenmiş ve adsorpsiyon verilerinin Langmuir modeline uyduğu belirlenmiştir. Yüksek adsorpsiyon kapasitelerine dayanarak, sulu çözeltilerden As (V)'in önderiştirilmesi ve gideriminde DOKIP sorbenti umut verici alternatif bir adsorban olarak önerilmiştir.

## Removal of Arsenate (V) by Adsorption Process from Aqueous Media Using Modified Pumice

### Keywords

Arsenate (V),  
Solid phase extraction,  
Pumice,  
Adsorption,  
Iron oxide

**Abstract:** In this study, the efficiency of row and surface modified pumice was investigated for As (V) removal from aqueous media by adsorption method. Isparta pumice is used as granular support material and coated with iron oxides. FTIR, XRD and BET surface area analysis were performed for determination of solid sorbents structure characterization and SEM images were used for observation of surface morphology. The impacts of pH, initial As(V) concentration, contact time, adsorbent dose and temperature on As(V) removal were studied with using HIP and DOKIP as adsorbent and optimum removal conditions have been determined. The maximum As(V) removal and adsorption capacity of DOKIP-1 were 95.99±1.43 % and 1.92±0.03 mg/g, respectively. The  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  and  $\Delta S$  thermodynamic parameters for As(V) adsorption of DOKIP are calculated and results showed that the adsorption process has exothermic character. The Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherms were used to fit the equilibrium data. Langmuir model resulted in the best fit of the adsorption data. Based on high adsorption capacities, DOKIP sorbent has been proposed as a promising alternative adsorbent in the preconcentration and removal of As (V) from aqueous solutions.

### 1. Giriş

Dünya nüfusunun hızla artıyor olması ile birlikte endüstriyellemenin olması, tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de güvenli ve yeterli miktarda içme suyuna ulaşılmasında sıkıntılar yaşanmasına yol

açmaktadır. Dünya genelinde olduğu gibi ülkemizde de su kaynaklarının kısıtlı olmasının yanında su kalitesinde meydana gelen ciddi bozulmalar insan ve diğer canlıların sağlığını tehdit altına sokmaktadır. İçme sularında bulunan en tehlikeli kirleticiler

arasında yer alan arsenik, kimyasal bileşimi ve maruziyet durumuna göre deri ve kas hastalıkları, kronik öksürük, akciğer, mesane ve deri kanserleri gibi sağlık sorunları ortaya çıkabilmektedir. Arseniğin toksisitesi bağlanma şekline bağlıdır ve inorganik arsenik türleri organik arsenik türlerine göre daha toksiktir [1]. As(III) indirgeyici koşullar altında baskın formken As(V) genellikle yükseltgeyici koşullarda kararlı formdur. Arsenik bileşiklerin toksisiteleri arsenik hidrit ( $AsH_3$ ) > inorganik As (3+) > organik As (3+) > inorganik As (5+) > organik As (5+) > As (0) sırasına göre azalmaktadır. Doğal sularda genel olarak inorganik formda arsenik(III) ve arsenik(V) olarak ifade edilen arsenit ( $AsO_3^{3-}$ ) ile arsenat ( $AsO_4^{3-}$ ) bulunur. Arseniğin üç değerlikli formu beş değerlikli formundan daha toksiktir ve çoğu teknikte sudan ayrımı zordur. Bu nedenle, As (III) çoğunlukla As(V)'e yükseltgenir ve As(V) adsorpsiyon, çöktürme ya da iyon değişimi gibi proseslerle ayrılır [1,2,3,4].

Arseniğin zararlı etkileri ve artan sağlık sorunları nedeniyle içme sularındaki konsantrasyonu için maksimum değer bazı ülkelerde  $50 \mu g/L$ 'den  $10 \mu g/L$ 'ye düşürülmüştür [5]. Bu nedenle Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından izin verilen arsenik sınırı  $10 \mu g/L$ 'dir. Ülkemizde de geçerli olan içme sularında izin verilen maksimum arsenik konsantrasyonu  $10 \mu g/L$ 'dir. Yeraltı ve yerüstü su kaynaklarına doğal ve antropojenik kaynaklardan çözünerek gelebilen arseniğin en önemli kaynakları madencilik faaliyetleri, termik santrallerde fosil yakıtların yakılması, hayvancılıkta yem katkı maddesi olarak kullanımı ve arsenik içeren pestisitlerin tarımda kullanımı olarak sıralanmaktadır [1,3,6].

Tüm dünyada ve ülkemizde kullanılan yerüstü ve yeraltı su kaynaklarında yönetmeliklerde izin verilen sınır değerlerin üzerinde arsenik tespit edilmesi durumunda, arsenik giderimi su kaynaklarının kullanımını açısından büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, su kaynaklarında mevcut hem organik hem de inorganik arsenik türlerinin uzaklaştırılması zorunlu olup, ucuz ve kolay işletilebilen yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Çöktürme, membran filtrasyon, adsorpsiyon, anyon değiştirici reçineler gibi birçok metot arsenik giderimi için kullanılmaktadır [2,7,8]. Kullanılmakta olan bu uygulamaların yüksek maliyet, atık oluşumu, yüksek enerji gereksinimi ve uzaklaştırmayla ilgili problemler nedeniyle kullanımları sınırlıdır [9]. Su ortamında mevcut arseniğin giderilmesinde en çok uygulanan metotlardan biri de farklı sorbentlerin kullanılması ile gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesidir. Adsorpsiyon teknolojisi basit, güvenilir, çevreyle uyumlu, etkin ve düşük maliyetli olması nedeniyle atık sulardan arsenik ayrımında çok ümit vaat eden bir tekniktir. Aktif karbon, aktif alümin, demir, demir bileşikler, kum, silika, kömür, kırmızı çamur, balçık, mantar ve organik polimerler arsenik giderimi için adsorpsiyon prosesinde kullanılan başlıca sorbentlerdir [2,8,10,11].

Bu çalışmada adsorbent olarak ham ve yüzeyi demir oksit ile modifiye edilmiş Isparta pomzası katı adsorbanları kullanılarak sulu ortamdan As(V) iyonlarının giderimi batch yöntemi ile yapılan deneysel çalışmalar ile incelenmiştir. Modifiye edilen pomza örneklerinin yapısı FTIR, XRD, BET yüzey alanı ve SEM görüntüleri teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Adsorpsiyona önemli olan çözelti pH'ı, başlangıç As(V) konsantrasyonu, temas süresi, adsorbent dozu ve sıcaklık parametrelerinin etkileri incelenmiştir. DOKIP adsorbenti ile As(V) adsorpsiyonu için termodinamik parametreleri hesaplanmış ve elde edilen deneysel verilerin Langmuir, Freundlich ve D-R adsorpsiyon izoterm modelleri ile uyumluluğu da araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Kullanılan adsorbent ve kimyasal maddeler

Bu çalışmada Süleyman Demirel Üniversitesi Pomza Araştırma ve Uygulama Merkezi'nden sağlanmış olan Isparta pomzası kullanılmıştır. Ham Isparta Pomzası (HIP) öğütülerek elek sistemi ile farklı partikül büyüklüklerine göre ayrılmış ve kaplama işlemi için en büyük yüzey alanına sahip olan  $<63 \mu m$  partikül büyüklüklerine sahip ham pomza elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan tüm kimyasal reaktifler analitik saflıkta olup Merck veya Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Çalışmada deiyonize bidistile su kullanılmıştır. As(V) giderim çalışmalarında,  $1000 \text{ mg/L}$ 'lik ana stok çözeltisi  $HAsNa_2O_4 \cdot 7H_2O$  (Merck) tuzunun bidistile saf suda çözünmesiyle hazırlanmış ve günlük çalışma çözeltileri ana stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır. As(V) iyonunun adsorpsiyon çalışmalarında çözeltilerin pH ayarlamaları  $0,01 \text{ M}$  nitrik asit ( $HNO_3$ ) ve sodyum hidroksit ( $NaOH$ ) çözeltileriyle yapılmıştır. pH metre tampon çözeltiler (pH 4 ve 7) kullanılarak kalibre edilmiştir. Her deneysel çalışmada kör (blank) örnek kullanılmıştır. As(V) iyonlarının spektrofotometrik analizi için sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ), potasyum antimon(III) oksit tartarat trihidrat ( $K_2(SbO)_2C_8H_4O_{10} \cdot 3H_2O$ ), amonyum hepta molibdat tetra hidrat ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ) ve askorbik asit kullanılmıştır.

### 2.2. Adsorbent hazırlanışı

Pomza numunesi, analitik saflıkta  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  kullanılarak demirle kaplanmıştır. Kaplamada Lai vd (2000)[12] ve Lai ve Chen (2001)[13] tarafından belirtilen metot bazı modifikasyonlar yapılarak kullanılmıştır [14]. Pomza önce  $1 \text{ M}$  HCl asit çözeltisinde pH 1'de oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir, ultra saf su ile birkaç kez yıkanmış ve  $103^\circ C$  de 36 saat kurutulmuştur. Kurutulmuş yaklaşık  $200 \text{ gr}$  pomza numunesi 1 litrelik ısıya dayanıklı cam beherlere alınarak tüm pomza numunesi çözelti içerisinde kalıncaya kadar  $0,5 \text{ M}$  Fe (III) stok çözeltisi ilave edilmiştir. Çözelti sürekli olarak karıştırılarak, pH değeri 9,5 olana kadar damla damla  $3 \text{ M}$  NaOH



eklenmiştir. Çözeltinin pH ayarlaması yapıldıktan sonra, karıştırma işlemine 30 dk süre ile devam edilmiştir. Karışım 50°C'de ilk 50 saatinde karıştırma yapmak suretiyle toplam 100 saat kurutulmuştur. Daha sonra kurutulmuş karışım, yıkama suyundaki oluşan renk ve bulanıklık (< 0,1 NTU) giderilene kadar ultra saf su ile yıkanmıştır. Son aşamada ise pomza numunesi içeriğinde mevcut nem uzaklaştırılıp sabit tartıma gelene kadar 80°C'de 24 saat ve 50°C'de 72 saat kurutulmuştur.

Partikül büyüklüğü <63 µm olan ham pomzanın modifikasyonu ile oluşan adsorbente DOKIP (Demir Oksit Kaplı Isparta Pomzası) kısaltması ile ifade edilmiştir.

### 2.3. Kullanılan cihazlar

Çalışmada, çözeltide mevcut As(V) derişimleri photoLab 6100 VIS model UV-Vis spektrofotometre ile ölçülmüştür. Batch yöntemi ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları, Wisd Wise Shake SHO-1P ve Gallenkamp CFC marka sıcaklık ayarlı inkübatör çalkalayıcı ile gerçekleştirilmiştir. pH değerlerinin ölçümleri için Jenco marka 6173 model pH metre kullanılmıştır. FTIR spektrumları Thermo-Scientific, Nicolet IS10-ATR model spektrofotometrede alınmıştır. Sentezlenen katı fazların yüzey alanları Quantachrome Corporation, Autosorb-6 model cihaz ile ölçülmüş ve yüzey karakterizasyonu JEOL marka JSM-7600F model SEM cihazı ile görüntülenmiştir. Üretilen katı sorbentlerin XRD analizi Rigaku Ultima-IV model cihaz ile yaptırılmıştır.

### 2.4. As(V) analiz yöntemi

Batch yöntemi ile deneysel çalışmalar sonrasında çözeltide kalan As(V) miktarının belirlenmesi UV-vis spektrometresi yöntemi [15] ile belirlenmiştir. Bu yöntem için ilk önce As(V) belirlenmesi için gerekli olan reaktif, 50 mL 2,5 M sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 5mL %0,45 potasyum antimon(III) oksit tartarat tri hidrat (K<sub>2</sub>(SbO)<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>10</sub> .3H<sub>2</sub>O), 15mL %5 amonyum hepta molibdat tetra hidrat ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> .4H<sub>2</sub>O) ve 30mL %2,5 askorbik asit çözeltilerinin karışımıyla hazırlanmıştır. Daha sonra As(V) miktarı belirlenecek örnek çözeltiden 2 mL alınarak üzerine 1,6 mL reaktif çözeltisi ve 6,4 mL saf su ilave edilerek hazırlanmış olan çözelti 30 dakika bekletilmiş ve son olarak elde edilen çözeltide UV-vis cihazında 880 nm dalga boyunda okuma yapılmıştır.

### 2.5. Batch yöntemi ile adsorpsiyon deneyleri, termodinamik parametreler ve adsorpsiyon izotermeleri

Sulu çözeltiden As(V) giderimi için <63 µm partikül büyüklüğüne sahip olan ham pomza ve bu pomza numunesine demir kaplanmış Isparta pomzası kullanılmıştır. HIP ve DOKIP katı faz adsorbanları üzerine As(V) alım deneyleri batch yöntemi kullanılarak çalkalayıcı ile gerçekleştirilmiştir. Farklı başlangıç konsantrasyonu ve pH'lardaki As(V)

çözeltileri farklı süre, sıcaklık değişkenlerinde sabit çalkalama hızında katı faz adsorbantlar ile temas ettirilmiştir. Adsorpsiyon işleminin tamamlanması sonrasında katı faz adsorbant ve çözeltiler adi filtre kağıdı ile ayrılmış çözeltide kalan As(V) miktarı UV-visible spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Tüm deneyler en az üç paralel çalışma olarak yapılmış olup elde edilen sonuçların ortalaması kullanılmıştır. Adsorplanan As(V) miktarları başlangıç ve dengedeki konsantrasyon farkından hesaplanarak, 1 g adsorban üzerine adsorbe edilen mg As(V) ifade eden adsorpsiyon kapasitesi (Q<sub>e</sub>, mg/g) ve adsorpsiyon (giderim) yüzdesi (%) olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda Denklem 1 ve 2 kullanılmıştır.

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{W} \quad (\text{mg/g}) \quad (1)$$

$$\% \text{ Adsorpsiyon verimi} = \frac{m_i - m_e}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

Burada; C<sub>i</sub> ve C<sub>e</sub> başlangıç ve dengedeki As(V) konsantrasyonu (mg/L), m<sub>i</sub> başlangıçta yüklenen As(V) miktarını (µg), m<sub>e</sub> adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan As(V) miktarını (µg), V çözelti hacmini (mL), W adsorban miktarını (g) göstermektedir. As(V) iyonlarının DOKIP sorbenti üzerine adsorpsiyonunda adsorpsiyon entalpisi (ΔH), serbest enerji değişimi (ΔG) ve entropi değişimi (ΔS) gibi termodinamik parametrelerde incelenmiştir. Termodinamikte,

$$\Delta G = -RT \ln K_C \quad (3)$$

denklemini aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$K_C = e^{-\Delta G/RT} \quad (4)$$

K<sub>c</sub> denge sabiti Denklem 5'de verilmiştir.

$$K_C = \frac{C_A}{C_S} \quad (5)$$

Burada; C<sub>A</sub>, dengede çözeltiden adsorban üzerine adsorplanan iyon miktarı (mg/L) C<sub>S</sub>, çözeltide kalan iyon miktarını ifade etmektedir. Yine termodinamikte serbest enerjinin (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişimi ile sıcaklığa bağımlılığı;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

şeklinde verilmiştir. Buradan;

$$K_C = e^{\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}} \quad (7)$$

eşitliği elde edilir. Her iki tarafın ln logaritması alınırsa;

$$\ln K_C = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (8)$$

elde edilir.

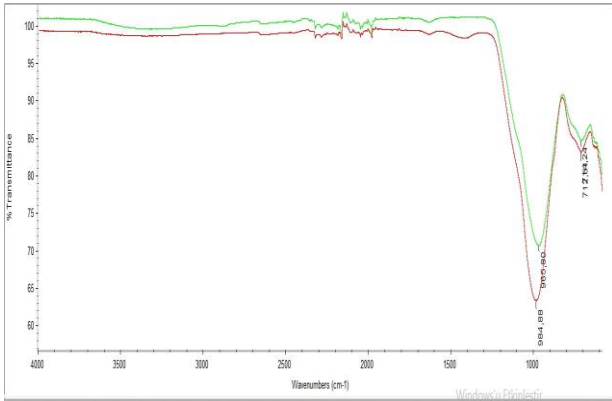
DOKIP üzerine As(V) adsorpsiyonu için  $1/T'$ 'ye karşı  $\ln K_c$  değerleri grafiğe geçirilmiş, adsorpsiyonun  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri hesaplanmıştır.

DOKIP sorbenti kullanılarak 0,2-8,0 mg/L konsantrasyon aralığında, optimum koşullarda sulu çözeltilerden As(V) adsorpsiyonunda elde edilen deneysel verilerinin Langmuir, Freundlich ve D-R izotermine uygunluğu incelenmiştir.

### 3. Bulgular

#### 3.1. FT-IR analizleri

HIP ve DOKIP adsorbentlerinin karakterizasyonu için yapılan FTIR analizleri sonucunda elde edilen spektrumlar Şekil 1'de verilmiştir. IR spektroskopisi adsorbentlerin karakterize edilmesinde kullanılan bir yöntemdir. IR spektrumları incelendiğinde öncelikle 3460-3480  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde adsorbentlerin yapısında bulunma ihtimali olan su moleküllerinden kaynaklanan yaygın piklerin şiddetinin az olduğu görülmektedir. Bu durum adsorbentlerin iç yapısında su moleküllerinin ihmal edilebilecek kadar az olduğunu göstermektedir. HIP ve DOKIP adsorbentlerinin spektrumlarında 980 ve 710  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenen pikler karşılaştırıldığında demir oksit kaplama işlemi sonrasında bu bölgedeki piklerde kaymalar olduğu gözlenmiştir. Bu kaymaların pomza yüzeyine demir oksit kaplanması öncesinde yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar ile demir atomu arasında oluşan bağlanma sonrasında oluştuğu düşünülmektedir. Bu sonuçlara göre pomza yüzeyine demir oksit kaplama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir.

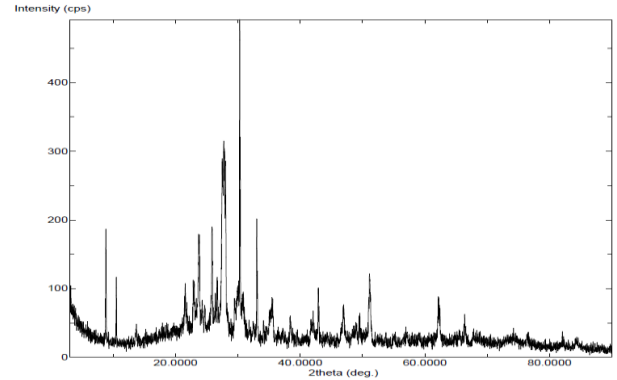


Şekil 1. HIP (kırmızı) ve DOKIP (yeşil)'nin FTIR spektrumu

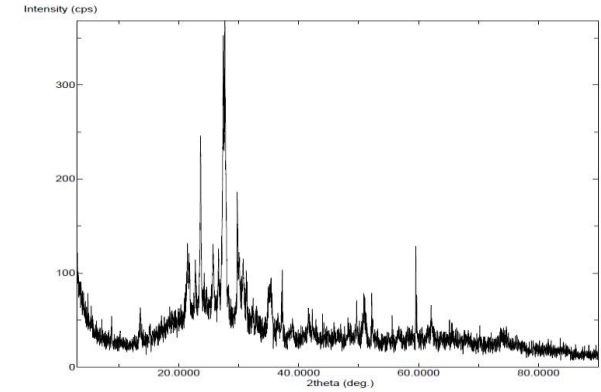
#### 3.2. XRD analizleri

DOKIP adsorbent örnekleri, koyu kırmızı renkli çökeltiler vermiş olup, çözünmeyen oksitler şeklinde demir varlığına işaret etmektedir. HIP ve DOKIP için elde edilen XRD spektrumları, Şekil 2 ve 3'de verilmiştir. HIP ve DOKIP adsorbentlerinin XRD spektrumları karşılaştırıldığında mevcut kristal yapılar büyük ölçüde benzerlik göstermesine rağmen bazı farklılıkların olduğu da gözlenmiştir. XRD spektrumlarında gözlenen farklılıkların HIP

adsorbentinin modifikasyonu sonrasında götit (goethite) ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) oluşumu nedeniyle gerçekleştiği düşünülmektedir [16,17]. Gözlenen bu farklılıklar HIP üzerine demir oksit kaplama işleminin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 2. HIP XRD spektrumu



Şekil 3. DOKIP Adsorbenti XRD spektrumu

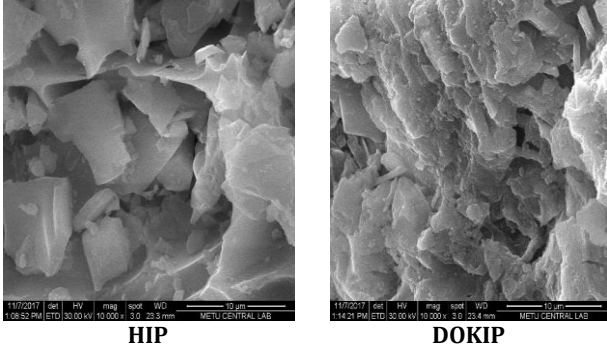
#### 3.3. BET yüzey alanı

HIP ve DOKIP katı sorbentlerinin spesifik yüzey alanları BET yüzey analizi yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. DOKIP adsorbentinin elde edilen BET yüzey alanı analizi sonuçlarından pomza yüzeyine demir oksit kaplama işleminin gerçekleştiği söylenebilmektedir. HIP ve DOKIP örneklerinin spesifik yüzey alanları sırasıyla 2,28 ve 13,58  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre HIP örneklerinin spesifik yüzey alanlarının demir oksit ile kaplandıktan sonra arttığını ve bu yüzey alanlarına sahip adsorbentlerin sulu çözeltilerden As(V) gideriminde HIP örneklerine göre daha etkin olabileceği görülmektedir. Literatürde demir götit ve hidritin küçük partiküllerinin yüzey alanları sırasıyla 60-120 ve 200-500  $\text{m}^2/\text{g}$  Fe olarak belirtilmiştir [18]. Bu nedenle daha fazla yüzey alanına sahip demir oksitlerin pomza yüzeyine kaplanması sonucu destek malzemenin yüzey alanının artması literatürle tutarlılık göstermektedir.

#### 3.4. SEM analizleri

Katı sorbentlerin SEM görüntülerinden modifikasyonun gerçekleşip gerçekleşmediği hakkında kesin bir sonuca varmak doğru olmamakla birlikte, modifikasyondan sonra HIP yüzeyindeki

değişiklikler olduğu görülmektedir. Bu durum diğer karakterizasyon yöntemlerinden elde edilen bulgulara bir destek oluşturmaktadır. Şekil 4'de, HIP ve DOKIP adsorbentlerine ait SEM görüntüleri (250x büyütülmüş) verilmiştir. HIP SEM görüntüleri, demir ile kaplanmış pomza görüntülerine göre belirgin olarak daha düzgün yüzeylere sahipken, DOKIP adsorbentinin SEM görüntüleri yüzeyleri demir oksit ile kaplanması nedeniyle daha pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir [19]. HIP adsorbentinin gözenek morfolojisi, homojen yapıdan heterojen yapıya değişim göstermiştir.



Şekil 4. HIP ve DOKIP adsorbentleri için SEM görüntüleri

### 3.5. Batch yöntemi ile As(V) adsorpsiyon deneyleri

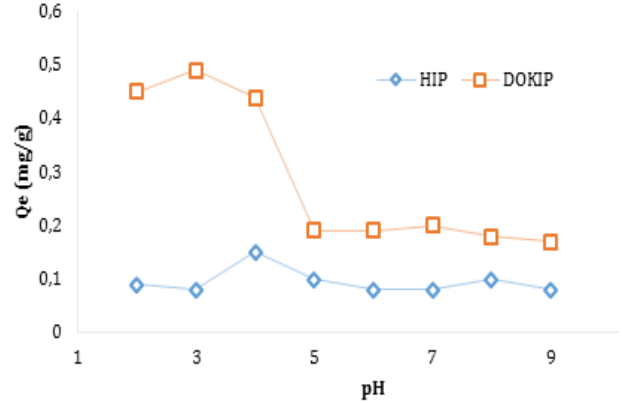
#### 3.5.1. pH etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında giderimi yapılacak olan kirleticinin çözeltide bulunduğu kimyasal formları yönünden çözelti pH'ı önemli bir parametredir. As(V) adsorpsiyonunda pH etkisini incelemek üzere pH'ları 2,0 ile 9,0 arasında olacak şekilde ayarlanan, 1 mg/L'lik As(V) çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden alınan 25 mL'lik kısımlar adsorbent dozu 2 g/L alınarak (HIP ve DOKIP) 25°C'de 60 dk süre ile 250 rpm'de çalkalanmıştır.

pH 2,00'de sulu ortamda arsenik iyonlarının moleküler arsenik asit ( $H_3AsO_4$ ) formunda bulunması, protonlanmış yüzeye sahip adsorbentin ilgisini azaltmaktadır. Bu nedenle bu pH değerinde adsorpsiyon verimi iki adsorbent içinde en düşük olarak belirlenmiştir. Çözeltinin pH değeri 3,0 olduğunda adsorpsiyon veriminde artış gözlenmiştir. Adsorpsiyonda gözlenen bu artış pH 3,0 değerinde ortamda moleküler arsenik asit yanında anyonik  $H_2AsO_4^-$  iyonlarının yaklaşık %85 oranında bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun yanında elektrostatik çekim kuvvetlerinden dolayı düşük pH değerlerinde protonlanmış yüzey gruplarının mevcut olması anyon formundaki türlerin adsorpsiyon verimini arttırmaktadır. Çözeltinin pH değeri 3,0'ten 9,0'a arttırıldığında ise As(V)

adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon verimindeki bu azalmanın bazik bölgeye gidildikçe çözeltide mevcut  $OH^-$  iyonlarının konsantrasyonunun artışından kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürde pH 3,0 ve 4,0'te en yüksek As(V) adsorpsiyon verimlerinin gözlemlendiği çalışmalar mevcuttur [20,21,22,23,24].

Şekil 5'de görüldüğü gibi HIP ve DOKIP sorbentleri ile As(V) adsorpsiyonunun maksimum gerçekleştiği optimum pH değerleri sırasıyla 4,0 ve 3,0 olarak belirlenmiş ve diğer parametrelerin incelenmesinde bu değer dikkate alınmıştır.



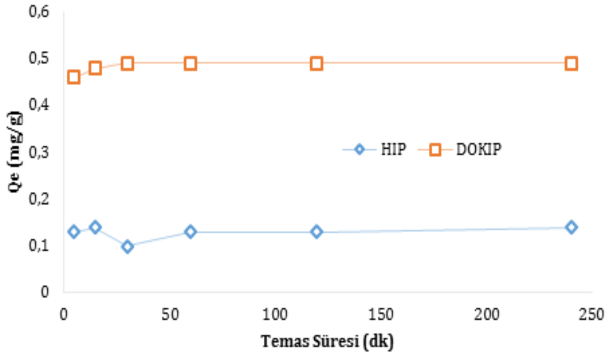
Şekil 5. HIP ve DOKIP adsorbentleri ile As(V) adsorpsiyonunda pH değişkenine göre Q<sub>e</sub> değişimi

#### 3.5.2. Temas süresi etkisi

Temas süresinin As(V) iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi 5 ile 240 dakika süre aralıklarında incelenmiştir. As(V) çözeltileri HIP ve DOKIP için sırasıyla pH 4,0 ve 3,0 olacak şekilde 25 mL'lik 1 mg/L As(V) çözeltileri, 50 mg sorbentler (2g/L) ile 25 °C'de, 250 rpm çalkalama hızında, farklı sürelerde çalkalanması ile gerçekleştirilmiştir. Temas süresinin değişmesiyle sorbentler üzerine çözeltilen As(V) adsorpsiyonunun değişimi Şekil 6'da verilmiştir.

Şekil 6'da görüldüğü gibi HIP adsorbenti için 15'inci dakikada en yüksek %28,16'lık adsorpsiyon verimine ulaşılmış daha sonrasında aynı seviyelerde adsorpsiyon yüzdeleri elde edilmiş ve adsorpsiyon dengesinin kurulmuş olduğu 15 dakika optimum çalkalama süresi olarak belirlenmiştir.

DOKIP adsorbenti ile As(V) adsorpsiyonunda temas süresinin artmasıyla adsorpsiyon veriminin de arttığı gözlenmiştir. Şekil 6'da görüldüğü gibi 30'uncu dakikada en yüksek %97,64'lük adsorpsiyon verimine ulaşılmış ve daha sonrasında adsorpsiyon veriminde denge oluşmuştur. DOKIP ile As(V) iyonlarının adsorpsiyonunda, adsorpsiyon dengesinin kurulduğu 30 dakika optimum çalkalama süresi olarak belirlenmiştir.

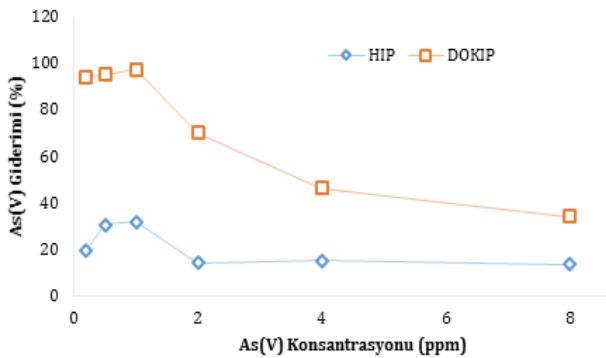


Şekil 6. Sorbentlere As(V) adsorpsiyonunda temas süresi etkisi

### 3.5.3. Başlangıç As(V) konsantrasyonu etkisi

Başlangıç As(V) konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkisi 0,2 ile 8 mg/L aralığında incelenmiştir. HIP ve DOKIP için çözelti pH'ı sırasıyla 4,0 ve 3,0 olacak şekilde verilen konsantrasyon değerlerinde 25 mL'lik As(V) çözeltileri, 50 mg sorbentler ile 25 °C'de, HIP ve DOKIP için sırasıyla 15 ve 30 dakika temas sürelerinde 250 rpm çalkalama hızında çalışılmıştır.

Şekil 7'de görüldüğü gibi HIP ve DOKIP sorbentleri için maksimum adsorpsiyon verimi 1 mg/L As(V) konsantrasyonunda elde edilmiştir. Ancak daha yüksek konsantrasyonlarda adsorpsiyon verimi azalırken, sorbent başına adsorplanan As(V) iyonu miktarının arttığı gözlenmiştir. Sorbent başına adsorplanan As(V) iyonu miktarının artışı 1 mg/L konsantrasyonundan sonra daha düşük artış göstermektedir. Bu artışın çözelti ortamında As(V) iyonlarının konsantrasyonla artması sonucu sorbent yüzeyinde tabakalaşma nedeniyle gerçekleştiği düşünülmektedir. Sulu ortamda mevcut As(V) iyonlarının maksimum giderim verimine göre optimum başlangıç As(V) konsantrasyonuna karar verilmiştir. Ayrıca bu yöntemin daha düşük As(V) konsantrasyonuna sahip gerçek örneklerle uygulanması düşünüldüğü için, daha sonraki parametrelerin incelenmesinde maksimum adsorpsiyon verimlerinin elde edildiği HIP ve DOKIP için 1 mg/L As(V) başlangıç konsantrasyonunda çalışılmasının uygun olacağı görüşüne varılmıştır.

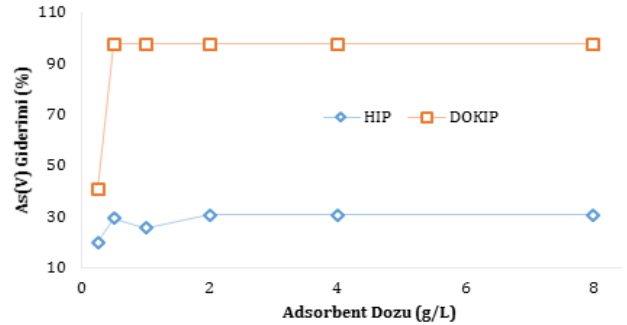


Şekil 7. Sorbentlere As(V) adsorpsiyonunda başlangıç As(V) konsantrasyonu etkisi

### 3.5.4. Adsorbant dozu etkisi

Adsorpsiyonda en etkili parametrelerden biri de adsorbent miktarıdır. Bu parametrenin incelenmesi 25 mL sabit hacimde, adsorbent dozunun 0,25 ile 8 g/L aralığında değiştirilmesiyle elde edilen sorbent miktarları için, 25 °C'de; HIP ve DOKIP için pH sırasıyla 4,0 ve 3,0'de; 1 mg/L As(V) içeren çözelti; HIP ve DOKIP sorbentleri için sırasıyla 15 ve 30 dakika temas süresi ile 250 rpm'de çalkalanarak gerçekleştirilmiştir.

Adsorbent dozu çalışmasında adsorpsiyon veriminin sabit kaldığı noktalarda adsorbent dozu artışı ile  $Q_e$  değeri azalış göstermektedir. Bu nedenle Şekil 8'de görüldüğü gibi HIP ve DOKIP adsorbentleri için adsorpsiyon veriminin sabit kaldığı sırasıyla 2 ve 0,5 g/L değerleri optimum adsorbent dozu olarak belirlenmiştir.

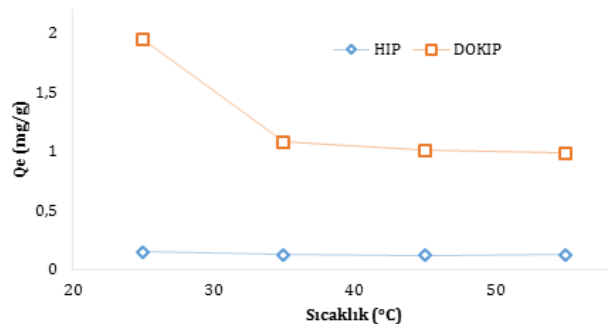


Şekil 8. HIP ve DOKIP adsorbentlerine As(V) adsorpsiyonunda adsorbent dozu (g/L) etkisi

### 3.5.5. Sıcaklık etkisi

As(V) adsorpsiyonunda ortam sıcaklığı etkisi, belirlenen optimum koşullarda, 250 rpm çalkalama hızı ve 25 - 55 °C sıcaklık aralığında, incelenmiştir.

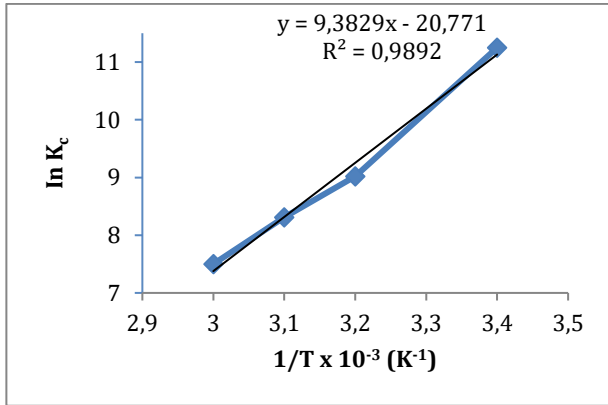
HIP ve DOKIP adsorbentlerine As(V) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi çalışmalarından elde edilen sonuçlar, Şekil 9'da verilmektedir. Şekil 9'da görüldüğü gibi sıcaklığın 55 °C'ye artırılmasıyla adsorpsiyon veriminde düşüş gözlenmiştir. HIP ve DOKIP adsorbentleri için en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin gerçekleştiği 25 °C optimum çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bu sonuca göre DOKIP sorbenti ile As(V) adsorpsiyonunun ekzotermik karakterli olduğu görülmüştür.



Şekil 9. Sorbentlere As(V) adsorpsiyonunda sıcaklık etkisi

### 3.6. DOKIP sorbentine As(V) Adsorpsiyonunda Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi

Denklem 8 kullanılarak elde edilen Şekil 10'da verilmiş olan  $[\ln K_c]$  vs  $[1/T]$  grafiğinin kesim noktası ve eğiminden yararlanarak adsorpsiyon  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri elde edilmiştir. Spesifik adsorpsiyonun  $\Delta G$  değeride, Denklem 6 kullanılarak hesaplanmıştır. DOKIP sorbenti ile As(V) adsorpsiyonundan hesaplanan  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ve  $\Delta G$  termodinamik parametre değerleri sırasıyla  $-0,078$  kJ/mol.K,  $-0,173$  kJ/mol.K ve  $54,0$  kJ/mol olarak elde edilmiş ve Tablo 1'de verilmiştir.  $\Delta H$ 'ın negatif değerde olması adsorpsiyonun ekzotermik karakterde olduğunu göstermektedir. Literatürde benzer negatif  $\Delta H$  değerine sahip çalışmalar mevcuttur [25,26,27]. Negatif  $\Delta S$  değeri adsorpsiyon süreci esnasında katı sıvı ara yüzeyinde As(V) iyonunun adsorpsiyonu sonucu moleküler harekette azalmayla ilişkilendirilir [25,26]. As(V) iyonlarının DOKIP sorbentine adsorpsiyonunda bulunan  $-0,078$  kJ/mol'lük düşük  $\Delta H$  değeri nedeniyle adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu söylenebilir.



Şekil 10. As (V)'in DOKIP sorbenti ile adsorpsiyonunda  $[\ln K_c]$  vs  $[1/T]$  grafiği

Tablo 1. As(V)'in DOKIP sorbentine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H$ )	-78,01 J/mol K
Entropi değişimi ( $\Delta S$ )	-172,689 J/mol K
Sıcaklık (K)	298,15    308,15    318,15    328,15
Serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ) kJ/mol	51,41    53,14    54,87    56,59

### 3.7. As(V) adsorpsiyon izoterm deneyleri

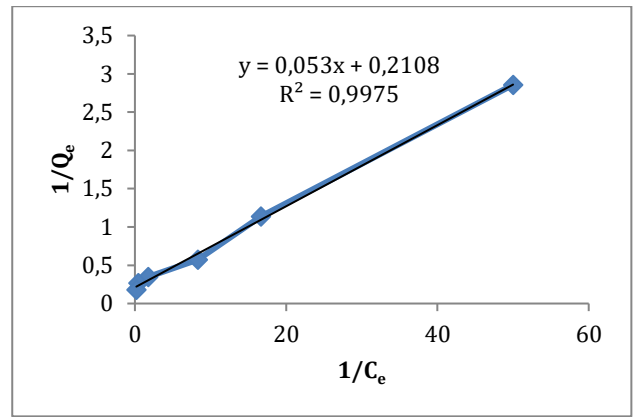
#### 3.7.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli, absorban yüzeyindeki belli sayıda aktif merkeze homojen doygun tek tabakalı adsorpsiyonu kabul eden ve belli adsorplanan konsantrasyonunda, yüzeyin doygunluğa eriştiğini varsayan teorik bir modeldir. Bu model, adsorpsiyon dengesinin dinamik olduğunu yani bir dt zamanı içinde adsorplanan madde miktarının, adsorban yüzeyinden ayrılan madde

miktarına eşit olduğunu varsayar. Langmuir modeli [28] aşağıdaki denklemle ifade edilir;

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}K_L} \frac{1}{C_e} \quad (9)$$

Burada  $C_e$ ; denge konumunda çözeltide kalan adsorplanmamış As(V) konsantrasyonunu (mg/L),  $Q_e$ ; dengede, birim kütledeki (g) adsorbent adsorpladığı As(V) miktarını (mg) ifade ederken  $Q_{max}$  (mg/g) ve  $K_L$  (L/mg) değerleri ise kapasite ve enerji ile ilişkili Langmuir sabitlerini göstermektedir. Denklem 9'a göre  $[1/Q_e]$  vs  $[1/C_e]$  grafiği Şekil 11'de verilmiş ve grafiğin kesim noktası ve eğiminden yararlanarak  $Q_{max}$  değeri  $4,74$  mg/g ve  $K_L$  değeri  $3,98$  L/mg olarak hesaplanmış ve elde edilen bu sabitlerin değerleri, Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 11. As(V) DOKIP sorbenti üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izotermi

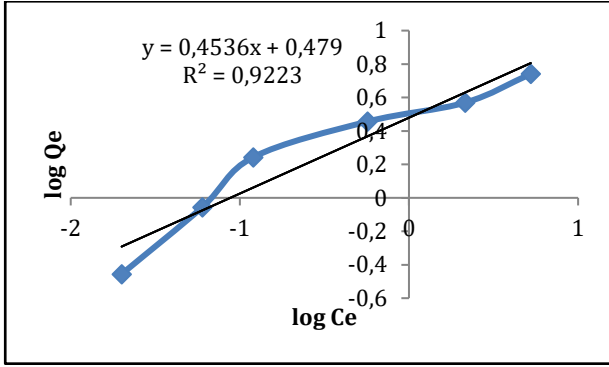
#### 3.7.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich tarafından geliştirilen ve izotermal adsorpsiyonu belirten Freundlich izotermi ise heterojen yüzey enerjileri için özel bir durumu ifade eder. Genel olarak, Freundlich modeli adsorplanan maddenin konsantrasyonu arttıkça dengede adsorplanan miktarların arttığı heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu ifade eden daha gerçekçi bir modeldir. Freundlich izoterm modeli [29] genel olarak;

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Denklemdeki  $q_e$  ve  $C_e$  Langmuir modelindeki  $Q_e$  ve  $C_e$ 'ye eşdeğer olmaktadır.  $K_F$  (mg/g) kapasite ile ilgili Freundlich sabitini gösterirken,  $1/n$  değeri heterojenite faktörü olup 0 ile 1 arasında bir değerdir. Heterojen yüzeylerde heterojenlik arttıkça  $1/n$  değeri sıfıra yaklaşır. Denklem 10'a göre  $[\log Q_e]$  vs  $[\log C_e]$  grafiği elde edilmiş ve Şekil 12'de verilmiştir. Şekil 12'de verilmiş olan grafiğin kesim noktası ve eğiminden yararlanarak  $K_F$  değeri  $3,01$  mg/g ve  $1/n$  değeri  $0,45$  olarak hesaplanmış ve elde edilen bu sabitlerin değerleri Tablo 2'de verilmiştir.





Şekil 12. As(V)'in DOKIP sorbenti üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izotermi

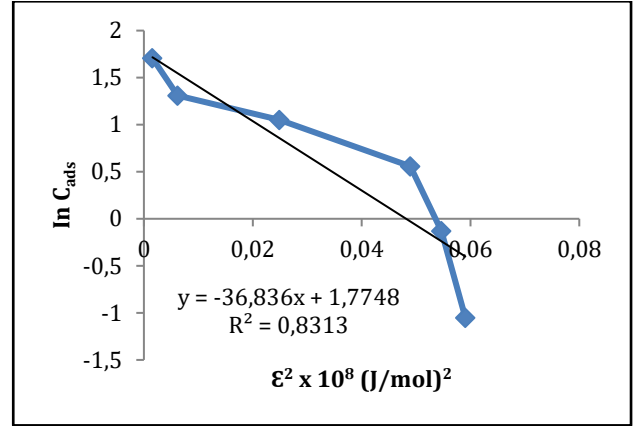
### 3.7.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi

Adsorplanan fazın sıvı halde olduğu, diğer bir ifade ile adsorplanan sıvı faz buhar basıncının aynı sıcaklıktaki saf sıvı faz buhar basıncına eşit olduğunu, sistem dengede iken 1 mol maddenin buhar fazından adsorplanmış faza tersinir olarak taşınmasındaki maksimum için adsorpsiyon potansiyelinin  $\epsilon$  olarak tanımlandığı Polonyi izotermine esas almaktadır. D-R adsorpsiyon izoterminde adsorban mikrogözenek hacminin adsorpsiyon potansiyeli ile değişiminin Gauss dağılımına benzediğini ileri sürülerek, buhar fazından adsorpsiyonlarda  $\epsilon = RT \ln[P_o/P]$ , çözelti fazından adsorpsiyonlarda ise  $\epsilon = RT \ln[1+(1/C_e)]$  olarak alınır.  $X_m$  maksimum iyon değişim kapasitesi,  $\beta$  adsorplanan maddeye özel bir sabit olmak üzere adsorpsiyon izoterm [30] denklemi aşağıda verilmiştir.

$$C_{ads} = X_m \exp(-\beta \epsilon^2) \text{ veya } \ln C_{ads} = \ln X_m - \beta \epsilon^2 \quad (11)$$

D-R adsorpsiyon izotermine incelenmesinde adsorpsiyon bulguları kullanılarak hazırlanmış Denklem 11'e göre  $[\epsilon^2]$  vs  $[\ln C_{ads}]$  değişim grafiği Şekil 13'de verilmiş ve grafiğin kesim noktasından yararlanarak  $X_m$  değeri 5,90 mg/g olarak hesaplanmıştır. Grafiğin eğiminden hesaplanan  $\beta$  değeri kullanılarak adsorpsiyon enerjisi;  $E=1/(-2\beta)^{1/2}$  denklemi yoluyla 0,11 kJ/mol olarak hesaplanmış ve elde edilen bu sabitlerin değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Dubinin-Radushkevich izoterm modeline göre; adsorpsiyonun serbest enerji değeri 8,0 kJ/mol'den küçük değerleri için adsorpsiyon fiziksel, 8-16 kJ/mol aralığında ise kimyasal iyon değişimi olarak gerçekleşmektedir [25,31,32]. Bu nedenle bu çalışmada elde edilen adsorpsiyon enerjisi değerine göre fiziksel bir adsorpsiyonun olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 2'de görüldüğü gibi As(V) iyonlarının Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerindeki davranışlarının incelenmesinden As(V) iyonlarının DOKIP sorbentine adsorpsiyonunun Langmuir ( $R^2=0,998$ ) izotermine uyduğu gözlenmiştir. Freundlich ( $R^2=0,922$ ) ve D-R ( $R^2=0,831$ ) izotermine As(V) iyonlarının DOKIP sorbentine adsorpsiyonunun uymadığı görülmektedir.



Şekil 13. As(V)'in DOKIP sorbenti üzerine adsorpsiyonu için D-R izotermi

DOKIP sorbentine As(V) adsorpsiyonunun Langmuir izoterm eğrisine uygunluk göstermesinden, DOKIP yüzeyindeki belli sayıda aktif merkeze tek tabakalı dinamik bir adsorpsiyonun olduğu ve yüzeyin doygunluğa eriştiği sonucu çıkarılabilir.

Tablo 2. As(V)'in DOKIP sorbenti üzerine adsorpsiyonunda Langmuir, Freundlich ve D-R izotermine ait sabitlerin değerleri

İzoterm	R <sup>2</sup>	Sabit Değerler	
Langmuir	0,998	Q <sub>max</sub> (mg/g)	4,74
		K <sub>L</sub> (L/mg)	3,98
Freundlich	0,922	K <sub>F</sub> (mg/g)	3,01
		1/n	0,45
D-R	0,831	X <sub>m</sub> (mg/g)	5,90
		E (kJ/mol)	0,11

### 3.8. DOKIP ile As(V) adsorpsiyonunun literatür karşılaştırması

Çalışmamızda As(V) giderimi için kullanmış olduğumuz adsorbente benzer malzemeler ile yapılmış olan çalışmalarda elde edilen optimum pH değeri ve As(V) iyonları için adsorplama kapasitesine ilişkin literatür çalışmaları Tablo 3'de verilmiştir. Tabloda verilen adsorbentlerin As(V) adsorplama kapasiteleri (Q<sub>max</sub>, mg/g) karşılaştırıldığında DOKIP adsorbenti için elde edilen adsorplama kapasitesinin anlamlı olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3. As(V) gideriminde kullanılan bazı düşük maliyetli adsorbentler için optimum pH ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi (Q<sub>max</sub>, mg/g) karşılaştırılması

Adsorbent	pH	Q <sub>max</sub> (mg/g)	Kaynak
Feldspar	3	0,24	[33]
Magnetik demir oksit kaplı kum nanopartikülü	7	0,29	[34]
Fe(III)-Sn(IV) karışı ile kaplanmış kum	7	0,23	[35]
Demir oksit kaplı kum		0,021	[36]
Mangan oksit kaplı zeolit	7	0,15	[37]
Modifiye Zeolit Y	6	1,34	[38]
Seryum yüklü pomza	7	0,893	[39]
MnO kaplı pirinç kabuğu	3	10,0	[40]
Demir oksit kaplı mantar biokütlesi	6	1,08	[41]
DOKIP	3	1,92	Bu çalışma



#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada sulu ortamda bulunan As(V) iyonlarının giderimi amacıyla batch yöntemine dayalı katı faz ekstraksiyonu yöntemi kullanılmıştır. Sulu çözeltiden As(V) giderilmesi için uygun bir katı sorbent olabileceği düşünülen <63 µm partikül büyüklüğüne sahip demir oksit kaplı Isparta pomzası adsorbentleri elde edilmiştir. Modifiye edilmemiş olan HIP ve demir oksit kaplı, DOKIP sorbentlerinin yapıları FTIR, XRD, BET yüzey analizi ve SEM görüntüleme teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. HIP ve DOKIP sorbentleri için sulu çözeltilerden As(V) iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen çözelti pH'ı, çözeltideki başlangıç As (V) konsantrasyonu, temas süresi, adsorbent dozu ve sıcaklık parametreleri ile değiştiği gözlenmiştir.

As(V) gideriminde, çözeltinin başlangıç pH değerinin etkisi 2,0-9,0 arasında değişen pH değerlerinde incelenmiş ve optimum pH değerleri olarak HIP ve DOKIP için sırasıyla pH 4,0 ve 3,0 olarak elde edilmiştir. Başlangıç As(V) konsantrasyonunun adsorpsiyon sürecinde etkisi için 0,2-8,0 mg/L aralığında çalışılmış ve gerçek örneklerde mevcut As(V) konsantrasyonlarının düşük olması nedeniyle HIP ve DOKIP katı sorbentleri için en yüksek adsorpsiyon verimlerine sahip oldukları 1 mg/L optimum başlangıç As(V) konsantrasyonu olarak alınmıştır. Katı sorbentler üzerine As(V) adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi 5-240 dakika aralığında incelenmiş, HIP ve DOKIP katı sorbentleri için adsorpsiyon dengesinin tam olarak kurulduğu sırasıyla 15 ve 30 dakika optimum temas süresi olarak belirlenmiştir. As(V) adsorpsiyonunda adsorbent dozu (g/L) oranı As(V) çözelti hacmi 25 mL olarak sabit tutularak farklı miktarlarda sorbent alınarak incelenmiştir. Optimum adsorbent dozu oranları HIP ve DOKIP katı sorbenti için sırasıyla 2,0 ve 0,5 g/L olarak belirlenmiştir. As(V) adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi 25 - 55°C aralığında incelenmiş, HIP ve DOKIP katı sorbentleri için optimum çalışma sıcaklığı 25 °C olarak belirlenmiştir. DOKIP katı sorbenti ile As(V) adsorpsiyonunun ekzotermik karakterli olduğu saptanmıştır. Optimum şartlarda As(V) gideriminde en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan DOKIP sorbenti için %Ads. ve  $Q_e$  değerleri sırasıyla, % 95,99±1,43 ve 1,92±0,03 mg/g olarak elde edilmiştir.

As(V)'in DOKIP katı sorbenti üzerine adsorpsiyonunda,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  ve  $\Delta S$  termodinamik parametreleri sırasıyla (-)0,078 kJ/mol.K, (+)54,0 kJ/mol ve (-) 0,173 kJ/mol.K olarak elde edilmiştir. Adsorpsiyon  $\Delta H$  değerinin negatif olması As(V) iyonlarının DOKIP-1 katı sorbentine adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon ve ekzotermik karakterli olduğunu göstermektedir. As(V) adsorpsiyon  $\Delta S$  değişim değerlerinin negatif olması ise, adsorpsiyon süreci sırasında katı/çözelti ara yüzeyinde hedef kirletici iyonlarının adsorpsiyonu

sonucu moleküler harekette azalma ile ilişkilendirilebilmektedir. Sulu çözeltiden As(V) iyonlarının DOKIP üzerine adsorpsiyonu Freundlich ve D-R izotermine daha düşük oranlarda uyum gösterirken, Langmuir izotermine daha uygun olduğu gözlenmiştir. Langmuir izoterminden bulunan teorik kapasite değeri 4,74 mg As (V)/g DOKIP katı sorbenti olarak elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, Isparta pomzası kullanılarak literatüre [12,13,14] göre elde edilen DOKIP katı sorbenti ilk defa bu çalışmada sulu çözeltilerden As(V) adsorpsiyonu için kullanılmış düşük maliyetli, adsorpsiyon verimi yüksek, geri kazanımın kolay ve verimin yüksek olması nedeniyle adsorbentin kullanılabilirliğinin uygun olduğu belirlenmiştir. Optimize edilen yöntem sulu çözeltilerden As(V) gideriminde ve arıtılmasında, potansiyel alternatif bir sorbent olarak kullanılabilir.

#### Teşekkür

Bu çalışmaya, 4804-YL1-16 Nolu proje ile maddi destek sağlayan Süleyman Demirel Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederiz.

#### Kaynakça

- [1] Monique, B., Fritz, H.F., 2003. Arsenic - a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 311(2003), 9-189.
- [2] Mohan, D., Pittman, C.U., 2007. Review Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142(2007), 1-53.
- [3] Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17(2002), 517-568.
- [4] Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Robiah, Y., Koay, F.L.G., Azni, I., 2007. Arsenic Toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, 217(2007), 139-166.
- [5] Bhattacharya, P., Mukherjee, A.B., Bundshuh, J., Zevenhoven, R., Loeppert, R.H., 2007. Arsenic in Soil and Groundwater Environment. Volume 9, Elsevier.
- [6] Jain, C.K., Singh, R.D., 2012. Technological options for the removal of arsenic with special reference to South East Asia. *Journal of Environmental Management*, 107(2012), 1-18.
- [7] Song, S., Valdivieso, A.L., Campos, D.J.H., Peng, C., Fernandez, M.G.M., Soto, I.R., 2006. Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite. *Water Research*, 40(2006), 364-372.

- [8] Malik, A.H., Khan, Z.M., Mahmood, Q., Nasreen, S., Bhatti, Z.A., 2009. Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2009), 1-12.
- [9] Wang, S., Zhao, X., 2009. On the potential of biological treatment for arsenic contaminated soils and groundwater. *Journal of Environmental Management*, 90(2009), 2367-2376.
- [10] Sharma, V.K., Sohn, M., 2009. Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International*, 35(2009), 743-759.
- [11] Pokhrel, D., Viraraghavan, T., 2006. Arsenic removal from an aqueous solution by a modified fungal biomass. *Water Research*, 40(2006), 549-552.
- [12] Lai, C.H., Lo, S.L., Chiang, H.L., 2000. Adsorption/desorption properties of copper ions on the surface of iron-coated sand using BET and EDAX analyses. *Chemosphere* 41(2000), 1249-1255.
- [13] Lai, C.H., Chen, C.Y., 2001. Removal of metal ions and humic acid from water by iron-coated filter media. *Chemosphere* 44(2001), 1177-1184.
- [14] Bekaroğlu, Ş.Ş.K. 2010. Yüzeyleri Modifiye Olmuş Çeşitli Adsorbanlarla Doğal Organik Madde Giderimi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 284s, Isparta.
- [15] Funing, L., Daren C., 1982. Rapid spectrophotometric determination of arsenic and phosphorus after development of molybdenum blue complex at room temperature. *Analytical Abstracts*, 42(1982), 130.
- [16] Far, L.B., Souri, B., Heidari, M., Khoshnavazi, R., 2012. Evaluation Of Iron And Manganese-Coated Pumice Application For The Removal Of As(V) From Aqueous Solutions. *Iranian Journal Of Environmental Health Science & Engineering*, 9(2012), 1-9.
- [17] Oztel, M.D., Akbal, F., Altas, L., 2015. Arsenite Removal By Adsorption Onto Iron Oxide-Coated Pumice And Sepiolite. *Environmental Earth Sciences*, 73(8)(2015), 4461-4471.
- [18] Chang, Y., Li, C. W., Benjamin, M. M., 1997. Iron oxide-coated media for NOM sorption and particulate filtration. *Journal of the American Water Works Association*, 89 (5)(1997), 100-113.
- [19] Indah, S., Helard, D., 2017. Evaluation Of Iron And Manganese-Coated Pumice From Sungai Pasak, West Sumatera, Indonesia For The Removal Of Fe (II) And Mn (II) From Aqueous Solutions. *Procedia Environmental Sciences*, 37(2017), 556-563.
- [20] Boddu, V. M., Abburi, K., Talbott, J.L., Smith, E.D., Haasch, R. 2008. Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent. *Water Research*, 42 (3)(2008), 633-642.
- [21] Ranjan, D., Talat M. ve Hasan, S.H., 2009. Biosorption of Arsenic from Aqueous Solution Using Agricultural Residue 'Rice Polish'. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2009), 1050-1059.
- [22] Natale, F.D., Erto, A., Lancia, A., Musmarra, D., 2008. Experimental and Modelling Analysis of As(V) Ions Adsorption on Granular Activated Carbon. *Water Research*, 42(2008), 2007-2016.
- [23] Chen, W., Parette, R., Zou, J., Cannon, F.S. ve Dempsey, B.A., 2007. Arsenic Removal by Iron-Modified Activated Carbon. *Water Research*, 41(2007), 1851-1858.
- [24] Wang, X., Liu, Y., Zheng, J., 2016. Removal of As(III) and As(V) from water by chitosan and chitosan derivatives: a review. *Environmental Science Pollution Research*, 23(2016), 13789-13801.
- [25] Sari, A., Mendil, D., Tuzen, M., Soylak, M. 2008. Biosorption of Cd(II) and Cr(III) From Aqueous Solution by Moss (*Hylocomium splendens*) Biomass: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. *Chemical Engineering Journal*, 144(2008), 1-9.
- [26] Karaoglu, H.M., Zor, Ş., Ugurlu, M., 2010. Biosorption of Cr(III) from solutions using vineyard pruning waste. *Chemical Engineering Journal*, 159(2010), 98-106.
- [27] Gupta, V.K., Rastogi, A., Nayak, A. 2010. Adsorption Studies on the Removal of Hexavalent Chromium From aqueous Solution Using a Low Cost Fertilizer Industry Waste Material. *The Journal of Colloid and Interface Science*, 342(2010), 135-141.
- [28] Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- [29] Freundlich, H.M.F., 1906. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)* 57A, 385-470.
- [30] Dubinin, M.M., Zaverina, E.D., Radushkevich, L.V., 1947. Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 21, 1351-1362.
- [31] Helfferich, F., 1962. *Ion Exchange*, McGraw Hill, New York, USA, p. 166.
- [32] Sawalha, M.F., Videia, J.R.P., Gonzalez, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., 2006. Biosorption of

- Cd(II), Cr(III), and Cr(VI) by saltbush (*Atriplex canescens*) biomass: thermodynamic and isotherm studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, 100–104.
- [33] Yazdani, M., Tuudjarvi, T., Bhatnagar, A., Vahala, R., 2016. Adsorptive removal of arsenic (V) from aqueous phase by feldspars: Kinetics, mechanism, and thermodynamic aspects of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 214(2016), 149–156.
- [34] Afzali, D., Rouhani, M., Fathirad, F., Shamspur, T., Mostafavi, A., 2016. Nano-iron Oxide Coated On Sand As A New Sorbent For Removal Of Arsenic From Drinking Water. *Desalination and Water Treatment*, 57(2016), 13030–13037.
- [35] Chaudhry, S.A., Ahmed, M., Siddiqui, S.I., Ahmed, S., 2016. Fe (III)-Sn (IV) Mixed Binary Oxide-coated Sand Preparation and Its Use for the Removal of As (III) and As (V) from Water: Application of Isotherm, Kinetic and Thermodynamics. *Journal of Molecular Liquids*, 224(2016), 431–441.
- [36] Hsu, J.C., Lin, C.J., Liao, C.H., Chen, S.T., 2008. Removal of As (V) and As (III) by Reclaimed Iron-oxide Coated Sands. *Journal of Hazardous Materials*, 153(2016), 817–826.
- [37] Massoudinejad, M., Asadi, A., Vosoughi, M., Gholami, M., Karami, M.A.A, 2015. Comprehensive Study (Kinetic, Thermodynamic And Equilibrium) Of Arsenic (V) Adsorption Using KMnO<sub>4</sub> Modified Clinoptilolite. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(2015), 2078–2086.
- [38] Yusof, A.M., Malek, N., 2009. Removal of Cr (VI) and As (V) From Aqueous Solutions By HDTMA-Modified Zeolite Y. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2009), 1019–1024.
- [39] Asere, T.G., Verbeken, K., Tessema, D.A., Fufa, F., Stevens, C.V., Du Laing, G. 2017. Adsorption of As(III) versus As(V) from aqueous solutions by cerium-loaded volcanic rocks. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(25)(2017), 20446-20458.
- [40] Ouédraogo, I.W.K., Pehlivan, E., Tran, H.T., Paré, S., BonziCoulibaly, Y.L., Zachmann, D., Bahadir, M., 2016. Removal Of Arsenic (V) From Aqueous Medium Using Manganese Oxide Coated Lignocellulose/Silica Adsorbents. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 98(2016), 736–747.
- [41] Pokhrel, D., Viraraghavan, T., 2008. Arsenic Removal from an Aqueous Solution by Modified A. Niger Biomass: Batch Kinetic and Isotherm Studies. *Journal of Hazardous Materials*, 150(2008), 818–825.

## Sıralı Küme Örneklemesi ile Kumaraswamy Dağılımı Parametrelerinin Tahmin Edilmesinde Genetik Algoritma Kullanılması

Adil KILIÇ<sup>\*1</sup>, Güvenç ARSLAN<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Kırıkkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, İstatistik Bölümü, 71450, Kırıkkale, Türkiye

(Alınış / Received: 17.10.2018, Kabul / Accepted: 05.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Kumaraswamy dağılımı,  
Sıralı küme örneklemesi,  
En çok olabilirlik tahmini,  
Genetik algoritma,  
R yazılımı

**Özet:** Bu çalışmada, Kumaraswamy dağılımının parametrelerinin en çok olabilirlik yöntemi ile tahmin edilmesi genetik algoritma yaklaşımı kullanılarak araştırılmıştır. Ayrıca basit rasgele örneklemeğe göre daha iyi sonuç verebileceği düşünülerek parametrelerin tahmin edilmesinde sıralı küme örneklemesi de incelenmiştir. Genetik algoritma yaklaşımı, Kumaraswamy dağılımı parametrelerinin pozitif olma koşulunun hesaba katılması nedeniyle tercih edilmiştir. Ek olarak genetik algoritma yaklaşımında en çok olabilirlik fonksiyonunun türev bilgisine ihtiyaç duyulmaması da hesaplamalarda kolaylık sağlamaktadır. Genetik algoritma kullanılarak elde edilen her iki örnekleme yöntemine ait olabilirlik tahmin edicilerinin performanslarının karşılaştırılması için yan, hata kareler ortalaması ve etkinlikleri hesaplanmıştır. Simülasyon çalışmasındaki hesaplamalar için R yazılımı ve ilgili paketler kullanılmıştır.

## On Estimating Parameters of the Kumaraswamy Distribution with Ranked Set Sampling Using Genetic Algorithms

### Keywords

Kumaraswamy distribution,  
Ranked set sampling,  
Maximum likelihood  
estimation,  
Genetic algorithm,  
R software

**Abstract:** In this paper, genetic algorithm approach is used to estimate parameters of the Kumaraswamy distribution with maximum likelihood method. In addition ranked set sampling is used since it is expected to give better results in comparison to simple random sampling. Genetic algorithm approach is chosen because it is relatively more convenient in terms of satisfying positivity constraints for the parameters of the Kumaraswamy distribution. Also there is no need to use derivatives in the genetic algorithm approach. Bias, MSE and efficiency is calculated to compare performances of maximum likelihood estimators for ranked set sampling and simple random sampling obtained by using genetic algorithms. The R software and related packages are preferred for calculations in the simulation study.

### 1. Giriş

Kumaraswamy dağılımı 1980 yılında hidroloji uygulamalarında alttan ve üstten sınırlı değişkenler için P. KUMARASWAMY tarafından önerilmiştir [1]. [0, 1] kapalı aralığında sürekli olasılık dağılımlar ailesinden iki sınırlı bir dağılımdır. Beta dağılımına benzerlik göstermesinin yanında olasılık yoğunluk fonksiyonu ve birikimli dağılım fonksiyonlarının kapalı formda yazılabilmesinden dolayı özellikle simülasyon çalışmalarında daha kolay bir kullanımı mevcuttur [2]. Bu dağılıma ait olasılık yoğunluk fonksiyonu ve birikimli dağılım fonksiyonu sırasıyla (1) ve (2) eşitliklerindeki gibidir.

$$f(x; a, b) = abx^{a-1}(1-x)^{b-1} \quad (1)$$

$$F(x; a, b) = 1 - (1-x^a)^b \quad (2)$$

Burada  $0 < x < 1$  ve  $a, b > 0$  olmak üzere  $a$  ve  $b$  dağılımın şekil parametreleridir. M. A. Hussian bu dağılımın hem basit rasgele hem de sıralı küme örneklemesi ile en çok olabilirlik ve bayes tahmin edicilerini *MATHEMATICA* yazılımını kullanarak hesaplamış ve karşılaştırmıştır [3]. Bu çalışmada ise bu iki örnekleme yöntemi ile elde edilen en çok olabilirlik tahmin edicilerinin hesaplanmasında genetik algoritma yaklaşımı kullanılmıştır.

### 2. Sıralı Küme Örneklemesi

Kitle hakkında çıkarım yapabilmek için o kitleden, kitleyi iyi temsil edebilecek örneklem oluşturulması

gerekir. Dolayısıyla kitleden seçilen örneklemin hangi yöntemle seçileceği kitle hakkında doğru ve iyi bir çıkarımda bulunabilmek için oldukça önemlidir. Günümüze kadar birçok farklı örnekleme yöntemi önerilmiştir. Örnekleme yöntemleri içinde yaygın olarak bilinen yöntem basit rasgele örnekleme yöntemidir. Bu yöntemde kitledeki her birim eşit seçilme şansına sahiptir.  $X_1, X_2, \dots, X_n$  basit rasgele örnekleme yöntemi ile elde edilmiş aynı  $F(x)$  dağılımlı rasgele değişkenler koleksiyonu olmak üzere bu rasgele değişkenler birbirinden bağımsızdır. Örnekleme seçilecek kitle eğer çok büyük veya geniş bir bölgede düzensiz bir biçimde yayılmışsa bu yöntem ile örnekleme oluşturmak sakıncalı olabilir.

Bu çalışmada basit rasgele örnekleme alternatif olarak sıralı küme örnekleme de incelenmiştir. Sıralı küme örnekleme ilk olarak 1952 yılında McIntyre tarafından Avustralya’da mera verimini tahmin etmek için kullanılmıştır [4]. Bu örnekleme yöntemi her bir gözlem için tam ölçüm yapılmadan örnekleme seçilecek birimlerin belirlenmesinin sıralamaya dayalı olduğu bir yöntemdir. Bu yöntemde örnekleme alınacak olan birimler ilgili değişkene göre sıralanır. Daha sonra sıralama gözleme dayalı olarak ya da yardımcı değişken kullanılarak yapılır. Sıralama işlemi yapıldıktan sonra bu sıralamaya göre tam ölçümü yapılacak olan gözlemler alınıp tam olarak ölçülür. Burada sıralama hatası söz konusu olabilir ancak yine de eşit örnekleme çaplı basit rasgele örnekleme göre daha iyi tahminler elde edilebilir. Tahminlerdeki duyarlılık örnekleme çapına ve sıralamadaki hatalar gibi faktörlere bağlı olarak değişiklik gösterebilir [5].

Takahasi ve Wakimoto sıralı küme örneklemesinin ortalama tahmincisinin basit rasgele örnekleminin kitle tahmincisine kıyasla daha küçük varyanslı ve kitle ortalaması için yansız olduğunu göstermiştir [6]. Dell ve Clutter sıralama hatası olsa da olmasa da SKÖ ortalamasını yine de yansız olduğunu göstermiştir [7]. Stokes SKÖ için sıralamada görsel değerlendirme veya uzman görüşü yerine birimleri sıralamak için yardımcı değişkenler kullanılmasını önermiştir [8]. Kitle ortalama tahmininin doğruluğunu arttırmak için Samawi tarafından Tabakalandırılmış Sıralı Küme Örneklemesi önerilmiştir [9]. Samawi ve arkadaşları dağılımın asimetrik olduğu durumda kitle tahmincisini tanımlamak için Extreme Sıralı Küme Örneklemesini kullanmıştır [10]. Al-Saleh ve Al-Kadiri Double Sıralı Küme Örneklemesi geliştirmiştir [11].

Al-Saleh ve Al-Omari SKÖ’ nün genelleştirilmiş hali olarak Çok Aşamalı SKÖ metodunu sunmuştur [12]. Mutlak asimetrik dağılımlarda daha iyi sonuç veren Quartile SKÖ’ yi önermiştir [13].

Adım adım sıralı küme örnekleme ile örnekleme seçme işlemi aşağıdaki gibi tanımlanır.

**Adım 1.** İlgilenilen kitleden rasgele olarak  $m^2$  tane örneklem seçilir.

**Adım 2.** Seçilen  $m^2$  çaplı bu örneklem rasgele olarak  $m$  adet  $m$  çaplı kümeye dağıtılır.

**Adım 3.** Bu  $m$  çaplı kümelerin her biri küçükten büyüğe doğru tam ölçmeden görsel yolla veya kolay ve pratik bir ölçümle sıralanır.

**Adım 4.** Birinci kümeden en küçük birim, ikinci kümeden ikinci sıradaki birim ve aynı sıra takip edilerek  $m$ . kümeden  $m$ . sıradaki yani en büyük olan birim seçilir.

**Adım 5.** Bu prosedür ile seçilen  $m$  çaplı örneklem istenen hassasiyetle ölçümü yapılır ve daha büyük bir sıralı küme örnekleme için aynı adımlar tekrarlanır.

Bu adımlar gözlem sayısı  $m=3$  ve döngü sayısı  $r=2$  için 6 birimlik bir sıralı küme örnekleminin seçimi Şekil 1 de şematize edilmiştir.  $m$ , kümelerdeki birim sayısını ve  $r$  de döngü sayısını göstermektedir.  $X_{(i:m)r}$ :  $r$  inci döngüdeki  $m$  birimlik örnekleme  $i$  inci sıradaki değişkeni temsil etmektedir.

döngü / sıra	1.	2.	3.
$r = 1$	$X_{(1:3)1}$	$X_{(2:3)1}$	$X_{(3:3)1}$
	$X_{(1:3)1}$	$X_{(2:3)1}$	$X_{(3:3)1}$
	$X_{(1:3)1}$	$X_{(2:3)1}$	$X_{(3:3)1}$
$r = 2$	$X_{(1:3)2}$	$X_{(2:3)2}$	$X_{(3:3)2}$
	$X_{(1:3)2}$	$X_{(2:3)2}$	$X_{(3:3)2}$
	$X_{(1:3)2}$	$X_{(2:3)2}$	$X_{(3:3)2}$

**Şekil 1.** SKÖ Seçim Şeması

Bu örnekleme yönteminde her  $m$  birimlik alt kümeler birbirinden bağımsız olduğu için kümelerin aynı sıradaki değişkenlerin gösterimi aynı notasyonla yapılmış olsa da birbirinden farklıdır.

### 3. Parametre Tahmini

Burada basit rasgele ve sıralı küme örnekleme için Kumaraswamy dağılımı parametrelerine ait en çok olabilirlik tahmin edicilerinin matematiksel olarak elde edilmesi gösterilmiştir.

#### 3.1. BRÖ için en çok olabilirlik tahmini

$X_1, X_2, \dots, X_n$ ,  $n$  boyutlu  $a$  ve  $b$  parametrelili Kumaraswamy dağılımından gelen rasgele örnekleme olmak üzere  $a$  ve  $b$  ye ait olabilirlik fonksiyonu,

$$L_{br\ddot{o}}(a, b; \mathcal{X}) = \prod_{i=1}^n f_{br\ddot{o}}(x_i; a, b) \quad (3)$$

$$= \prod_{i=1}^n f_{br\ddot{o}}(x_i; a, b)$$

$$= a^n b^n \prod_{i=1}^n x_i^{a-1} \prod_{i=1}^n (1-x_i^a)^{b-1}$$

şeklinde yazılır.

Buradan logaritmik olabilirlik fonksiyonu,

$$\begin{aligned} \log L_{br\ddot{o}} &= \log \left( a^n b^n \prod_{i=1}^n x_i^{a-1} \prod_{i=1}^n (1-x_i^a)^{b-1} \right) \\ &= \log a^n + \log b^n + \log \left( \prod_{i=1}^n x_i^{a-1} \right) \\ &\quad + \log \left( \prod_{i=1}^n (1-x_i^a)^{b-1} \right) \\ &= n \log a + n \log b + \\ &\quad (a-1) \sum_{i=1}^n \log(x_i) + (b-1) \sum_{i=1}^n \log(1-x_i^a) \end{aligned} \quad (4)$$

olarak elde edilir.

$a$  ve  $b$  parametrelerinin basit rasgele örnekleme ile en çok olabilirlik tahmin edicilerini  $\hat{a}_{br\ddot{o}}$  ve  $\hat{b}_{br\ddot{o}}$  olarak gösterilsin. Yukarıda verilen olabilirlik fonksiyonunun sırasıyla  $a$  ve  $b$  parametrelerine göre türevleri alınırsa,

$$\frac{n}{a} + \sum_{i=1}^n \log(x_i) - (b-1) \sum_{i=1}^n \frac{x_i^a \log a}{(1-x_i^a)} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{n}{b} + \sum_{i=1}^n \log(1-x_i^a) = 0 \quad (6)$$

olarak bulunur ve (5) ile (6) eşitliklerinden,

$$\hat{b}_{br\ddot{o}} = \frac{-n}{\sum_{i=1}^n \log(1-x_i^{\hat{a}_{br\ddot{o}}})} \quad (7)$$

ve  $\hat{a}_{br\ddot{o}}$  nin lineer olmayan çözümü,

$$\begin{aligned} \frac{n}{\hat{a}_{br\ddot{o}}} + \sum_{i=1}^n \log(x_i) \\ - (b-1) \sum_{i=1}^n \frac{x_i^{\hat{a}_{br\ddot{o}}} \log \hat{a}_{br\ddot{o}}}{(1-x_i^{\hat{a}_{br\ddot{o}}})} = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

olarak bulunur.

### 3.2. SKÖ için en çok olabilirlik tahmini

$X_1, X_2, \dots, X_n \sim F(x)$  dağılımlı bir rasgele örneklem olsun. Buradan elde edilen sıralı küme örneklemeinde  $X_{(i:m)j}$ : sıralı küme örneklemeinde  $r$  inci döngüdeki  $m$  birimlik örnekleme  $i$  inci sıradaki değişkeni temsil etmektedir. Burada  $i=1, \dots, m$  ve  $j=1, \dots, r$  olmak üzere örneklem büyüklüğü  $n=m.r$  olan bir örneklem Kumaraswamy dağılımından sıralı

küme örnekleme ile elde edilsin. Gösterimi daha basit kılmak adına sıralı küme örnekleme rasgele değişkeni  $X_{(i:m)j}$  yerine  $X_{ij}$  olarak gösterilecektir. Gözlemler sıralı küme örnekleme ile seçildiğinden dağılıma ait olasılık yoğunluk fonksiyonu yeniden ifade edilmelidir.  $X_{ij}$  rasgele değişkeninin olasılık yoğunluk fonksiyonu,

$$\begin{aligned} f_{sk\ddot{o}}(x_{ij}) &= \frac{m!}{(1-i)!(m-i)!} f(x_{ij}) [F(x_{ij})]^{i-1} \\ &\quad \times [1-F(x_{ij})]^{m-i} \\ &= \frac{m!}{(1-i)!(m-i)!} ab x_{ij}^{a-1} \\ &\quad \times (1-x_{ij}^a)^{b(m-i+1)-1} [1-(1-x_{ij}^a)^b]^{i-1} \end{aligned} \quad (9)$$

olarak yazılır. Burada  $0 < x_{ij} < 1$  ve  $a > 0, b > 0$  dir.  $a$  ve  $b$  nin olabilirlik fonksiyonu,

$$\begin{aligned} L_{sk\ddot{o}}(a, b; x) &= \prod_{j=1}^r \prod_{i=1}^m f_{rss}(x_{ij}; a, b) \\ &= \prod_{j=1}^r \prod_{i=1}^m \frac{m!}{(1-i)!(m-i)!} ab x_{ij}^{a-1} \\ &\quad \times \prod_{j=1}^r \prod_{i=1}^m (1-x_{ij}^a)^{b(m-i+1)-1} [1 \\ &\quad - (1-x_{ij}^a)^b]^{i-1} \end{aligned} \quad (10)$$

olur.

Buradan, logaritmik olabilirlik fonksiyonu,

$$\begin{aligned} \log L_{sk\ddot{o}}(a, b; x) &= mr \log(a) + mr \log(b) \\ &\quad + (a-1) \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^m \log(x_{ij}) \\ &\quad + b \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^m (m-i+1) \log(1-x_{ij}^a) \\ &\quad - \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^m \log(1-x_{ij}^a) \\ &\quad + \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^m (i-1) \log[1-(1-x_{ij}^a)^b] \\ &\quad + r \sum_{i=1}^m \log \left( \frac{m!}{(i-1)!(m-i)!} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

şeklinde yazılır.

$a$  ve  $b$  nin sıralı küme örnekleme ile en çok olabilirlik tahmin edicileri  $\hat{a}_{sk\ddot{o}}$  ve  $\hat{b}_{sk\ddot{o}}$  gösterilsin. (12) nolu eşitlikteki sıralı küme örneklemeine göre bulunan logaritmik olabilirlik fonksiyonunun  $a$  ve  $b$  ye göre türevleri sırasıyla (13) ve (14) nolu eşitliklerde gösterilmiştir.  $a'$  ya göre türev,



$$\begin{aligned}
& \frac{mr}{a} + \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^m \log(x_{ij}) \\
& -b \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^m (m-i+1) \frac{x_{ij}^a \log(x_{ij})}{1-x_{ij}^a} \\
& + \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^m \frac{x_{ij}^a \log(x_{ij})}{1-x_{ij}^a} \quad (12) \\
& + \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^m (i-1) \frac{bx_{ij}^a(1-x_{ij}^a)^{b-1} \log(x_{ij})}{1-(1-x_{ij}^a)^b} \\
& = 0
\end{aligned}$$

$b'$  ye göre türev,

$$\begin{aligned}
& \frac{mr}{b} + \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^m (m-i+1) \log(1-x_{ij}^a) \\
& - \sum_{j=1}^r \sum_{i=1}^m (i-1) \frac{(1-x_{ij}^a)^b \log(1-x_{ij}^a)}{1-(1-x_{ij}^a)^b} = 0 \quad (13)
\end{aligned}$$

şeklinde elde edilir.

#### 4. Genetik Algoritma

Genetik algoritmanın temelleri ilk olarak John Holland tarafından Michigian Üniversitesi'nde ortaya konulmuştur. 1975 yılında John Holland bu konudaki çalışmalarını "Adaptation in Natural and Artificial Systems" adlı kitabında toplamıştır [14]. Genetik algoritmalarındaki dikkat çeken ilerleme John Holland'ın öğrencisi David E. Goldberg tarafından 1985 yılında tamamlanan "Gaz Boru hatlarının Genetik Algoritma Kullanılarak Denetlenmesi" başlıklı doktora tezi ile gerçekleşmiştir. Bu çalışmasının ardından David E. Goldberg'ın 1989 yılında basılan "Makine Öğrenmesi, Arama ve Optimizasyon için Genetik Algoritma" adındaki kitabı genetik algoritmayı yeni bir seviyeye çıkarmıştır. Ayrıca bu kitap bugün dahi genetik algoritma konusunda en önemli referanslardan biridir [15].

Genetik algoritmalar doğadaki evrimsel süreci temel fikir olarak kabul eden optimizasyon problemlerinin çözümü için geliştirilmiş sezgisel bir eniyileme yöntemidir. Çok boyutlu arama uzayında doğal seçim ilkesine göre en güçlünün hayatta kaldığı bütünsel en iyi çözüm kümesini araştırır. Genetik algoritma rasgele olarak arama yöntemlerini esas alır parametre kodlama metodlarını kullanarak çalışır. Diğer optimizasyon metodlarına paralel olarak çözüm için tek bir yapının geliştirilmesinden ziyade bu tipte yapıların oluşturduğu bir küme geliştirir. Problemin mümkün olan çözümlerini ifade eden kümeye popülasyon adı verilir. Popülasyonu oluşturan bireylerin uygunluk fonksiyonundaki değerlerine göre optimal çözüme yakın uygunluk değeri olan bireylerin tekrar seçilme şansı yüksektir. Düşük uygunluk değerine sahip bireyler bir sonraki adım için seçilme ihtimalinin az olmasından dolayı belli

adımdan sonra tamamen nüfusun dışında kalırlar. Yeni popülasyon uygunluk değeri daha iyi olan bireylerden oluşur. Böylece her adımdaki popülasyon içi yüksek uygunluk değeri olan bireyler korunarak arama uzayında optimal bir çözüm bulunabilir.

Genetik algoritmalar diğer optimizasyon metodlarına göre son derece büyük arama uzayı olan problemlerde başarılı sonuçlar vermektedir. Genetik algoritma kullanılmasındaki esas hedef diğer analitik çözüm yollarının makul sonuçlar vermediği durumlarda optimizasyon problemlerine uygun çözümlerin aranmasında tercih edilir.

Genetik algoritma işleyişinde üç adet evrim operatörü mevcuttur. Bu operatörler seçim, çaprazlama ve mutasyon operatörleri olarak ifade edilir. Bu operatörler genetik algoritma içindeki süreçte bir sonraki adımda oluşacak olan popülasyondaki her bir birey için uygulanır.

#### 4.1. Neden genetik algoritma?

Aslında Kumaraswamy dağılımının  $a$  ve  $b$  parametrelerinin en çok olabilirlik tahmininin hesaplanmasında olabilirlik fonksiyonunu maksimum yapan  $a$  ve  $b$  değerlerinin bulunması istenmektedir. Buna bağlı olarak maksimize edilmek istenen olabilirlik fonksiyonu bir kısıtlı optimizasyon problemi olarak yazılabilir. Burada kısıtlar parametrelerin pozitif olmasıdır.

$$\begin{aligned}
& \max L(a, b; x) \\
& a > 0 \\
& b > 0 \quad (14)
\end{aligned}$$

Burada ele alınan, olabilirlik fonksiyonunu maksimum yapan pozitif  $a$  ve  $b$  değerlerinin bulunması problemindeki gösterim literatürdeki genel kısıtlı optimizasyon gösterimine uygun olarak aşağıdaki gibi yazılır.

$$\begin{aligned}
& \min -L(a, b; x) \\
& -a < 0 \\
& -b < 0 \quad (15)
\end{aligned}$$

Bu türdeki kısıtlı optimizasyon problemlerinde Karush-Kuhn-Tucker koşulları ile çözüm araştırılabilir.

$f$  minimumu aranan fonksiyon ve  $\mu_i, i = 1, 2, \dots, m$  Karush-Kuhn-Tucker çarpanları olmak üzere, fonksiyonu minimum yapan noktanın bulunması için Karush-Kuhn-Tucker koşulları,

$$\begin{aligned}
& i) \mu \geq 0 \\
& ii) \nabla f(x) + \mu^T = 0 \\
& iii) \mu g(x) = 0 \quad (16)
\end{aligned}$$

şeklinde dir.

Bu koşulları sağlayan Lagrange Algoritmasından faydalanılarak bu tür problemlerin çözümü mümkün olabilir [16]. Ayrıca bu yönteminin dışında klasik bir yaklaşım olan Newton-Raphson yöntemi de tercih edilebilir. Ancak bu yollar ile bu problem için çözüm denendiğinde yakınsama ve başlangıç değerlerin belirlenmesi gibi birtakım problemlerle karşılaşmıştır. Genetik algoritma ise incelenen fonksiyonun türev bilgisine ihtiyaç duymadığından ve hesaplamalarda kısıtların dikkate alınmasını kolaylaştırdığından bu çalışmada parametrelerin tahmin edilmesinde Genetik Algoritmaların uygulanması araştırılmıştır.

## 5. Simülasyon Çalışması

Burada Kumaraswamy dağılımı parametreleri için olabilirlik fonksiyonlarının genetik algoritma ile maksimum noktalarının araştırılmasında R yazılımı kullanılmıştır [17]. R yazılımında kullanıcılara büyük kolaylık sağlayan başka araştırmacılar tarafından hazırlanmış birçok konuya ilişkin paketler bulunmaktadır. Bu simülasyon çalışmasında R da çalışma prensibi en çok olabilirlik yöntemine dayanan "fitdistrplus" paketi ve Newton-Raphson yöntemine göre hesaplamalar yapan "optimx" paketleri denenmiş ancak her iki pakette de yakınsama sorunu ile karşılaşmıştır [18] [19]. Genetik algoritma ile ilgili hesaplamalar için "GA" paketi kullanılmıştır [20]. Ayrıca Kumaraswamy

dağılımından sayı üretmek için "VGAM" paketi kullanılmıştır [21].

Kumaraswamy dağılımının bilinmeyen parametrelerine ait basit rasgele örneklem ve sıralı küme örneklemesi için en çok olabilirlik tahmin edicilerinin performanslarını karşılaştırabilmek için yan, hata kareler ortalaması ve etkinlikler hesaplanmıştır. Örneklem çapı 20, 30 ve 60 seçilmiş ve her bir deney için tekrar sayısı 1000 olarak belirlenmiştir. Tahmin edicilerin kıyaslanmasında yan, hata kareler ortalaması ve etkinlik aşağıdaki eşitliklerdeki gibi ifade edilmektedir.

$$Yan(\hat{a}) = E[\hat{a}] - a \quad (17)$$

$$HKO(\hat{a}) = E_{\hat{a}}[(\hat{a} - a)^2] = Var(\hat{a}) + Yan(\hat{a})^2 \quad (18)$$

$\hat{a}_{brö}$ ,  $a$  parametresi için basit rasgele örneklem ile elde edilen tahmin edici ve  $\hat{a}_{skö}$ , sıralı küme örneklemesi ile elde edilen tahmin ediciyi göstermektedir. Buna göre etkinlik (20) nolu eşitlikteki gibidir.

$$Etk(\hat{a}_{skö}) = \frac{HKO(\hat{a}_{brö})}{HKO(\hat{a}_{skö})} \quad (19)$$

Simülasyon çalışmasına ait sonuçlar Tablo 1-6' da sunulmuştur.

**Tablo 1.**  $a=0.5$  ve  $n=20$  için Yan, HKO ve Etkinlik

b	n	Yan ( $\hat{a}_{brö}$ )	HKO ( $\hat{a}_{brö}$ )	Yan ( $\hat{b}_{brö}$ )	HKO ( $\hat{b}_{brö}$ )	m	r	Yan ( $\hat{a}_{skö}$ )	HKO ( $\hat{a}_{skö}$ )	etk ( $\hat{a}_{skö}$ )	Yan ( $\hat{b}_{brö}$ )	HKO ( $\hat{b}_{brö}$ )	etk ( $\hat{b}_{brö}$ )	
0,5	20	0,0884	0,0602	0,0574	0,0318	2	10	0,0753	0,0543	1,1083	0,0485	0,0224	1,4192	
							4	5	0,0597	0,0325	1,8500	0,0423	0,0166	1,9030
							5	4	0,0512	0,0296	2,0312	0,0361	0,0162	1,9607
1	20	0,0654	0,0325	0,1673	0,1764	2	10	0,0508	0,0253	1,2811	0,1230	0,1374	1,2839	
							4	5	0,0458	0,0204	1,5865	0,1124	0,1119	1,5762
							5	4	0,0418	0,0177	1,8283	0,0978	0,0861	2,0485
3	20	0,0255	0,0129	0,4361	1,2569	2	10	0,0254	0,0112	1,1424	0,4012	1,1756	1,0690	
							4	5	0,0246	0,0080	1,6030	0,3468	0,9529	1,3189
							5	4	0,0251	0,0080	1,6128	0,3253	0,8979	1,3996

**Tablo 2.**  $a=0.5$  ve  $n=30$  için Yan, HKO ve Etkinlik

b	n	Yan ( $\hat{a}_{brö}$ )	HKO ( $\hat{a}_{brö}$ )	Yan ( $\hat{b}_{brö}$ )	HKO ( $\hat{b}_{brö}$ )	m	r	Yan ( $\hat{a}_{skö}$ )	HKO ( $\hat{a}_{skö}$ )	etk ( $\hat{a}_{skö}$ )	Yan ( $\hat{b}_{brö}$ )	HKO ( $\hat{b}_{brö}$ )	etk ( $\hat{b}_{brö}$ )	
0,5	30	0,0619	0,0359	0,0379	0,0169	2	15	0,0540	0,0270	1,3293	0,0373	0,0142	1,1920	
							3	10	0,0371	0,0210	1,7068	0,0239	0,0107	1,5721
							5	6	0,0394	0,0173	2,0798	0,0250	0,0083	2,0239
1	30	0,0365	0,0179	0,0901	0,0939	2	15	0,0318	0,0162	1,1007	0,0876	0,0849	1,1050	
							3	10	0,0308	0,0127	1,4065	0,0812	0,0699	1,3422
							5	6	0,0225	0,0106	1,6797	0,0553	0,0488	1,9225
3	30	0,0246	0,0094	0,3250	0,9495	2	15	0,0202	0,0077	1,2232	0,2761	0,8086	1,1741	
							3	10	0,0160	0,0066	1,4278	0,2517	0,7559	1,2560
							5	6	0,0164	0,0051	1,8465	0,2522	0,6400	1,4836

**Tablo 3.** a=0.5 ve n=60 için Yan, HKO ve Etkinlik

b	n	Yan ( $\hat{a}_{br\bar{o}}$ )	HKO ( $\hat{a}_{br\bar{o}}$ )	Yan ( $\hat{b}_{br\bar{o}}$ )	HKO ( $\hat{b}_{br\bar{o}}$ )	m	r	Yan ( $\hat{a}_{sk\bar{o}}$ )	HKO ( $\hat{a}_{sk\bar{o}}$ )	etk ( $\hat{a}_{sk\bar{o}}$ )	Yan ( $\hat{b}_{br\bar{o}}$ )	HKO ( $\hat{b}_{br\bar{o}}$ )	etk ( $\hat{b}_{br\bar{o}}$ )
0,5	60	0,0326	0,0138	0,0201	0,0071	2	30	0,0239	0,0120	1,1473	0,0172	0,0063	1,1193
							20	0,0241	0,0094	1,4606	0,0148	0,0044	1,6079
							15	0,0207	0,0083	1,6665	0,0142	0,0040	1,7622
1	60	0,0206	0,0083	0,0433	0,0331	2	30	0,0200	0,0071	1,1664	0,0371	0,0298	1,1116
							20	0,0178	0,0058	1,4185	0,0416	0,0267	1,2382
							15	0,0145	0,0048	1,7048	0,0349	0,0231	1,4288
3	60	0,0140	0,0049	0,1901	0,4961	2	30	0,0117	0,0036	1,3360	0,1847	0,4285	1,1578
							20	0,0104	0,0033	1,4545	0,1563	0,3923	1,2645
							15	0,0090	0,0030	1,6045	0,1368	0,3455	1,4357

**Tablo 4.** a=2 ve n=20 için Yan, HKO ve Etkinlik

b	n	Yan ( $\hat{a}_{br\bar{o}}$ )	HKO ( $\hat{a}_{br\bar{o}}$ )	Yan ( $\hat{b}_{br\bar{o}}$ )	HKO ( $\hat{b}_{br\bar{o}}$ )	m	r	Yan ( $\hat{a}_{sk\bar{o}}$ )	HKO ( $\hat{a}_{sk\bar{o}}$ )	etk ( $\hat{a}_{sk\bar{o}}$ )	Yan ( $\hat{b}_{br\bar{o}}$ )	HKO ( $\hat{b}_{br\bar{o}}$ )	etk ( $\hat{b}_{br\bar{o}}$ )
0,5	20	0,3820	0,9413	0,0609	0,0295	2	10	0,29071	0,74390	1,26540	0,04892	0,02308	1,2799
							5	0,2455	0,5520	1,7052	0,0381	0,0169	1,7451
							4	0,2286	0,5234	1,7984	0,0340	0,0147	2,0056
1	20	0,2465	0,5367	0,1665	0,1923	2	10	0,2272	0,4148	1,2938	0,1351	0,1375	1,3984
							5	0,1772	0,3358	1,5981	0,1220	0,1038	1,8523
							4	0,1742	0,3034	1,7687	0,1098	0,0956	2,0102
3	20	0,1387	0,2282	0,4324	1,3410	2	10	0,1113	0,1743	1,3090	0,4367	1,2156	1,1031
							5	0,0757	0,1365	1,6714	0,3241	0,9791	1,3696
							4	0,1068	0,1368	1,6679	0,3727	0,9896	1,3549

**Tablo 5.** a=2 ve n=30 için Yan, HKO ve Etkinlik

b	n	Yan ( $\hat{a}_{br\bar{o}}$ )	HKO ( $\hat{a}_{br\bar{o}}$ )	Yan ( $\hat{b}_{br\bar{o}}$ )	HKO ( $\hat{b}_{br\bar{o}}$ )	m	r	Yan ( $\hat{a}_{sk\bar{o}}$ )	HKO ( $\hat{a}_{sk\bar{o}}$ )	etk ( $\hat{a}_{sk\bar{o}}$ )	Yan ( $\hat{b}_{br\bar{o}}$ )	HKO ( $\hat{b}_{br\bar{o}}$ )	etk ( $\hat{b}_{br\bar{o}}$ )
0,5	30	0,2613	0,5165	0,0463	0,0172	2	15	0,1904	0,4502	1,1472	0,0353	0,0137	1,2554
							10	0,1606	0,3516	1,4690	0,0260	0,0108	1,5944
							6	0,1281	0,2695	1,9160	0,0226	0,0081	2,1260
1	30	0,1243	0,2881	0,0874	0,0894	2	15	0,1165	0,2293	1,2562	0,0809	0,0737	1,2129
							10	0,1423	0,2276	1,2656	0,0817	0,0672	1,3304
							6	0,1190	0,1585	1,8177	0,0731	0,0492	1,8151
3	30	0,1077	0,1438	0,3260	0,8816	2	15	0,0892	0,1224	1,1744	0,3065	0,8250	1,0685
							10	0,0748	0,1113	1,2917	0,2643	0,7618	1,1572
							6	0,0656	0,0835	1,7221	0,2527	0,6235	1,4139

**Tablo 6.** a=2 ve n=60 için Yan, HKO ve Etkinlik

b	n	Yan ( $\hat{a}_{br\bar{o}}$ )	HKO ( $\hat{a}_{br\bar{o}}$ )	Yan ( $\hat{b}_{br\bar{o}}$ )	HKO ( $\hat{b}_{br\bar{o}}$ )	m	r	Yan ( $\hat{a}_{sk\bar{o}}$ )	HKO ( $\hat{a}_{sk\bar{o}}$ )	etk ( $\hat{a}_{sk\bar{o}}$ )	Yan ( $\hat{b}_{br\bar{o}}$ )	HKO ( $\hat{b}_{br\bar{o}}$ )	etk ( $\hat{b}_{br\bar{o}}$ )
0,5	60	0,1026	0,2217	0,0211	0,0072	2	30	0,0917	0,1686	1,3151	0,0133	0,0049	1,4573
							20	0,0836	0,1588	1,3960	0,0129	0,0048	1,4972
							15	0,0908	0,1484	1,4943	0,0161	0,0044	1,6332
1	60	0,1001	0,1517	0,0540	0,0361	2	30	0,0739	0,1118	1,3567	0,0404	0,0288	1,2504
							20	0,0447	0,0878	1,7273	0,0271	0,0222	1,6234
							15	0,0487	0,0791	1,9177	0,0267	0,0220	1,6408
3	60	0,0557	0,0775	0,2058	0,5260	2	30	0,0334	0,0642	1,2081	0,1510	0,4397	1,1964
							20	0,0356	0,0540	1,4356	0,1552	0,4038	1,3027
							15	0,0510	0,0515	1,5064	0,1721	0,3769	1,3956

## 6. Tartışma ve Sonuç

Burada en çok olabilirlik yöntemi ile parametre tahmin edilirken kolay bir şekilde türevi alınamayan karmaşık olabilirlik fonksiyonların

çözümünde ve bu problemde olduğu gibi parametrelere ilişkin kısıtların olduğu durumlarda çözüm için genetik algoritmanın değerlendirilebileceği gösterilmiştir. Özellikle sıralı küme örneklemesinde en çok olabilirlik tahmin

ediciinin bulunması problemi kısıtlı bir optimizasyon problemi olarak ifade edilebilir. Bu problemin çözümü için Newton-Raphson veya Karush-Kuhn-Tucker koşullarını temel alan Lagrange algoritması düşünülebilir. Ancak bu problemlerin çözümünde yakınsama ve başlangıç değerlerinin seçimine bağlı olarak hesaplama problemleri olduğu saptanmıştır. Bu nedenle bu tür durumlarda genetik algoritma yaklaşımının iyi bir alternatif olabileceği görülmüştür.

Simülasyon sonuçlarında görüldüğü üzere sıralı küme örneklemesi ile elde edilen tahmin edicilerin basit rasgele örnekleme ile elde edilen tahmin edicilere kıyasla daha küçük yan ve hata kareler ortalamasına sahip olduğu ve hata kareler ortalaması oranlarıyla bulunan etkinlikler açısından da daha iyi olduğu gösterilmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışmada olduğu gibi, parametrelere ait kısıtların olduğu tahmin problemlerinde analitik metotlarının sonuç vermediği ya da uygulanmasının problemli olduğu durumlarda sezgisel bir yaklaşım olarak genetik algoritma tercih edilebilir.

#### Kaynakça

- [1] Kumaraswamy, P. 1980. A generalized Probability Density Function for Double-Bounded Random Processes. *Journal of Hydrology*, 46(1980), 79-88.
- [2] Jones, M. C. 2009. Kumaraswamy's distribution: A beta-type distribution with some tractability advantages. *Statistical Methodology*, 6(2009), 70-81.
- [3] Hussian, M. A. 2014. Bayesian and Maximum Likelihood Estimation for Kumaraswamy Distribution based on Ranked Set Sampling. *American Journal of Mathematics and Statistics*, 4(2014), 30-37.
- [4] McIntyre, G. A. 1952. A Method for Unbiased Selective Sampling, using Ranked Sets. *Australian Journal of Agricultural Research*, 1952 385-390.
- [5] Patil, G. P., Surucu, B. and Egemen D. 2002. Ranked set sampling. Wiley StatsRef: Statistics Reference Online, 2002.
- [6] Takahasi, K., and Wakimoto, K. 1968. On unbiased estimates of the population mean based on the sample stratified by means of ordering. *Annals of the Institute of Statistical Mathematics*, 1968, 1-31.
- [7] Dell, T. R., and Clutter, J. L. 1972. Ranked set sampling theory with order statistics background. *Biometrics*, 1972, 545-555.
- [8] Stokes, S. L. 1977. Ranked Set Sampling with Concomitant Variables. *Communications in Statistics-Theory and Methods*, 1977, 1207-1211.
- [9] Samawi, H. M. 1996. Stratified Ranked Set Sample. *Pakistan Journal of Statistics-All Series*, 12(1996), 9-16.
- [10] Samawi, H. M., Ahmed, M. S., and Abu-Dayyeh, W. 1996. Estimating the Population Mean using Extreme Ranked Set Sampling. *Biometrical Journal*, 38(1996), 577-586.
- [11] Al-Saleh, M. F., and Al-Kadiri M. A. 2000. Double-Ranked Set Sampling. *Statistics & Probability Letters*, 48(2000), 205-212.
- [12] Al-Saleh, M. F., and Al-Omari A. I. 2002. Multistage Ranked Set Sampling. *Journal of Statistical planning and Inference*, 102(2002), 273-286.
- [13] Muttlak, H. A. 2003. Investigating the Use of Quartile Ranked Set Samples for Estimating the Population Mean. *Applied Mathematics and Computation*, 146(2003), 437-443.
- [14] Holland, J.H. 1975. *Adaptation in Natural and Artificial Systems*. MIT Press.
- [15] Goldberg, D. 1989. *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*. Addison-Wesley.
- [16] Chong, E. KP., Zak, S. H. 2013. *An Introduction to Optimization*. 2nd, John Wiley & Sons.
- [17] R Core Team (2017). *R: A language and environment for statistical computing*, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria., [Çevrimiçi]. Available: <https://www.R-project.org/>.
- [18] C. D. Marie Laure Delignette-Muller, fitdistrplus: An R Package for Fitting Distributions, *Journal of Statistical Software* 64(4), 1-34, 2015. [Çevrimiçi]. Available: <http://www.jstatsoft.org/v64/i04/>.
- [19] R. V. John C. Nash, Unifying Optimization Algorithms to Aid Software System Users: optimx for R, *Journal of Statistical Software*, 43(9), 1-14, 2011. [Çevrimiçi]. Available: <http://www.jstatsoft.org/v43/i09/>.
- [20] Scrucca, L., GA: A Package for Genetic Algorithms in R., *Journal of Statistical Software*, 53(4), 1-37., 2013. [Çevrimiçi]. Available: <http://www.jstatsoft.org/v53/i04/>.
- [21] Yee, T. W., The VGAM Package for Categorical Data Analysis., *Journal of Statistical Software*, 32(10), 1-34., 2010. [Çevrimiçi]. Available: <http://www.jstatsoft.org/v32/i10/>.

## Yeni Morfolinoetil-Süstitüveli (NHC)PdBr<sub>2</sub>(3-Kloropiridin) Kompleksleri: Sentez, Karakterizasyon ve Suzuki-Miyaura Reaksiyonundaki Katalitik Aktivite

Aydın AKTAŞ\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 44280, Malatya, Türkiye

(Alınış / Received: 30.10.2018, Kabul / Accepted: 05.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Fenilboronik asit,  
N-Heterosiklik karbenler,  
PEPPSI kompleksleri,  
Suzuki-Miyaura reaksiyonu

**Özet:** Son yıllarda, organometalik bileşiklerle çalışan kimyagerler, Pd-PEPPSI komplekslerine daha fazla ilgi duymaktadırlar. Bu çalışma; 2-morfolinoetil süstitüveli Pd-PEPPSI komplekslerinin sentezini ve bunların Suzuki-Miyaura çaprazleşme reaksiyonundaki katalitik aktivitelerini içerir. Sentezlenen Pd-PEPPSI kompleksleri; 2-morfolinoetil süstitüveli N-heterosiklik karben (NHC) öncüleri, paladyum klorür ve 3-kloropiridin'den hazırlanmıştır. Bu kompleksler, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, FTIR spektroskopisi ve elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca, sentezlenen Pd-PEPPSI kompleksleri, Suzuki-Miyaura çaprazleşme reaksiyonunda katalizör olarak incelenmiş ve bu reaksiyonda iyi aktivite sergiledikleri gözlenmiştir.

## New Morpholinoethyl-Substituted (NHC)PdBr<sub>2</sub>(3-Chloropyridine) Complexes: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity in the Suzuki-Miyaura Reaction

### Keywords

Phenylboronic acid,  
N-Heterocyclic carbenes,  
PEPPSI complexes,  
Suzuki-Miyaura reaction

**Abstract:** Recently, chemists studying with organometallic compounds are increasingly interested in Pd-PEPPSI complexes. This study contains the synthesis of the 2-morpholinoethyl-substituted Pd-PEPPSI complexes and their catalytic activity in the Suzuki-Miyaura reaction. Synthesized the Pd-PEPPSI complexes have been prepared from the 2-morpholinoethyl-substituted N-heterocyclic carbene (NHC) precursors, palladium chloride and 3-chloropyridine. These complexes have been characterized by using <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, FTIR spectroscopy and elemental analysis techniques. Also, synthesized the Pd-PEPPSI complexes have been examined as catalysts in the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction with arylboronic acid derivatives and have shown to exhibit well activity in this reaction.

### 1. Giriş

Son yıllarda Pd-temelli komplekslerden Pd-PEPPSI kompleksleri, organometalik kimyacıların dikkatini çekmektedir. Pd-PEPPSI kompleksleri, iki halojen atomu, bir piridin türevi ve Pd merkez atomuna koordine olmuş bir NHC ligandı içeren kararlı organometalik bileşiklerdir. Bu bileşikler PEPPSI (Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation) olarak adlandırılmıştır [1]. Pd-PEPPSI kompleksleri, 2005 yılında Organ ve arkadaşları tarafından sentezlendikten sonra C-C bağ oluşum reaksiyonlarında aktif katalizörler olarak kullanılmıştır [2]. Organopaladyum bileşikleri olarak davranan bu bileşikler, Suzuki-Miyaura [3], Negishi [4], Mizoroki-Heck [3], Stille [5], Sonogashira [6], Hiyama [7], Kumada-Corriu [8], ve doğrudan arillasyon reaksiyonu [9, 10], gibi C-C bağ oluşum

reaksiyonları ve aminasyon [11] gibi C-heteroatom bağ oluşum reaksiyonlarında aktif katalizörler olarak kullanılırlar.

Aslında Pd-PEPPSI komplekslerinin en önemli özelliği, N-heterosiklik karben (NHC) ligandlarını içermesidir. Bu ligandlar güçlü  $\sigma$ -verici ve zayıf  $\pi$ -alıcı özelliklerinin yanı sıra hava ve neme karşı kararlılıkları gibi önemli özelliklere sahiptir [8, 12-13]. Bununla birlikte, bu ligandların elektronik ve yapısal özellikleri arzu edilen seviyelere ayarlanabilmektedir. [14, 15]. Pd-PEPPSI komplekslerinde yer alan NHC ligandları varlığının, katalitik döngüdeki oksidatif katılmayı (elektronik etki) ve indirgen eliminasyonu (yapısal özellik) kolaylaştırarak, Pd-PEPPSI komplekslerinin katalitik aktivitelerini arttırdığını söyleyebiliriz [16].

Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme reaksiyonu, Pd-PEPPSI komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyon türlerinden biridir. Aslında, Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme reaksiyonu, en çok çalışılan çapraz-eşleşme reaksiyonlarından biridir. Bu reaksiyonda, bağlanması güç olan aril-aril birleşmesi gerçekleşir. Bu önemli reaksiyon, tarımsal kimya, malzeme bilimi ve farmasötik kimyası için önemli bir bileşikler sınıfı olmasının yanı sıra çeşitli biyarillerin sentezi için çok faydalı bir yöntemdir [17, 18]. Genel olarak, Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme reaksiyonu, yeni geliştirilen Pd-NHC komplekslerinin aktif katalizörler olduğunu kanıtlamak için kullanılır [16]. Ayrıca, bu reaksiyon yeni ve zor substratları başarılı bir şekilde birleştirmek için de kullanılır.

Bu konuda yayınlanan son çalışmalarda, su gibi çevre dostu bir çözücü içerisinde Pd-PEPPSI komplekslerinin katalitik aktiviteleri incelendi. Bu komplekslerin sulu ortamda Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme reaksiyonunda oldukça yüksek aktivite sergiledikleri tespit edildi [7, 19-21]. Bu çalışmada, 2-morfolinoetil sübstitüye Pd-PEPPSI kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen bu komplekslerin yapısı, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve FTIR spektroskopisi ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Ayrıca, 2-morfolinoetil sübstitüeyentli Pd-PEPPSI komplekslerinin, arilboronik asit türevleri ile aril klorürlerin Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelendi. Sentezlenen bütün Pd-PEPPSI komplekslerinin, Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme reaksiyonunda oldukça yüksek aktivite sergiledikleri gözlemlendi.

## 2. Materyal ve Metot

2-morfolinoetil sübstitüye edilmiş Pd-PEPPSI komplekslerinin **1a-d** sentezlendiği NHC öncülleri [22-24], İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kataliz Araştırma laboratuvarında sentezlendi. Bu komplekslerin **1a-d** sentezleri, standart Schlenk tekniği kullanılarak, ısıtılarak kurutulmuş cam malzemede, inert bir atmosfer altında gerçekleştirildi. Diğer tüm reaktifler, ticari olarak Merck, Sigma-Aldrich, Alfa Aesar, Acros kimyasal satan şirketlerden temin edildi. Bu kimyasallar bir daha saflaştırılmadan kullanıldı. Sentezlenen Pd-PEPPSI komplekslerini **1a-d** erime noktaları, bir Electrothermal-9200 erime noktası aparatı ile havaya açık cam kılcallarda ölçüldü. FTIR spektrumları, Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR spektrometresi kullanılarak 400-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında kaydedildi. Proton (<sup>1</sup>H), ve karbon (<sup>13</sup>C) NMR spektrumları, bir iç referans olarak tetrametilsilan ile CDCl<sub>3</sub> içinde 400 MHz (<sup>1</sup>H), 100 MHz (<sup>13</sup>C) 'de çalışan bir Bruker AS 400 Merkur spektrometresi kullanılarak kaydedildi. Tüm katalitik reaksiyon sonuçları, GC-FID tarafından Agilent 6890 N GC sisteminde, 30 m uzunluğunda, 0,32 mm çapında ve 0,25 µm film kalınlığında bir HP-5 kolonunda gözlemlendi. Kolon kromatografisi, silika jel 60 (70-230 por) kullanılarak yapıldı. Elementel analizler, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve

Teknolojik Araştırma Merkezi (Malatya, TÜRKİYE) tarafından gerçekleştirildi.

## 3. Bulgular

### 3.1. Sentez

#### 3.1.1. Dibromo[1-metil-3-(2-morfolinoetil)benzimidazol-2-iliden]-3-kloropiridin palladyum(II), **1a**'nın sentezi:

Kompleks **1a**; 1-metil-3-(2-morfolinoetil)benzimidazolium bromür (130 mg, 0.4 mmol), paladyum klorür (71 mg, 0.4 mmol), potasyum bromür (95 mg, 0.8 mmol) ve potasyum karbonat (276 mg, 2 mmol) 3-kloropiridin (4 mL) içine eklendi. Reaksiyon karışımı, 80 °C'de 16 saat karıştırıldı. 3-kloropiridin vakum altında buharlaştırılarak uzaklaştırıldı. Kalıntıya diklorometan eklendi. Diklorometan içinde çözünen kalıntı silika jel kolonundan (1 cm kalınlığında) geçirildi. Diklorometan, vakum altında buharlaştırıldı. Ürün sarı bir katı olarak elde edildi. Ham ürün, n-pentan ile yıkandı ve oda sıcaklığında diklorometan / n-pentan (1/2) karışımında yeniden kristalleştirildi [25, 26]. Verim: % 72 (180 mg). e.n.: 216-217 °C;  $\nu_{(CN)}$ : 1413 cm<sup>-1</sup>. C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>Br<sub>2</sub>C IN<sub>4</sub>OPd için hesaplanan analiz sonucu: C: 36.51; H: 3.71; N: 8.96. Bulunan: C: 36.48; H: 3.73; N: 8.98. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) için  $\delta$  ppm: 4.31 (s, 3H, -NCH<sub>3</sub>); 2.60 (t, 4H -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, J: 4.0 Hz); 3.14 (t, 2H, -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>morfolin</sub>, J: 8.0 Hz); 3.62 (t, 4H -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, J: 4.0 Hz); 4.89 (t, 2H -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>morfolin</sub>, J: 8.0 Hz); 7.18-7.75 (m, 6H, Ar-H); 8.70 and 8.81 (d, s, 2H Ar-CH<sub>piridin</sub>, J: 4.0 Hz). <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) için  $\delta$  ppm: 34.3 (-NCH<sub>3</sub>); 50.9 (-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 54.3 (-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>morfolin</sub>); 56.7 (-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>morfolin</sub>); 67.0 (-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 111.0, 111.2, 123.3, 124.9, 133.0, 134.8, 135.2 ve 138.1 (Ar-C); 150.4 ve 151.2 (Ar-C<sub>piridin</sub>); 161.3 (2-C<sub>karben</sub>).

#### 3.1.2. Dibromo[1-(2-morfolinoetil)-3-propilbenzimidazol-2-iliden]-3-kloropiridin palladyum(II), **1b**'nin sentezi:

Kompleks **1b**; **1a** için kullanılan yöntemin aynısı kullanılarak hazırlandı. Fakat kompleks **1b**, 1-metil-3-(2-morfolinoetil)benzimidazolium bromür yerine, 1-(2-morfolinoetil)-3-propil benzimidazolium bromür (142 mg, 0.4 mmol) kullanılarak hazırlandı. Verim: % 68 (178 mg). e.n.: 248-249 °C;  $\nu_{(CN)}$ : 1412 cm<sup>-1</sup>. C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>Br<sub>2</sub>C IN<sub>4</sub>OPd için hesaplanan analiz sonucu: C: 38.62; H: 4.17; N: 8.58. Bulunan: C: 38.59; H: 4.19; N: 8.60. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) için  $\delta$  ppm: 1.07 (t, 3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, J: 8.0 Hz); 2.19 (q, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, J: 6.8 Hz); 2.64 (s, 4H -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 3.17 (s, 2H, -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>morfolin</sub>); 3.66 (t, 4H -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 4.69 (t, 2H -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>morfolin</sub>, J: 8.0 Hz); 4.89 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>morfolin</sub>, J: 6.0 Hz); 7.19-7.74 (m, 6H, Ar-H); 8.95 and 9.04 (d, s, 2H Ar-CH<sub>piridin</sub>, J: 8.0 Hz). <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) için  $\delta$  ppm: 11.8 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-); 22.6 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 46.1 (N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 50.6 (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 54.0 (-N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>morfolin</sub>); 56.9 (-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>morfolin</sub>); 66.9 (-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 110.6, 110.7,



123.1, 125.0, 132.7, 134.6, 135.0 ve 138.0 (Ar-C); 150.6 ve 151.7 (Ar-C<sub>piridin</sub>); 160.6 (2-C<sub>karben</sub>).

### 3.1.3. Dibromo[1-(2-morfolinoetil)-3-izopropil benzimidazol-2-iliden]-3-kloropiridin palladyum(II), 1c'nin sentezi:

Kompleks **1c**; **1a** için kullanılan yöntemin aynıysa kullanılarak hazırlandı. Fakat kompleks **1c**, 1-metil-3-(2-morfolinoetil)benzimidazolium bromür yerine, 1-(2-morfolinoetil)-3-izopropil benzimidazolium bromür (142 mg, 0.4 mmol) kullanılarak hazırlandı. Verim: % 61 (159 mg). e.n.: 264-264 °C;  $\nu_{(CN)}$ : 1415 cm<sup>-1</sup>. C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>Br<sub>2</sub>C<sub>14</sub>N<sub>4</sub>OPd için hesaplanan analiz sonucu: C: 38.62; H: 4.17; N: 8.58. Bulunan: C: 38.64; H: 4.15; N: 8.57. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) için  $\delta$  ppm: 1.73 (d, 6H (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-, J: 8.0 Hz); 2.62 (t, 4H (-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-) J: 4.0 Hz); 3.12 (t, 2H -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>morfolin</sub>, J: 8.0 Hz); 3.66 (t, 4H -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, J: 4.0 Hz); 4.86 (t, 2H -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>morfolin</sub>, J: 8.0Hz); 6.22 (m, 1H -NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 7.16-7.74 (m, 6H Ar-H), 8.97 and 9.07 (s, 2H Ar-CH<sub>piridin</sub>). <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) için  $\delta$  ppm: 20.7 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-); 46.0 (-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>morfolin</sub>); 54.1 (-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 55.0 (-NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 56.7 (-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>morfolin</sub>); 67.0 (-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 111.0, 112.4, 122.7, 122.8, 125.0, 132.4, 132.7, 136.0 ve 138.1 (Ar-C); 150.6 ve 151.7 (Ar-C<sub>piridin</sub>); 159.7 (2-C<sub>karben</sub>).

### 3.1.4. Dibromo[1-(2-morfolinoetil)-3-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol-2-iliden]-3-kloropiridin palladyum(II), 1d'nin sentezi:

Kompleks **1d**; **1a** için kullanılan prosedürün aynıysa kullanılarak hazırlandı. Fakat kompleks **1d**, 1-metil-3-(2-morfolinoetil)benzimidazolium bromür yerine, 1-(2-morfolinoetil)-3-(2,3,5,6-tetrametil benzil)benzimidazolium bromür (184 mg, 0.4 mmol) kullanılarak hazırlandı. Verim: % 59 (159 mg). e.n.: 227-229 °C;  $\nu_{(CN)}$ : 1411 cm<sup>-1</sup>. C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>Br<sub>2</sub>C<sub>14</sub>N<sub>4</sub>OPd için hesaplanan analiz sonucu: C: 45.99; H: 4.66; N: 7.40. Bulunan: C: 46.01; H: 4.64; N: 7.43. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) için  $\delta$  ppm: 2.15-2.17-2.19 ve 2.20 (s, 12H -C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>); 2.62 (t, 4H (-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-) J: 4.0 Hz); 3.16 (t, 2H -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>morfolin</sub>, J: 6.0 Hz); 3.63 (t, 4H -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-, J: 4.0 Hz); 4.95 (t, 2H -NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>morfolin</sub>, J: 8.0Hz); 6.17 (s, 1H -C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>); 6.42-7.74 (m, 6H Ar-H), 8.82 ve 8.88 (s, d 2H Ar-CH<sub>piridin</sub> J: 8.0 Hz). <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) için  $\delta$  ppm: 15.5 ve 19.6 (-C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>); 49.5 (-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>morfolin</sub>); 52.4 (-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>); 53.0 (-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 56.5 (-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sub>morfolin</sub>); 66.0 (-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-); 109.4, 110.4, 121.9, 122.2, 123.8, 126.9, 127.1, 127.9, 129.5, 131.5, 131.6, 133.3, 133.8, 134.1 and 137.1 (Ar-C); 148.1 ve 149.2 (Ar-C<sub>piridin</sub>); 162.1 (2-C<sub>karben</sub>).

### 3.2. Suzuki-Miyaura Çapraz-Eşleşme Reaksiyonu için Genel Yöntem:

Literatürde tarif edildiği gibi, aril klorür (1 mmol), aril boronik asit (1.5 mmol), Pd-PEPPSI kompleksi **1a-d** (0.01 mmol) ve Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 mmol), H<sub>2</sub>O/ EtOH (2/1) (3 mL) içinde havaya açık şekilde Schlenk

tüpüne eklendi [20]. Tepkime karışımı 80 °C'de 2 saat karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Organik faz, etilasetat / n-pentan (1/5) karışımı ile eksakte edildi. Ekstrakte edilen karışıma MgSO<sub>4</sub> eklenerek, karışım kurutulup süzüldü. Elde edilen süzüntü, saf ürünü elde etmek üzere etilasetat / n-pentan (1/5) karışımı kullanılarak 1 cm'lik silika jel kolon (60-120 por) ile saflaştırıldı. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Bileşiklerin saflığı gaz kromatografisi (GC) ile kontrol edildi. Dönüşümler, aril klorürlerin ürünlere dönüşümü dikkate alınarak hesaplandı.

## 4. Tartışma ve Sonuç

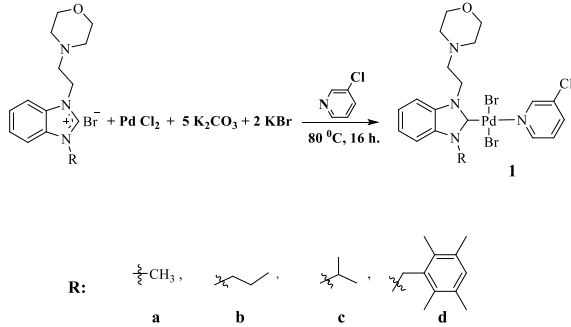
### 4.1. Pd-PEPPSI komplekslerinin sentezi, 1a-d

2-morfolinoetil sübstitüye edilmiş Pd-PEPPSI kompleksleri **1a-d**; 2-morfolinoetil içeren NHC öncülleri (0.8 mmol), paladyum klorür (0.8 mmol), potasyum bromür (1.6 mmol), potasyum karbonat (4 mmol) ve 3-kloropiridin (4 mL) kullanılarak literatürde kullanılan yöntem ile sentezlendi [25, 26]. Reaksiyon karışımı, 80 °C'de 16 saat karıştırıldı. Pd-PEPPSI kompleksleri **1a-d** %58 ile %68 arasında verimle, açık sarı renkte bir katı halinde elde edildi. Bu çalışmada tanımlanan sentez Şekil 1'de gösterilmiştir. Hava ve neme kararlı Pd-PEPPSI kompleksleri **1a-d**, dimetilformamid ve dimetil-sülfoksit gibi polar çözücüler içinde iyi çözünürken, kloroform ve diklorometan gibi halojenli çözücüler içinde daha az çözündü. 2-morfolinoetil sübstitüveli Pd-PEPPSI komplekslerinin **1a-d** yapıları <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve FT-IR spektroskopik yöntemler ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Bu spektrumlar önerilen formül ile tutarlıdır. Pd-PEPPSI komplekslerinin **1a-d** sentezlendikleri NHC öncüllerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumlarında düşük alanda 10.00 ve 11.00 ppm arasında gözlenen tuz pikleri, Pd-PEPPSI komplekslerinin **1a-d** <sup>1</sup>H NMR spektrumlarında gözlenmedi. Ayrıca, Pd-PEPPSI komplekslerinin **1a-d** <sup>1</sup>H NMR spektrumunda, 3-kloropiridine ait 8.00 ve 9.00 ppm arasında gözlenen karakteristik dublet piki, bu bölgede gözlemlendi. Pd-PEPPSI komplekslerinin **1a-d** <sup>13</sup>C NMR spektrumlarındaki Pd-C<sub>karben</sub> rezonanslarının, sırasıyla  $\delta$  161.3, 160.6, 159.7 ve 162.1 ppm'e kaydığı gözlemlendi. Pd-PEPPSI komplekslerinin **1a-d** <sup>13</sup>C NMR spektrumlarındaki C<sub>piridin</sub> rezonans pikleri sırasıyla 150.4-151.2, 150.6-151.7, 150.6-151.7 ve 148.1-149.2 ppm'e kaydığı gözlemlendi. Pd-PEPPSI komplekslerinin **1a-d** FT-IR verileri sırasıyla  $\nu_{(CN)}$ : 1413, 1412, 1415 ve 1411 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi. Bu verilerin tümü literatür ile uyumludur [19-21]. Elementel analiz sonuçları değerlendirildi. Hesaplanan değerlerin bulunan değerlere çok yakın olduğu gözlemlendi.

### 4.2. Çeşitli arilboronik asit türevleri ile suzuki-miyaura çapraz-eşleşme reaksiyonu

Sentezlenmiş Pd-PEPPSI komplekslerinin **1a-d** katalitik aktiviteleri, Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme

reaksiyonunda test edildi. Bu reaksiyon, biarillerin sentezinde kullanılan en önemli tepkimelerinden biridir. Ayrıca, bu tepkime diğer çapraz-eşleşme tepkimelerinden (Sonogashira, Stille, Kumuda, Negishi, Mizoroki-Heck, Himaya bağlanması gibi) daha yaygın kullanılır. Bu katalitik çalışmada, özellikle güvenli, çevre dostu, toksik olmayan ve ekonomik özelliğinden dolayı çözücü olarak su ve etil alkol karışımı kullanıldı [27, 28].



**Şekil 1.** 2-morfolinoetil sübsitüveli Pd-PEPPSI komplekslerinin **1a-d** sentezi

Genel olarak Pd-PEPPSI kompleksi **1d** (hacimli sübsitüentler içeren) yüksek katalitik aktivite gösterirken Pd-PEPPSI kompleksleri **1a-c** (basit sübsitüentler içeren) daha az katalitik aktivite gösterdiler. (Tablo 1-2). Kompleksler üzerindeki sübsitüentlerin elektronik özelliklerinin ve sterik hacimlerinin katalitik aktivite üzerinde kısmen etkili olduğu gözlemlendi. Genellikle, Pd-PEPPSI komplekslerinin **1a-d** çok az yüklenmesi (%1 mmol) ile hem elektronca zengin hem de elektronca fakir aril klorürlerin, her iki aril boronik asit türevi (fenilboronik asit ve 4-*tert*-bütilfenilboronik asit) ile çapraz-eşleşmesi sonucu arzu edilen ürünler oldukça yüksek dönüşümde elde edildi (Tablo 1-2).

Bu çalışmada, substrat olarak 4-kloroasetofenon (-asetat gibi elektron çeken grup içeren) ile 4-kloroanisol (-metoksi gibi elektron verici grup içeren) karşılaştırıldı. 4-kloroasetofenonun kullanıldığı katalitik deneylerdeki dönüşümlerin, 4-kloroanisolun kullanıldığı katalitik deneylerdeki dönüşümlerden daha yüksek olduğu görüldü (Tablo 1-2). Benzer bir etki, fenilboronik asit ile 4-*tert*-bütilfenilboronik asit arasında da görüldü. 4-*tert*-bütilfenil boronik asidin (*tert*-bütil gibi elektron verici grup içeren) kullanıldığı katalitik deneylerde dönüşümlerin kısmen daha az olduğu gözlemlendi (Tablo 1-2).

Reaksiyon şartları; 4-aril klorür (1 mmol), fenilboronik asit (1.5 mmol), Pd-PEPPSI kompleksi **1a-d** (0.01mmol) ve Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 mmol), H<sub>2</sub>O / EtOH (2:1) (3 mL) havaya açık şekilde Schlenk tüpüne eklendi. 80 °C'de 2 saat karıştırıldı.

Bu çalışmada, çevre dostu çözücü sistemi olarak su ve etil alkol karışımı kullanıldı. Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme reaksiyonu için su / etilalkol (2/1) çözücü sistemi içinde, aril klorürler (4-kloroasetofenon / 4-

kloroanisol) ve boronik asit türevleri (fenilboronik asit / 4-*tert*-bütilfenil boronik asit) kullanıldı. Fenil boronik asidin kullanıldığı katalitik deneylerde, ürün dönüşümleri % 81 ile % 98 arasında, 4-*tert*-bütilfenil boronik asidin kullanıldığı katalitik deneylerde ise ürün dönüşümleri % 74 ile % 95 arasında gözlemlendi (Tablo 1-2).

**Tablo 1.** 2-morfolinoetil sübsitüveli Pd-PEPPSI komplekslerinin **1a-d** katalizörlüğünde fenil boronik asit ve aril klorürlerin Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme reaksiyonlarındaki dönüşümleri.

Deney	R-	Ürün	Kat.	Dönüşüm (%)
<b>1</b>			<b>1a</b>	91
<b>2</b>	-COCH <sub>3</sub>		<b>1b</b>	89
<b>3</b>		<b>2</b>	<b>1c</b>	95
<b>4</b>			<b>1d</b>	<b>98</b>
<b>5</b>			<b>1a</b>	84
<b>6</b>	-OCH <sub>3</sub>		<b>1b</b>	81
<b>7</b>		<b>3</b>	<b>1c</b>	89
<b>8</b>			<b>1d</b>	<b>92</b>

**Tablo 2.** 2-morfolinoetil sübsitüveli Pd-PEPPSI komplekslerinin **1a-d** katalizörlüğünde, 4-*tert*-bütilfenil boronik asit ve aril klorürlerin Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme reaksiyonlarındaki dönüşümleri.

Deney	R-	Ürün	Kat.	Dönüşüm (%)
<b>1</b>			<b>1a</b>	88
<b>2</b>	-COCH <sub>3</sub>		<b>1b</b>	91
<b>3</b>		<b>4</b>	<b>1c</b>	90
<b>4</b>			<b>1d</b>	<b>95</b>
<b>5</b>			<b>1a</b>	74
<b>6</b>	-COCH <sub>3</sub>		<b>1b</b>	80
<b>7</b>		<b>5</b>	<b>1c</b>	78
<b>8</b>			<b>1d</b>	<b>90</b>

İlk olarak, Pd-PEPPSI komplekslerinin **1a-d** katalizörlüğünde, fenil boronik asidin 4-kloroasetofenon ve 4-kloroanisol ile çapraz-eşleşme reaksiyonları incelendi. Arzu edilen **2** ve **3** nolu ürünler için dönüşümler sırasıyla % 89-98 ve % 81-92 arasında elde edildi (Tablo 1). Pd-PEPPSI kompleksi **1d**'nin katalizörlüğünde 4-kloroasetofenon ile fenil boronik asidin çapraz-eşleşme ürünü **2**, diğer Pd-PEPPSI komplekslerinin (**1a-c**) katalizör olarak kullanılmasından daha iyi bir dönüşümle (% 98) elde edildi (Tablo 1). Pd-PEPPSI kompleksi **1d**'nin katalizörlüğünde 4-kloroanisol ile fenil boronik asidin çapraz-eşleşme ürünü **3**, diğer Pd-PEPPSI komplekslerinin (**1a-c**) katalizör olarak kullanılmasından daha iyi bir dönüşümle (% 92) elde edildi (Tablo 1). Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme reaksiyonunda, 4-kloroasetofenon ile fenil boronik asit kullanıldığında, eşleşme ürünü **2**'nin dönüşümlerinin eşleşme ürünü **3**'ün dönüşümlerinden daha iyi olduğu gözlemlendi (Tablo 1). 4-kloroanisol ile fenil

boronik asidin çapraz-eşleşme reaksiyonundan daha az dönüşümde ürün **3** elde edildi (Tablo 1).

İkinci olarak, 4-*tert*-butil fenil boronik asidin, 4-kloroasetofenon ve 4-kloroanisol ile Pd-PEPPSI komplekslerinin **1a-d** katalizörlüğünde, Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme reaksiyonu incelendi. Arzu edilen **4** ve **5** ürünlerinin oluşumu incelendiğinde, dönüşümler sırasıyla % 88-95 ve % 74-90 arasında gözlemlendi (Tablo 2). Pd-PEPPSI kompleksi **1d**'nin katalizörlüğünde 4-kloroasetofenon ile 4-*tert*-butil fenil boronik asidin çapraz-eşleşme ürünü **4**'ün oluşumu, diğer Pd-PEPPSI komplekslerinin (**1a-c**) katalizör olarak kullanılmasından daha iyi bir dönüşümle (% 95) elde edildi (Tablo 2). Pd-PEPPSI kompleksi **1d**'nin katalizörlüğünde 4-kloroanisol ile 4-*tert*-butil fenil boronik asidin çapraz-eşleşme ürünü **5**'in oluşumu, diğer Pd-PEPPSI komplekslerinin (**1a-c**) katalizör olarak kullanılmasından daha iyi bir dönüşümle (% 90) elde edildi (Tablo 2). Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme reaksiyonunda 4-*tert*-butil fenil boronik asit ile aril klorürler kullanıldığında, ürün **4**'ün dönüşümünün, ürün **5**'in dönüşümünden daha iyi olduğu gözlemlendi (Tablo 2). Bu çalışmada, 4-kloroanisol ile 4-*tert*-butil fenil boronik asidin çapraz-eşleşme ürünü **5**'in, diğer tüm ürünlerin (**2-4**) dönüşümlerinden daha düşük olduğu gözlemlendi (Tablo 1-2).

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, son zamanlarda çalışma grubumuz tarafından yayınlanan benzer bir çalışma ile karşılaştırıldığında katalizörlerin aktif oldukları gözlemlendi [19]. Başka bir çalışmada PEG zincirlerine bağlanan Pd(II)NHC komplekslerinin su / etilalkol çözücü karışımı içerisinde 24 saatteki katalitik aktivitesi ile karşılaştırıldığında yaklaşık katalitik dönüşümlerin elde edildiği görüldü [29]. Ayrıca, benzer bir çalışmada katalizör olarak manyetik nanopartikül destekli Pd(II)NHC kompleksleri, su / etilalkol çözücü ortamında daha kolay çapraz-eşleşme reaksiyonu veren aril bromürlerin biril ürünlerine dönüşümleri 1 saat süre ile denenmiş ve yaklaşık sonuçlar elde edilmiştir [30]. Literatürde sentezlenen Pd-PEPPSI komplekslerinin Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşmeleri, su / izopropil alkol çözücü karışımında daha kolay eşleşme reaksiyonu veren aril bromürlerle gerçekleştirilmiş ve bu çalışma ile benzer dönüşümler elde edilmiştir [20, 31]. Bununla birlikte, Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme reaksiyonu için çözücü olarak sadece suyun kullanıldığı çalışma da bulunmaktadır [32]. Ancak çözücü olarak sadece suyun kullanıldığı çalışmada, daha yüksek sıcaklıkta ve daha uzun sürede düşük verimler elde edilmiştir. Bu çalışmada, çevre dostu su / etil alkol çözücü karışımı kullanılarak, daha ılıman koşullarda (2 saat süre ve 80 °C sıcaklık) aril klorürlerin birillere yüksek dönüşümleri gerçekleştirildi. Bu nedenle, oldukça aktif katalizörler olan 2-morfolinoetil sübstitüeyeli Pd-PEPPSI kompleksleri **1a-d** sentezlendi. Sentezlenen komplekslerin su / etilalkol çözücü sisteminde, Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme reaksi-

yonundaki katalitik aktiviteleri incelendi. Sentezlenen komplekslerin Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme reaksiyonunda aktif aktif katalizörler olduğu tespit edildi.

## 5. Sonuç

Sonuç olarak, Pd-PEPPSI kompleksleri **1a-d**; 2-morfolinoetil sübstitüeyeli NHC öncülleri, paladyum klorür ve 3-kloropiridin'den sentezlendi. Bu komplekslerin yapıları, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, FTIR spektroskopisi ve elementel analiz teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme reaksiyonlarında, 2-morfolinoetil sübstitüeyeli Pd-PEPPSI komplekslerinin **1a-d** katalitik aktiviteleri incelendi. Bütün komplekslerin Suzuki-Miyaura çapraz-eşleşme reaksiyonlarında oldukça aktif oldukları görüldü. Ayrıca katalitik çalışmalarda yeşil kimya açısından önemli olan çevre dostu çözücü sistemi su / etilalkol (H<sub>2</sub>O/EtOH 2:1) karışımı kullanıldı.

## Teşekkür

Yazar, <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR ve FTIR spektroskopisi verilerinin teminine katkı sunan İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi bünyesinde kurulan Kataliz Araştırma ve Uygulama Merkezi (İNÜ-KATAUM) Müdürlüğü'ne teşekkür eder. Elementel analizi ve GC (Gaz kromatografisi) analizi sonuçları için İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'ne (İBTAM) teşekkür eder.

## Kaynakça

- [1] Bertogg, A., Campanaovo, F., Togni, A., 2005. N-Ferrocenyl-Substituted Planar-Chiral N-Heterocyclic Carbenes and Their PdII Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005(2), 347-356.
- [2] Valente, C., Belowich, M.E., Hadei, N., Organ, M.G., 2010. Pd-PEPPSI Complexes and the Negishi Reaction. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010(23), 4343-4354.
- [3] 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.
- [4] Cinderella, A.P., Vulovic, B., Watson, D.A., 2017. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Silyl Electrophiles with Alkylzinc Halides: A Silyl-Negishi Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 139(23), 7741-7744.
- [5] Cordovilla, C., Bartolomé, C., Martínez-Ilarduya, J.M., Espinet P., 2015. The Stille Reaction, 38 Years Later. *ACS Catalysis*, 5(5), 3040-3053.
- [6] Aktaş, A. Barut Celepci, D., Gök, Y., Aygün, M. 2018. 2-Hydroxyethyl-Substituted (NHC)Pd(II) PPh<sub>3</sub> Complexes: Synthesis, Characterization,

- Crystal Structure and Its Application on Sonogashira Cross-Coupling Reactions in Aqueous Media. *ChemistrySelect* (3),10932–10937
- [7] Osíńska, M., Gniewek, A., Trzeciak, A.M., 2016. Suzuki–Miyaura, Hiyama coupling catalyzed by PEPPSI-type complexes with non-bulky NHC ligand. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (418-419) C.S., Bhattacharyya, A., Hwang, W.S., Lin, I.J.B., 2009. Coinage Metal-N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Chemical Reviews*, 109(8), 3561-3598.
- [8] 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 Letters* 147(9), 2340–2351.
- [9] Gök, Y., Aktas, 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.
- [10] Chen, W.-X., Zhang, C.-Y., Lu, J.-M., 2013. Highly efficient amination in neat water of benzyl chlorides with dialkylformamides catalysed by N-heterocyclic carbene-palladium(II)-1-methylimi. *Journal of Chemical Research*, 37(10), 611-614.
- [11] Poyatos, M., Mata, J.A., Peris, E., 2009. Complexes with Poly(N-heterocyclic carbene) Ligands: Structural Features and Catalytic Applications. *Chemical Reviews*, 109(8), 3677-3707.
- [12] Díez-González, S., Marion, N., Nolan, S.P., 2009. N-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis. *Chemical Reviews*, 109(8), 3612–3676.
- [13] Zhu, L., Ye, Y., Shao L., 2012. Well-defined NHC–Pd(II)–Im (NHC=N-heterocyclic carbene; Im=1-methylimidazole) complex catalyzed C–N coupling of primary amines with aryl chlorides. *Tetrahedron*, 68(10), 2414–2420.
- [14] Inomata, H., Toh, A., Mitsui, T., Fukuzawa, S., 2013. N-heterocyclic carbene copper(I) complex-catalyzed direct C–H thiolation of benzothiazoles. *Tetrahedron Letters*, 54(35), 4729–4731.
- [15] Fortman, G.C., Nolan, S.P., 2011. N-Heterocyclic carbene (NHC) ligands and palladium in homogeneous cross-coupling catalysis: a perfect union. *Chemical Society Reviews*, 40(10), 5151–5169.
- [16] Zhou, Z.-Z., Liu, F.-S., Shen, D.-S., Tan, C., Luo, L.-Y., 2011. Efficient palladium-catalyzed Suzuki cross-coupling reaction with  $\beta$ -ketoamine ligands. *Inorganic Chemistry Communications*, 14(5), 659–662.
- [17] Polshettiwar, V., Decottignies, A., Len, C., Fihri, A., 2010. Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions in Aqueous Media: Green and Sustainable Syntheses of Biaryls. *ChemSusChem* 3(5), 502–522.
- [18] Benhamou, L., Besnar, C., Kündig, E.P., 2014. Chiral PEPPSI Complexes: Synthesis, Characterization, and Application in Asymmetric Suzuki–Miyaura Coupling Reactions. *Organometallics*, 33(1), 260–266.
- [19] Aktaş, A., Barut Celepci, D., Gök, Y., Aygün, M., 2018. 2-Hydroxyethyl-Substituted Pd-PEPPSI Complexes: Synthesis, Characterization and the Catalytic Activity in the Suzuki-Miyaura Reaction for Aryl Chlorides in Aqueous Media. *ChemistrySelect* (3), 9974–9980.
- [20] Touj, N., Gürbüz, N., Hamdi, N., Yaşar, S., Özdemir, İ., 2018. Palladium PEPPSI complexes: Synthesis and catalytic activity on the Suzuki-Miyaura coupling reactions for aryl bromides at room temperature in aqueous media. *Inorganica Chimica Acta*, (478), 187–194.
- [21] He, X.-X., Li, Y., Ma, B.-B., Ke, Z., Liu, F.-S., 2016. Sterically Encumbered Tetraarylimidazolium Carbene Pd-PEPPSI Complexes: Highly Efficient Direct Arylation of Imidazoles with Aryl Bromides under Aerobic Conditions. *Organometallics*, 35(16), 2655–2663.
- [22] Özdemir, İ., Gök, Y., Gürbüz, N., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B., 2004. Palladium-catalyzed Suzuki reaction using 1,3-dialkylbenzimidazol-2-ylidene ligands in aqueous media. *Heteroat. Chem.*, 15(6), 419-423.
- [23] Çekirdek, S., Yaşar, S., Özdemir, İ., 2014. Palladium(II)-N-heterocyclic carbene complexes: synthesis, characterization and catalytic application. *Appl. Organomet. Chem.*, 28(6), 423-431.
- [24] Aktaş, A., Keleştemur, Ü., Gök, Y., Balcıoğlu, S., Ateş, B., Aygün, M., 2018. Morpholinoethyl-substituted N-heterocyclic carbene (NHC) precursors and their silver(I)NHC complexes: synthesis, crystal structure and in vitro anticancer properties. *J. Iran. Chem. Soc.* 15, 131–139.
- [25] Barbu, L., Popa, M.M., Shova, S., Ferbinteanu, M., Draghici, C., Dumitrascu, F., 2017. New Pd-NHC PEPPSI complexes from benzimidazolium salts with a phenacyl group attached to N3. *Inorganica Chimica Acta*, (463), 97–101.
- [26] Seva, L., Hwang, W.S., Sabiah, S., 2016. Palladium biphenyl N-heterocyclic carbene complexes: Synthesis, structure and their catalytic efficiency in water mediated Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (418-419), 125-131.

- [27] Turkmen, H., Pelit, L., Cetinkaya, B., 2011. Water-soluble cis-[(NHC)PdBr<sub>2</sub>(TPPTS)] catalysts and their applications in Suzuki-Miyaura coupling of aryl chlorides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 348(1-2), 88-93.
- [28] Shaughnessy, K.H., 2009. Hydrophilic Ligands and Their Application in Aqueous-Phase Metal-Catalyzed Reactions. *Chemistry Reviews*. 109(2), 643-710.
- [29] Schroeter, F., Soellner, J., Strassner, T., 2018. Cyclometalated Palladium NHC Complexes Bearing PEG Chains for Suzuki-Miyaura Cross-Coupling in Water. *Organometallics* 37(22), 4267-4275.
- [30] Vishal, K., Fahlman, B.D., Sasidhar, B.S., Patil, S.A., Patil, S.A., 2017. Magnetic Nanoparticle-Supported N-Heterocyclic Carbene-Palladium(II): A Convenient, Efficient and Recyclable Catalyst for Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions. *Catal Lett* 147(4), 900-918.
- [31] Şahin, N., 2019. PEPPSI-type 2-methyl-2-propenyl-functionalized N-heterocyclic carbene-palladium complexes: Synthesis, structural characterization and catalytic activity on Suzuki-Miyaura reaction. *Journal of Molecular Structure* 1177, 193-198.
- [32] Shi, J.-C., Yu, H., Jiang, D., Yu, M., Huang, Y., Nong, L., Zhang, Q., Jin, Z., 2014. N-Heterocyclic Carbene Conjugated with Poly(ethylene glycol) for Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling in Aqueous Solvents. *Catal Lett* 144(1), 158-164.

## A Comparison of Different Ridge Parameters under Both Multicollinearity and Heteroscedasticity

Volkan SEVİNÇ\*<sup>1</sup>, Atila GÖKTAŞ<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik Bölümü, 48000, Muğla, Turkey

(Alınış / Received: 16.11.2018, Kabul / Accepted: 08.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Keywords

Multicollinearity,  
Ridge parameter,  
Heteroscedasticity,  
Ridge regression,  
Weighted ridge regression

**Abstract:** One of the major problems in fitting an appropriate linear regression model is multicollinearity which occurs when regressors are highly correlated. To overcome this problem, ridge regression estimator which is an alternative method to the ordinary least squares (OLS) estimator, has been used. Heteroscedasticity, which violates the assumption of constant variances, is another major problem in regression estimation. To solve this violation problem, weighted least squares estimation is used to fit a more robust linear regression equation. However, when there is both multicollinearity and heteroscedasticity problem, weighted ridge regression estimation should be employed. Ridge regression depends on the ridge parameter which does not have an explicit form of calculation. There are various ridge parameters proposed in the literature. A simulation study was conducted to compare the performances of these ridge parameters for both multicollinear and heteroscedastic data. The following factors were varied: the number of regressors, sample sizes and degrees of multicollinearity. The performances of the parameters were compared using mean square error. The study also shows that when the data are both heteroscedastic and multicollinear, the estimation performances of the ridge parameters differs from the case for only multicollinear data.

## Çoklu Doğrusallık ve Değişen Varyans Altında Farklı Ridge Parametrelerinin Bir Karşılaştırması

### Anahtar Kelimeler

Çoklu doğrusallık,  
Ridge parametresi,  
Değişen varyans,  
Ridge regresyon,  
Ağırlıklı ridge regresyon

**Özet:** Uygun bir doğrusal regresyon modeli tahmin edilmesi sırasında karşılaşılan ana problemlerden biri bağımsız değişkenler yüksek korelasyona sahip olduğu zaman ortaya çıkan çoklu doğrusallıktır. Bu sorunun giderilmesi için sıradan en küçük karelere bir alternatif yöntem olarak tanıtılan ridge regresyon tahmincisi kullanılmaktadır. Sabit varyanslar varsayımını bozan değişen varyans durumu, regresyon tahmininde diğer ana sorunlardan biridir. Daha sağlam bir doğrusal regresyon eşitliği tahmin edebilmek için bu bozulma sorununa çözüm olarak ağırlıklı en küçük kareler tahmini kullanılır. Ancak, hem çoklu doğrusallık hem de değişen varyans sorunu mevcut olduğunda, ağırlıklı ridge regresyon tahminine başvurulmalıdır. Ridge regresyon, kesin bir hesaplama formülü bulunmayan ridge parametresine bağlıdır. Literatürde önerilen bir çok ridge parametresi bulunmaktadır. Hem çoklu doğrusallık hem de değişen varyans içeren veri için bu ridge parametrelerinin performanslarını analiz etmeye yönelik bir simülasyon çalışması düzenlenmiştir. Farklı örnek hacimleri, farklı bağımsız değişken sayıları ve farklı çoklu doğrusallık dereceleri kullanılmıştır. Ridge parametrelerinin performansları ortalama hata kareleri değerleri göz önüne alınarak karşılaştırılmıştır. Çalışma aynı zamanda, verinin hem çoklu doğrusallık hem de değişen varyansa sahip olduğu durumda, ridge parametrelerinin performanslarının, verinin sadece çoklu doğrusallığa sahip olduğu durumdakinden farklı olduğunu göstermiştir.

\* Corresponding author: vsevinc@mu.edu.tr



**1. Introduction**

One of the assumptions of the classical linear regression model is nonexistence of heteroscedasticity. Heteroscedasticity is the situation that occurs when the error terms vary. When this assumption is violated, then the Gauss-Markov theorem does not apply. In this case, ordinary least squares (OLS) estimator is not the best linear unbiased estimator (BLUE) having the minimum variance among the other unbiased estimators.

The linear regression model is given as

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\alpha + \mathbf{e}, \tag{1}$$

where  $\mathbf{y}$  is a  $n \times 1$  vector of observations  $\alpha$  is a  $p \times 1$  vector of unknown regression coefficients,  $\mathbf{X}$  is a  $n \times p$  known design matrix of rank  $p$  and  $\mathbf{e}$  is a  $n \times 1$  vector random variable having multivariate normal distribution with mean vector  $\mathbf{0}$  and variance-covariance matrix  $\sigma^2 \mathbf{I}_n$  where  $\mathbf{I}_n$  is an identity matrix of order  $n$ .

OLS estimator minimizes the residual sum of squares (RSS) in a linear regression model. The calculation of the RSS is given as follows.

$$RSS(\alpha) = \sum_{i=1}^n (y_i - \alpha x_i)^2, \tag{2}$$

The weighted least square estimator is the alternative method to OLS when the error is heteroscedastic. In the weighted least squares estimation, the weighted sum of squares given below is minimized.

$$WSS(\alpha, w) = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - \alpha x_i)^2, \tag{3}$$

where,

$$w_i = 1/\sigma_i^2$$

so that, the maximum likelihood estimation is recovered. Another violation of assumptions in a classical linear regression model is the problem of collinearity. Multicollinearity exists when the regressors are related to each other. There are some techniques proposed to overcome this problem such as ridge regression. Ridge regression is a biased estimation technique which was introduced by Hoerl and Kennard [1]. For the linear regression model given in Equation (1), The usual least squares estimate (LSE) or the maximum likelihood estimate (MLE) of  $\alpha$  is given by

$$\hat{\alpha} = \mathbf{C}^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{y}, \tag{4}$$

This estimate depends on the characteristics of the matrix  $\mathbf{C} = \mathbf{X}'\mathbf{X}$ . If there are dependencies among the columns of the matrix  $\mathbf{C}$ , this is a problem called multicollinearity. Then, the least square estimators do not give correct estimates. Hoerl and Kennard [1]

suggested a method called ridge regression to solve that problem. They use a modified  $\mathbf{C}$  and take  $\mathbf{C}(k) = \mathbf{C} + k\mathbf{I}_p, k \geq 0$ . Then the resulting estimators become

$$\hat{\alpha}(k) = (\mathbf{C} + k\mathbf{I}_p)^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{y}, \tag{5}$$

which are known as ridge regression estimators. The constant  $k > 0$  is called the ridge parameter.

There is not an explicit way of calculating  $k$ , however, in literature there are many different formulas proposed by different researchers for estimating  $k$  such as Hoerl and Kennard [1,2].

$$K_1 = \frac{\hat{\sigma}^2}{\hat{\alpha}_{max}^2}, \tag{6}$$

where  $\hat{\sigma}^2$  is the estimated error variance from ordinary least square (OLS) regression and  $\hat{\alpha}_{max}^2$  is the square of the maximum of unknown regression coefficient estimate.

$$K_2 = \frac{\hat{\sigma}^2}{\max(\hat{\alpha}_i)}, \quad i = 0, 1, 2, \dots, p \tag{7}$$

where  $\hat{\alpha}_i$  is the  $i$ th unknown regression coefficient OLS estimate.

$$K_3 = \frac{\hat{\sigma}^2}{\sum_{i=0}^p \hat{\alpha}_i^2}, \tag{8}$$

where  $\hat{\alpha}$  is the unknown regression coefficient. Hoerl et al. [3]

$$K_4 = \frac{p\hat{\sigma}^2}{\sum_{i=0}^p \hat{\alpha}_i^2}, \tag{9}$$

where  $p$  is the number of regressors. Lawless and Wang [4]

$$K_5 = \frac{p\hat{\sigma}^2}{\sum_{i=0}^p \lambda_i \hat{\alpha}_i^2}, \tag{10}$$

where  $\lambda_i$  is the  $i$ th eigenvalue of the covariance matrix  $\mathbf{C}$  given in (1.4). Schaeffer et al. [5]

$$K_6 = \frac{1}{\hat{\alpha}_{max}^2}, \tag{11}$$

Nomura [6]

$$K_7 = \frac{p\hat{\sigma}^2}{\sum_{i=0}^p \{\hat{\alpha}_i / [1 + (1 + \lambda_i (\hat{\alpha}_i^2 / \hat{\sigma}^2)^{1/2})]\}}, \tag{12}$$

Kibria [7]

$$K_8 = \frac{\hat{\sigma}^2}{(\prod_{i=0}^p \hat{\alpha}_i^2)^{1/p}}, \tag{13}$$

given that,

$$m_i = \sqrt{\frac{\hat{\sigma}^2}{\hat{\alpha}_i^2}}, \tag{14}$$

$$K_9 = \text{median}\{m_i^2\}, \tag{15}$$

$$K_{10} = \frac{1}{p} \sum_{i=0}^p \frac{\hat{\sigma}^2}{\hat{\alpha}_i^2}, \tag{16}$$

Khalaf and Shukur [8]

$$K_{11} = \frac{(\lambda_{max})\hat{\sigma}^2}{((n-p-1)\hat{\sigma}^2 + \lambda_{max}\hat{\alpha}_{max}^2)}, \tag{17}$$

where  $n$  is the number of observations and  $\lambda_{max}$  is the maximum eigenvalue of the matrix  $\mathbf{C}$  given in (1.4).Norliza et al. [9]

$$K_{12} = \frac{\{\hat{\sigma}^2 \lambda_{max} \sum_{i=0}^p (\lambda_i \hat{\alpha}_i^2) + [\sum_{i=0}^p (\lambda_i \hat{\alpha}_i^2)]^2\}}{\lambda_{max} \sum_{i=0}^p (\lambda_i \hat{\alpha}_i^2)}, \tag{18}$$

Alkhamisi and Shukur [10], for

$$K_{13} = \max\left(\frac{\hat{\sigma}^2}{\hat{\alpha}_i^2} + \frac{1}{\lambda_i}\right), i = 0, 1, 2, \dots, p \tag{19}$$

Batah et al. [11]

$$K_{14} = \frac{p\hat{\sigma}^2}{\sum_{i=0}^p \left\{ \hat{\alpha}_i^2 / \left[ (\hat{\alpha}_i^4 \lambda_i^2 / 4\hat{\sigma}^2) + (6\hat{\alpha}_i^4 \lambda_i / \hat{\sigma}^2) \right]^{1/2} - (\hat{\alpha}_i^2 \lambda_i / 2\hat{\sigma}^2) \right\}}, \tag{20}$$

Muniz and Kibria [12] and Kibria et al. [13]

$$K_{15} = \max\left(\frac{1}{m_i}\right), \tag{21}$$

$$K_{16} = \max(m_i), \tag{22}$$

$$K_{17} = \prod_{i=0}^p \left(\frac{1}{m_i}\right)^{1/p}, \tag{23}$$

$$K_{18} = \prod_{i=0}^p (m_i)^{1/p}, \tag{24}$$

$$K_{19} = \text{median}\left(\frac{1}{m_i}\right), \tag{25}$$

$$K_{20} = \text{median}(m_i), \tag{26}$$

given that,

$$q_i = \frac{\lambda_{max}}{(n-p)\hat{\sigma}^2 + \lambda_{max}\hat{\alpha}_i^2}, \tag{27}$$

$$K_{21} = \max\left(\frac{1}{q_i}\right), \tag{28}$$

$$K_{22} = \max(q_i), \tag{29}$$

$$K_{23} = \prod_{i=0}^p \left(\frac{1}{q_i}\right)^{1/p}, \tag{30}$$

$$K_{24} = \prod_{i=0}^p (q_i)^{1/p}, \tag{31}$$

$$K_{25} = \text{median}\left(\frac{1}{q_i}\right), \tag{32}$$

$$K_{26} = \text{median}(q_i), \tag{33}$$

Dorugade [14], given that,

$$K_i(AD) = \frac{2\hat{\sigma}^2}{\lambda_{max}\hat{\alpha}_i^2}, \quad i = 0, 1, 2, \dots, p \tag{34}$$

$$K_{27} = \text{Arithmeticmean}[k_i(AD)], \tag{35}$$

$$K_{28} = \text{Median}[k_i(AD)], \tag{36}$$

$$K_{29} = \text{Geometricmean}[k_i(AD)], \tag{37}$$

$$K_{30} = \text{Harmonicmean}[k_i(AD)], \tag{38}$$

Asar et al. [15]

$$K_{31} = \frac{p^2}{\lambda_{max}^2} \frac{\hat{\sigma}^2}{\sum_{i=0}^p \hat{\alpha}_i^2}, \tag{39}$$

$$K_{32} = \frac{p^3}{\lambda_{max}^3} \frac{\hat{\sigma}^2}{\sum_{i=0}^p \hat{\alpha}_i^2}, \tag{40}$$

$$K_{33} = \frac{p}{\lambda_{max}^{1/3}} \frac{\hat{\sigma}^2}{\sum_{i=0}^p \hat{\alpha}_i^2}, \tag{41}$$

$$K_{34} = \frac{p}{(\sum_{i=0}^p \sqrt{\lambda_i})^{1/3} \sum_{i=0}^p \hat{\alpha}_i^2} \hat{\sigma}^2 \tag{42}$$

$$K_{35} = \frac{2p}{\sqrt{\lambda_{max}} \sum_{i=0}^p \hat{\alpha}_i^2} \hat{\sigma}^2 \tag{43}$$

Göktaş and Sevinç [16],

$$K_{36} = \sqrt{\text{median}(m_i)} \tag{44}$$

$$K_{37} = \frac{\hat{\sigma}^2}{(\text{median}(\hat{\alpha}_i))^2} \tag{45}$$

**2. Literature review**

There is a considerable amount of studies in ridge regression analysis dealing with the estimation of the ridge parameters. Hence, in this section, we only present some recently published studies. Macedo et al. [17] present a new method to estimate the ridge parameter, based on the ridge trace and an analytical method borrowed from maximum entropy. Based on a simulation study, Mansson et al. [18] have found that increasing the correlation between the independent variables has a negative effect on the mean square error (MSE) and prediction sum of square (PRESS) of some considered ridge parameters. Mansson and Shukur [19] have investigated some logistic ridge regression parameters and they have shown that there is at least one ridge regression estimator that has a lower mean square error than the maximum likelihood method for all situations. Salam [20] has introduced an alternative procedure having a smaller mean square error for determining the ridge parameter. Khalaf [21] proposes two ridge regression parameters and demonstrates the performance of the proposed estimators outperforming the OLS and other estimators. Hamed et al. [22] propose a technique related to ridge parameter selection which depends on a mathematical programming model. Mansson et al. [23] introduce a new Ridge Regression Granger Causality (RRGC) test and they compare it to the GC test employing some Monte Carlo simulations. Dorugade [24] introduces some new ridge parameter estimators based on the correlation between the response and regressors and tests their optimality through simulation. Wong and Chiu [25] compare the mean squared errors of 26 different ridge parameter estimators. They also propose a new approach which minimizes the empirical mean squared errors iteratively. Al Somahi et al. [26] propose some new methods for choosing the suitable ridge parameter for logistic regression. Duzan and Shariff [27] investigate the robustness of the ridge regression method. They show that the system stabilizes in a region of k, where k is a positive quantity less than one. The values of k depend on the degree of correlation between the independent variables. They have also shown that k is a linear function of the

correlation between the independent variables. Kibria and Banik [28] make a comparison of 28 different ridge regression estimators and they propose five new ones. They conduct a simulation study to evaluate the performances of them. Alibuhtto [29] has generated simulation data with different levels of correlation coefficient by Monte Carlo techniques. The level of multicollinearity is determined by the correlation matrix, the variance influence factor (VIF) and the condition number. It was found that the ridge parameter k and sample sizes are negatively correlated with a significance level of 5%. Lukman and Ayinde [30] classify the estimators based on the ones of Hoerl and Kennard [1,2] into different forms and various types. They also propose some modifications to improve those estimators. Bhat and Raju [31] present some popular ridge estimators and provide a generalized class of ridge estimators as well as a modified ridge estimator. They evaluate the performance of them through a Monte Carlo simulation technique. Uzuke et al. [32] consider some ridge estimators as well as proposing some new methods as a solution for skewed eigenvalues of the matrix of explanatory variables. They have found that when the sample size increases, the Prediction Sum of Squares (PRESS) value decreases as the correlation coefficient becomes large. Macedo [33] has improved the ridge-GME parameter estimator, which combines ridge regression and generalized maximum entropy to eliminate the subjectivity in the analysis of the ridge trace. Lukman et al. [34] classify the estimators based on Dorugade [14] into different forms. They also provide some new ridge estimators. Giacalone et al. [35] provide various proposed ridge estimators, then introduce  $L_{pmin}$  method, based on  $L_p$ -norm estimation. Their method is an adaptive robust procedure which is used when the residual distribution deviates from normality. They state that their new approach produces more efficient estimates for different levels of multicollinearity.

**3. Simulation process**

At the stage of generating collinear data having heteroscedasticity, The linear regression model considered is as follows

$$Y_i = \alpha_0 + \alpha_1 X_{i1} + \alpha_2 X_{i2} + \dots + \alpha_p X_{ip} + \varepsilon_i, \tag{46}$$

for  $i = 1, \dots, n$

where the coefficients are determined to be identically 1. The regressors, which have a certain degree of multicollinearity within the linear regression model, have been generated by the following equality

$$X_{ij} = u_{ij} \sqrt{1 - \rho_j^2} + \rho_j u_{ip}, \tag{47}$$

for  $i = 1, \dots, n$  and  $j = 1, \dots, p - 1$

where,

$$u_{ij} \sim \text{Normal}(0,1), \tag{48}$$

for  $i = 1, \dots, n$  and  $j = 1, \dots, p$

$$\varepsilon_i \sim \text{Normal}(0, i), \tag{49}$$

for  $i = 1, \dots, n$

where  $\rho_j$ s the degree of multicollinearity which is the assumed correlation between regressors  $i$  and  $j$  and  $u_{ij}$  is the error term having the standard normal distribution. The simulation design is summarized in Table 1.

**Table 1.** Simulation Design

Sample Size (n)	Degree of Multicollinearity ( $\rho$ )	Number of Regressors (P)
20	0.1	3
30	0.3	5
50	0.5	7
80	0.9	
100		
250		
500		

For each type of generation the study has been replicated for 10,000. The comparison has been made according to the following Mean Square Error (MSE) criterion.

$$MSE(\hat{\alpha}_{ridge}) = \frac{1}{p \times 10000} \sum_{i=1}^{10000} \sum_{j=1}^p (1 - \hat{\alpha}_{ij})^2 \tag{50}$$

The MSE values obtained for sample sizes 20, 30, 50, 80, 100, 250, 500 are given in Table 2, Table 3, Table 4, Table 5, Table 6, Table 7, Table 8 respectively. The bold values indicate the highest values in the related categories.

### 3. Results and Discussions

The following are the results of the MSE values

**Table 2.** MSE values in average for sample size 20

Ridge Paramet	P=3				P=5				P=7			
	$\rho=0.1$	$\rho=0.$	$\rho=0.5$	$\rho=0.9$	$\rho=0.1$	$\rho=0.3$	$\rho=0.5$	$\rho=0.$	$\rho=0.$	$\rho=0.$	$\rho=0.5$	$\rho=0$
K <sub>5</sub>	<b>0.270</b>	0.25	0.251	0.205	<b>0.298</b>	0.2741	0.2702	0.17	0.72	0.75	0.8500	1.09
K <sub>7</sub>	0.3270	0.32	0.336	0.413	0.3769	0.3764	0.3885	0.43	0.84	0.89	1.0715	2.38
K <sub>8</sub>	0.3794	0.33	0.286	0.205	0.3999	0.3255	0.2970	0.15	<b>0.51</b>	<b>0.50</b>	<b>0.533</b>	<b>0.8</b>
K <sub>9</sub>	0.3128	0.30	0.316	0.364	0.3569	0.3511	0.3605	0.37	0.82	0.87	1.0372	2.15
K <sub>10</sub>	0.3664	0.32	0.277	0.207	0.3775	0.3078	0.2809	0.16	0.54	0.53	0.5827	1.02
K <sub>12</sub>	0.4516	0.45	0.512	1.976	0.5676	0.5999	0.6464	2.92	0.94	1.00	1.2551	5.43
K <sub>14</sub>	0.4516	0.45	0.512	1.978	0.5676	0.5999	0.6464	2.93	0.94	1.00	1.2551	5.44
K <sub>16</sub>	0.4516	0.45	0.512	1.978	0.5676	0.5999	0.6464	2.93	0.94	1.00	1.2551	5.43
K <sub>19</sub>	0.3789	0.33	0.288	0.304	0.3687	0.3078	0.2891	0.40	0.67	0.69	0.8314	2.92
K <sub>20</sub>	0.2897	<b>0.25</b>	<b>0.226</b>	<b>0.179</b>	0.3113	<b>0.259</b>	<b>0.242</b>	<b>0.16</b>	0.63	0.64	0.7190	1.25
K <sub>21</sub>	0.3785	0.33	0.288	0.307	0.3685	0.3080	0.2895	0.41	0.67	0.69	0.8345	3.03
K <sub>23</sub>	0.3888	0.33	0.302	0.263	0.3638	0.3085	0.2924	0.25	0.70	0.72	0.8405	1.81
K <sub>25</sub>	0.3088	0.29	0.283	0.413	0.3345	0.3146	0.3137	0.50	0.80	0.83	0.9928	3.19
K <sub>32</sub>	0.3289	0.29	0.268	0.403	0.3403	0.3085	0.3058	0.68	0.80	0.84	1.0309	3.96
K <sub>38</sub>	0.3481	0.31	0.318	0.818	0.3787	0.3808	0.4080	1.87	0.87	0.93	1.1847	5.23
K <sub>39</sub>	0.3672	0.33	0.347	1.027	0.4031	0.4163	0.4535	2.29	0.89	0.95	1.2111	5.38

provided in Table 2 to 8: As the degree of collinearity increases for some of the cases, the MSE values of some of the ridge parameters either tend to decrease or increase. However, for a large number of regressors, the MSE values of the ridge parameters increases regardless of the sample size. The ridge parameter  $K_5$  performs well for weak degrees of multicollinearity in most cases. Also, the ridge parameters performing well in the previous study did not succeed well in this study. Instead, if the data set is heteroscedastic, then only  $K_5$ ,  $K_8$ ,  $K_{19}$  and  $K_{20}$  estimators should be considered for use. For moderate or fairly strong degrees of multicollinearity in any sample size, when the number of regressors is less than or equal to 5,  $K_{20}$  estimator usually seems to perform the best. For large number of regressors, in small sample sizes,  $K_8$  appears to be the best ridge parameter while  $K_{19}$  takes the lead for larger sample sizes. On the other hand, in a study given by Göktaş and Sevinç [16] they showed that when the degree of multicollinearity is large as 0.5, then  $K_{12}$  is the best for multicollinear data. When the degree of multicollinearity is low as 0.3 and there are three regressors,  $K_{21}$  seems to be the best estimator for any sample size. However, when the number of regressors increases to 7,  $K_{15}$  seems to be the best for a sample size less than 250. Moreover, for large sample sizes,  $K_{25}$  and  $K_{21}$  produce the best results.

Briefly, this study and the previous study of Göktaş and Sevinç [16] show that when the data are only multicollinear or both multicollinear and heteroscedastic, there is not a specific ridge parameter having the best estimation performance.

We think this study will be helpful for researchers who have to use the weighted ridge regression method with data involving both multicollinearity and heteroscedasticity by guiding them in the selection of the appropriate ridge parameter, taking the number of regressors, sample size and the degree of multicollinearity into consideration.

**Table 3.** MSE values in average for sample size 30

Ridge Paramet	P=3				P=5				P=7			
	$\rho=0.1$	$\rho=0.$	$\rho=0.5$	$\rho=0.9$	$\rho=0.1$	$\rho=0.3$	$\rho=0.5$	$\rho=0.$	$\rho=0.$	$\rho=0.5$	$\rho=0.$	
K <sub>5</sub>	<b>0.248</b>	0.20	0.253	0.232	<b>0.272</b>	0.2685	0.272	0.20	0.66	0.71	0.8362	1.70
K <sub>7</sub>	0.2881	0.22	0.321	0.471	0.3357	0.3469	0.3853	0.53	0.69	0.76	0.9154	2.95
K <sub>8</sub>	0.3779	0.24	0.287	0.202	0.3939	0.3244	0.2648	0.14	<b>0.47</b>	<b>0.49</b>	<b>0.524</b>	<b>0.9</b>
K <sub>9</sub>	0.2789	0.22	0.306	0.420	0.3215	0.3300	0.3619	0.45	0.69	0.76	0.9051	2.77
K <sub>10</sub>	0.3621	0.23	0.278	0.201	0.3682	0.3015	0.2488	0.14	0.50	0.52	0.5626	1.12
K <sub>12</sub>	0.3574	0.26	0.419	1.569	0.4336	0.4605	0.5489	2.30	0.71	0.79	0.9640	4.37
K <sub>14</sub>	0.3574	0.27	0.419	1.569	0.4336	0.4605	0.5489	2.30	0.71	0.79	0.9640	4.37
K <sub>16</sub>	0.3574	0.27	0.419	1.569	0.4336	0.4605	0.5489	2.30	0.71	0.79	0.9640	4.37
K <sub>19</sub>	0.3989	0.25	0.298	0.236	0.3746	0.3091	0.2539	0.25	0.55	0.59	0.6793	2.46
K <sub>20</sub>	0.2638	<b>0.19</b>	<b>0.212</b>	<b>0.164</b>	0.2796	<b>0.238</b>	<b>0.209</b>	<b>0.14</b>	0.57	0.61	0.6957	1.51
K <sub>21</sub>	0.3986	0.25	0.298	0.237	0.3745	0.3091	0.2539	0.25	0.55	0.59	0.6798	2.53
K <sub>23</sub>	0.3938	0.25	0.303	0.245	0.3454	0.2914	0.2519	0.19	0.58	0.63	0.7106	1.65
K <sub>25</sub>	0.2817	0.22	0.281	0.397	0.3074	0.3017	0.3049	0.42	0.67	0.74	0.868	2.97
K <sub>32</sub>	0.3171	0.22	0.250	0.270	0.2969	0.2618	0.2435	0.41	0.63	0.69	0.8218	3.25
K <sub>38</sub>	0.3228	0.27	0.277	0.627	0.3073	0.3061	0.3599	1.41	0.68	0.76	0.9267	4.24
K <sub>39</sub>	0.3356	0.29	0.302	0.83	0.3234	0.3346	0.4113	1.80	0.69	0.77	0.9427	4.33

**Table 4.** MSE values in average for sample size 50

Ridge	P=3				P=5				P=7			
	$\rho=0.1$	$\rho=0.3$	$\rho=0.5$	$\rho=0.9$	$\rho=0.1$	$\rho=0.3$	$\rho=0.5$	$\rho=0.9$	$\rho=0.1$	$\rho=0.3$	$\rho=0.5$	$\rho=0.$
K <sub>5</sub>	<b>0.22</b>	0.227	0.244	0.278	<b>0.245</b>	0.247	0.268	0.266	0.597	0.648	0.77	2.32
K <sub>7</sub>	0.254	0.258	0.291	0.535	0.283	0.295	0.342	0.631	0.608	0.662	0.794	3.09
K <sub>8</sub>	0.391	0.330	0.292	0.202	0.401	0.323	0.266	0.145	<b>0.466</b>	<b>0.480</b>	<b>0.528</b>	<b>1.11</b>
K <sub>9</sub>	0.248	0.252	0.281	0.484	0.276	0.286	0.328	0.557	0.606	0.660	0.791	3.00
K <sub>10</sub>	0.373	0.314	0.278	0.199	0.371	0.298	0.247	0.141	0.483	0.504	0.559	1.24
K <sub>12</sub>	0.290	0.297	0.344	1.285	0.330	0.348	0.423	1.812	0.615	0.670	0.807	3.62
K <sub>14</sub>	0.290	0.297	0.344	1.285	0.330	0.348	0.423	1.813	0.615	0.670	0.807	3.62
K <sub>16</sub>	0.290	0.297	0.344	1.285	0.330	0.348	0.423	1.813	0.615	0.670	0.807	3.62
K <sub>19</sub>	0.464	0.395	0.336	0.209	0.427	0.339	0.269	0.172	0.492	0.517	0.595	2.07
K <sub>20</sub>	0.244	<b>0.208</b>	<b>0.191</b>	<b>0.149</b>	0.251	<b>0.210</b>	<b>0.188</b>	<b>0.133</b>	0.545	0.582	0.671	1.76
K <sub>21</sub>	0.464	0.394	0.336	0.209	0.426	0.339	0.269	0.173	0.492	0.518	0.595	2.12
K <sub>23</sub>	0.430	0.358	0.314	0.243	0.359	0.287	0.243	0.174	0.530	0.563	0.643	1.56
K <sub>25</sub>	0.256	0.252	0.271	0.454	0.274	0.276	0.297	0.445	0.605	0.655	0.779	2.89
K <sub>32</sub>	0.349	0.292	0.254	0.201	0.292	0.239	0.208	0.242	0.559	0.600	0.707	2.73
K <sub>38</sub>	0.325	0.259	0.238	0.481	0.262	0.243	0.278	1.055	0.592	0.648	0.786	3.54
K <sub>39</sub>	0.326	0.263	0.257	0.684	0.268	0.262	0.323	1.408	0.600	0.657	0.797	3.60

**Table 5.** MSE values in average for sample size 80

Ridge	P=3				P=5				P=7			
	$\rho=0.1$	$\rho=0.3$	$\rho=0.5$	$\rho=0.9$	$\rho=0.1$	$\rho=0.3$	$\rho=0.5$	$\rho=0.9$	$\rho=0.1$	$\rho=0.3$	$\rho=0.5$	$\rho=0.$
K <sub>5</sub>	<b>0.212</b>	0.207	0.235	0.322	<b>0.224</b>	0.231	0.264	0.321	0.561	0.605	0.737	2.68
K <sub>7</sub>	0.228	0.227	0.266	0.569	0.248	0.262	0.315	0.681	0.565	0.610	0.746	3.13
K <sub>8</sub>	0.410	0.348	0.304	0.212	0.412	0.339	0.277	0.148	<b>0.463</b>	<b>0.480</b>	<b>0.544</b>	<b>1.26</b>
K <sub>9</sub>	0.224	0.223	0.259	0.526	0.244	0.256	0.306	0.619	0.564	0.609	0.745	3.08
K <sub>10</sub>	0.390	0.330	0.290	0.208	0.378	0.310	0.253	0.141	0.478	0.498	0.570	1.38
K <sub>12</sub>	0.249	0.249	0.297	1.082	0.274	0.290	0.359	1.481	0.568	0.613	0.752	3.36
K <sub>14</sub>	0.249	0.249	0.297	1.082	0.274	0.290	0.359	1.481	0.568	0.613	0.752	3.36
K <sub>16</sub>	0.249	0.249	0.297	1.082	0.274	0.290	0.359	1.481	0.568	0.613	0.752	3.36
K <sub>19</sub>	0.538	0.466	0.399	0.226	0.490	0.403	0.313	0.148	0.464	0.485	0.566	1.96
K <sub>20</sub>	0.230	<b>0.194</b>	<b>0.180</b>	<b>0.138</b>	0.229	<b>0.196</b>	<b>0.175</b>	<b>0.120</b>	0.527	0.561	0.667	1.99
K <sub>21</sub>	0.538	0.466	0.399	0.226	0.490	0.403	0.312	0.149	0.464	0.485	0.566	2.00
K <sub>23</sub>	0.474	0.397	0.344	0.267	0.384	0.312	0.256	0.172	0.503	0.533	0.622	1.56
K <sub>25</sub>	0.232	0.227	0.259	0.520	0.248	0.255	0.292	0.506	0.564	0.609	0.742	2.99
K <sub>32</sub>	0.403	0.338	0.289	0.184	0.317	0.258	0.210	0.162	0.522	0.556	0.665	2.56
K <sub>38</sub>	0.339	0.255	0.216	0.360	0.242	0.212	0.234	0.815	0.551	0.598	0.737	3.30
K <sub>39</sub>	0.324	0.244	0.224	0.548	0.236	0.224	0.274	1.148	0.557	0.605	0.745	3.35

**Table 6.** MSE values in average for sample size 100

Ridge Paramet	P=3				P=5				P=7			
	$\rho=0.1$	$\rho=0.3$	$\rho=0.5$	$\rho=0.9$	$\rho=0.1$	$\rho=0.$	$\rho=0.5$	$\rho=0.9$	$\rho=0.1$	$\rho=0.3$	$\rho=0.5$	$\rho=0.$
K <sub>5</sub>	<b>0.204</b>	0.205	0.224	0.345	<b>0.215</b>	0.226	0.251	0.354	0.546	0.581	0.722	2.77
K <sub>7</sub>	0.218	0.221	0.249	0.579	0.235	0.251	0.291	0.711	0.549	0.585	0.729	3.10
K <sub>8</sub>	0.417	0.358	0.312	0.220	0.422	0.343	0.282	0.150	0.461	0.474	<b>0.553</b>	<b>1.34</b>
K <sub>9</sub>	0.215	0.218	0.244	0.542	0.231	0.246	0.284	0.649	0.548	0.584	0.728	3.07
K <sub>10</sub>	0.396	0.338	0.296	0.217	0.388	0.313	0.258	0.142	0.473	0.490	0.575	1.46
K <sub>12</sub>	0.235	0.239	0.274	1.010	0.255	0.274	0.325	1.392	0.550	0.587	0.732	3.26
K <sub>14</sub>	0.235	0.239	0.274	1.010	0.255	0.274	0.325	1.392	0.550	0.587	0.732	3.26
K <sub>16</sub>	0.235	0.239	0.274	1.010	0.255	0.274	0.325	1.392	0.550	0.587	0.732	3.26
K <sub>19</sub>	0.573	0.503	0.432	0.244	0.532	0.433	0.343	0.150	<b>0.451</b>	<b>0.466</b>	0.554	1.92
K <sub>20</sub>	0.223	<b>0.189</b>	<b>0.172</b>	<b>0.136</b>	0.223	<b>0.18</b>	<b>0.169</b>	<b>0.118</b>	0.518	0.546	0.665	2.08
K <sub>21</sub>	0.573	0.503	0.432	0.244	0.532	0.433	0.343	0.150	0.452	0.466	0.554	1.95
K <sub>23</sub>	0.497	0.421	0.364	0.284	0.408	0.324	0.267	0.172	0.492	0.515	0.616	1.58
K <sub>25</sub>	0.223	0.223	0.246	0.546	0.236	0.248	0.277	0.559	0.548	0.584	0.726	3.01
K <sub>32</sub>	0.433	0.368	0.312	0.190	0.344	0.273	0.220	0.146	0.507	0.534	0.650	2.49
K <sub>38</sub>	0.350	0.259	0.209	0.327	0.243	0.206	0.213	0.749	0.535	0.573	0.719	3.21
K <sub>39</sub>	0.328	0.240	0.212	0.512	0.230	0.214	0.250	1.078	0.541	0.579	0.727	3.25

**Table 7.** MSE values in average for sample size 250

Ridge	P=3				P=5				P=7			
	$\rho=0.1$	$\rho=0.3$	$\rho=0.5$	$\rho=0.9$	$\rho=0.1$	$\rho=0.3$	$\rho=0.5$	$\rho=0.9$	$\rho=0.1$	$\rho=0.3$	$\rho=0.5$	$\rho=0.$
K <sub>5</sub>	<b>0.171</b>	0.177	0.198	0.418	<b>0.185</b>	0.194	0.228	0.457	0.519	0.566	0.686	2.96
K <sub>7</sub>	0.177	0.184	0.209	0.587	0.193	0.205	0.246	0.739	0.519	0.567	0.688	3.04
K <sub>8</sub>	0.478	0.410	0.367	0.254	0.487	0.399	0.320	0.175	0.466	0.498	0.578	<b>1.66</b>
K <sub>9</sub>	0.176	0.182	0.206	0.563	0.191	0.203	0.243	0.699	0.519	0.567	0.687	3.03
K <sub>10</sub>	0.456	0.385	0.347	0.246	0.447	0.363	0.288	0.163	0.475	0.509	0.594	1.76
K <sub>12</sub>	0.183	0.191	0.218	0.800	0.200	0.214	0.260	1.075	0.520	0.567	0.688	3.08
K <sub>14</sub>	0.183	0.191	0.218	0.800	0.200	0.214	0.260	1.075	0.520	0.567	0.688	3.08
K <sub>16</sub>	0.183	0.191	0.218	0.800	0.200	0.214	0.260	1.075	0.520	0.567	0.688	3.08
K <sub>19</sub>	0.734	0.671	0.605	0.370	0.698	0.606	0.494	0.208	<b>0.430</b>	<b>0.456</b>	<b>0.531</b>	1.83
K <sub>20</sub>	0.210	<b>0.175</b>	<b>0.162</b>	<b>0.122</b>	0.213	<b>0.175</b>	<b>0.150</b>	<b>0.103</b>	0.505	0.549	0.658	2.43
K <sub>21</sub>	0.734	0.671	0.604	0.370	0.698	0.606	0.494	0.207	0.430	0.456	0.531	1.86
K <sub>23</sub>	0.627	0.540	0.484	0.372	0.533	0.434	0.343	0.230	0.476	0.512	0.601	1.65
K <sub>25</sub>	0.180	0.186	0.210	0.618	0.195	0.207	0.245	0.692	0.519	0.567	0.687	3.03
K <sub>32</sub>	0.602	0.529	0.467	0.273	0.501	0.406	0.311	0.135	0.482	0.520	0.617	2.37
K <sub>38</sub>	0.438	0.299	0.213	0.208	0.291	0.201	0.166	0.485	0.509	0.557	0.680	3.04
K <sub>39</sub>	0.376	0.240	0.182	0.358	0.239	0.181	0.194	0.803	0.513	0.563	0.685	3.07

**Table 8.** MSE values in average for sample size 500

Ridge	P=3				P=5				P=7			
	$\rho=0.1$	$\rho=0.3$	$\rho=0.5$	$\rho=0.9$	$\rho=0.1$	$\rho=0.3$	$\rho=0.5$	$\rho=0.9$	$\rho=0.1$	$\rho=0.$	$\rho=0.5$	$\rho=0.$
K <sub>5</sub>	<b>0.154</b>	<b>0.157</b>	0.181	0.453	<b>0.161</b>	0.172	0.206	0.524	0.508	0.548	0.675	2.92
K <sub>7</sub>	0.157	0.161	0.187	0.574	0.166	0.177	0.216	0.745	0.508	0.549	0.676	2.95
K <sub>8</sub>	0.530	0.467	0.412	0.300	0.535	0.446	0.366	0.204	0.471	0.501	0.597	1.86
K <sub>9</sub>	0.156	0.160	0.186	0.559	0.165	0.176	0.214	0.716	0.508	0.549	0.676	2.95
K <sub>10</sub>	0.508	0.442	0.390	0.293	0.494	0.407	0.332	0.188	0.477	0.509	0.609	1.95
K <sub>12</sub>	0.161	0.165	0.192	0.700	0.169	0.182	0.223	0.952	0.508	0.549	0.676	2.96
K <sub>14</sub>	0.161	0.165	0.192	0.700	0.169	0.182	0.223	0.952	0.508	0.549	0.676	2.96
K <sub>16</sub>	0.161	0.165	0.192	0.700	0.169	0.182	0.223	0.952	0.508	0.549	0.676	2.96
K <sub>19</sub>	0.828	0.781	0.722	0.498	0.803	0.728	0.629	0.303	<b>0.423</b>	<b>0.44</b>	<b>0.523</b>	<b>1.76</b>
K <sub>20</sub>	0.206	0.173	<b>0.155</b>	<b>0.119</b>	0.203	<b>0.166</b>	<b>0.145</b>	<b>0.095</b>	0.500	0.538	0.658	2.56
K <sub>21</sub>	0.828	0.781	0.722	0.498	0.803	0.728	0.629	0.302	0.423	0.444	0.523	1.79
K <sub>23</sub>	0.722	0.648	0.580	0.474	0.635	0.536	0.442	0.301	0.471	0.502	0.598	1.68
K <sub>25</sub>	0.159	0.163	0.189	0.614	0.168	0.179	0.217	0.751	0.508	0.549	0.676	2.95
K <sub>32</sub>	0.723	0.664	0.598	0.389	0.632	0.538	0.435	0.186	0.472	0.504	0.607	2.28
K <sub>38</sub>	0.522	0.366	0.238	0.163	0.353	0.222	0.153	0.355	0.499	0.541	0.670	2.94
K <sub>39</sub>	0.431	0.267	0.174	0.282	0.263	0.169	0.163	0.675	0.503	0.546	0.674	2.96



## References

- [1] Hoerl, A. E., Kennard, R. 1970a. Ridge Regression: Biased Estimation for Nonorthogonal Problems. *Technometrics*, 12(1)(1970a), 55-67.
- [2] Hoerl, A.E. and Kennard, R. 1970b. Ridge Regression: Applications to Nonorthogonal Problems. *Technometrics* 12(1)(1970b), 69-82.
- [3] Hoerl, A. E., Kennard, R. and Baldwin, K. 1975. Ridge Regression: Some Simulations. *Communications in Statistics. - Simulation and Computation*, 4(2)(1975), 105-123.
- [4] Lawless, J., Wang, P. A. 1976. Simulation Study of Ridge and Other Regression Estimators. *Communications in Statistics - Theory and Methods*, 5(4)(1976), 307-323.
- [5] Schaeffer, R.L., Roi, L.D., Wolfe, R. A. 1894. A Ridge Logistic Estimator. *Communications in Statistics - Theory and Methods*, 13(1)(1984), 99-113.
- [6] Nomura, M. 1988. On The Almost Unbiased Ridge Regression Estimator. *Communications in Statistics - Simulation and Computation*, 17(3)(1988), 729-743.
- [7] Kibria, B. M. G. 2003. Performance of Some New Ridge Regression Estimators. *Communications in Statistics - Simulation and Computation*, 32(2)(2003), 419-435.
- [8] Khalaf, G., Shukur, G 2005. Choosing Ridge Parameter for Regression Problems. *Communications in Statistics - Theory and Methods*, 34(5)(2005), 1177-1182.
- [9] Norliza, A., Maizah, H. A., Ahmad, R. A. 2006. A Comparative Study On Some Methods for Handling Multicollinearity Problems. *Mathematika*, 22(2)(2006), 109-119.
- [10] Alkhamisi, M. A., Shukur, G. 2007. A Monte Carlo Study of Recent Ridge Parameters. *Communications in Statistics - Simulation and Computation*, 36(3)(2007), 1177-1182.
- [11] Batah, F. S., Ramnathan, T., Gore, S. D. 2008. The Efficiency of Modified Jackknife and Ridge Type Regression Estimators: A Comparison. 24(2)(2008), 111-122.
- [12] Muniz, G., Kibria, B. M. G. 2009. On Some Ridge Regression Estimators: An Empirical Comparisons. *Communications in Statistics - Simulation and Computation* 38(3)(2009), 621-630.
- [13] Kibria, B. M. G., Månsson, K., Shukur, G. 2011. Performance of Some Logistic Ridge Regression Estimators. *Comput Econ.*, 40.4 (2011), 401-414.
- [14] Dorugade, A. V. 2014. On Comparison of Some Ridge Parameters in Ridge Regression. *Sri Lankan Journal of Applied Statistics*, 15(1)(2014), 31-46.
- [15] Asar, Y., Karaibrahimoğlu, A., Genç, A. 2014. Modified Ridge Regression Parameters: A Comparative Monte Carlo Study. *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics*, 43(5)(2014), 827-841.
- [16] Göktaş, A., Sevinç, V. 2016. Two New Ridge Parameters and A Guide for Selecting an Appropriate Ridge Parameter in Linear Regression. *Gazi University Journal of Science*, 29(1)(2016), 201-211.
- [17] Macedo, P., Scotto, M., Silva, E. 2010. On the Choice of the Ridge Parameter: A Maximum Entropy Approach. *Communications in Statistics - Simulation and Computation*, 39(8)(2010), 1628-1638.
- [18] Månsson, K., Shukur, G., Kibria, B. M. G. 2010. A Simulation Study of Some Ridge Regression Estimators under Different Distributional Assumptions. *Communications in Statistics - Simulation and Computation*, 39(8)(2010), 1639-1670.
- [19] Månsson, K., Shukur, G. 2011. On Ridge Parameters in Logistic Regression. *Communications in Statistics - Theory and Methods*, 40(18)(2011), 3366-3381.
- [20] Salam, M. E. F. A. E. 2015. Alternative Ridge Robust Regression Estimator for Dealing with Collinear Influential Data Points. *International Journal of Contemporary Mathematical Sciences*, 10(2015), 119-130.
- [21] Khalaf, G. 2012. A Proposed Ridge Parameter to Improve the Least Square Estimator. *Journal of Modern Applied Statistical Methods*, 11(2)(2012), 443-449.
- [22] Hamed, R., Hefnawy, A. E., Farag, A. 2013. Selection of the Ridge Parameter Using Mathematical Programming. *Communications in Statistics - Simulation and Computation*, 42(6)(2013), 1409-1432.
- [23] Månsson, K., Shukur, G., Sjölander, P. 2013. A New Ridge Regression Causality Test in the Presence of Multicollinearity. *Communications in Statistics - Theory and Methods*, 43(2)(2013), 235-248.
- [24] Dorugade, A. 2015. Correlation Based Ridge Parameters in Ridge Regression with Heteroscedastic Errors and Outliers. *Journal of Statistical Theory and Applications*, 14(4)(2015), 413-424.
- [25] Wong, K. Y., Chiu, S. N. 2015. An Iterative Approach to Minimize the Mean Squared Error in Ridge Regression. *Computational Statistics*, 30(2)(2015), 625-639.

- [26] Somahi, A. A., Mousa, S., Turk, L. I. 2015. Some New Proposed Ridge Parameters for the Logistic Regression Model. *International Journal of Research in Applied, Natural and Social Sciences*, 3(1)(2015), 67-82.
- [27] Duzan, H., Shariff, N. S. 2016. Solution to the Multicollinearity Problem by Adding some Constant to the Diagonal. *Journal of Modern Applied Statistical Methods*, 15(1)(2016), 752-773.
- [28] Kibria, B. M. G., Banik, S. 2016. Some Ridge Regression Estimators and Their Performances. *Journal of Modern Applied Statistical Methods*, 15(1)(2016), 206-238.
- [29] Alibuhtto, M. C. 2016. Relationship Between Ridge Regression Estimator and sample Size When Multicollinearity Present Among Regressors. *World Scientific News*, 59(2016), 12-23.
- [30] Lukman, A. F., Ayinde, K. 2016. Some Improved Classification-Based Ridge Parameter of Hoerl and Kennard Estimation Techniques. *İstatistik: Journal of the Turkish Statistical Association*, 9(3)(2016), 93-106.
- [31] Bhat, S., Raju, V. 2016. A Class of Generalized Ridge Estimators. *Communications in Statistics - Simulation and Computation*, 46(7)(2016), 5105-5112.
- [32] Uzuke, C.A., Mbegbu, J.I., Nwosu C. R. 2017. Performance of Kibria, Khalaf, and Shurkurs Methods When the Eigenvalues are Skewed. *Communications in Statistics - Simulation and Computation*, 46(3)(2017), 2071-2102.
- [33] Macedo, P. 2017. Ridge Regression and Generalized Maximum Entropy: An Improved Version of the Ridge-GME Parameter Estimator. *Communications in Statistics - Simulation and Computation*, 46(5)(2017), 3527-3539.
- [34] Lukman, A. F., Ayinde, K., Ajiboye, A. S. 2017. Monte Carlo Study of Some Classification-Based Ridge Parameter Estimators. *Journal of Modern Applied Statistical Methods*, 16(1)(2017), 428-451.
- [35] Giacalone, M., Panarello, D., Mattera, R. 2017. Multicollinearity in Regression: An Efficiency Comparison Between Lp-Norm and Least Squares Estimators. *Quality & Quantity*, 52(4)(2017), 1831-1859.

## Kayaçlarda Doku Katsayısı ile Kesilebilirlik Özellikleri Arasındaki Bağlılıkların İncelenmesi

Dilara HİÇYILMAZ GÜZEL\*<sup>1</sup>, Kamil YILMAZ<sup>2</sup>

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

(Alınış / Received: 05.12.2018, Kabul / Accepted: 12.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Doku katsayısı,  
Spesifik enerji,  
Mineraloji

**Özet:** Kayaçların kesilebilirlik özelliklerini etkileyen en önemli faktör kayaçların dayanımlarıdır. Kayaç dayanımı ise kayacın doku özellikleri ve kayaç oluşturan mineral tanelerinin kayaç içinde bulunma durumuna bağlıdır. Verimi yüksek kesimler yapabilmek adına kesilecek kayaçların mineralojik içeriğinin bilinmesi gerekmektedir. Bu sebeple, doku ve mineral tanelerinin geometrik şekillerinin bir bütün olarak ele alındığı doku katsayısı parametresi (TC) ile birim hacim başına harcanan enerji miktarı olarak tanımlanan spesifik enerji (SE) arasındaki ilişki araştırılmıştır. Çalışmalarda Afyon ve Isparta bölgelerinden alınan 7 farklı türde toplamda 41 adet numune kullanılmıştır. Numuneler ilgili standartlara bağlı olarak fiziksel ve mekanik deneylere tabi tutulmuştur. Her numunenin mineralojik ve petrografik özellikleri mikroskop altında incelenmiştir. Görüntü analiz programı kullanılarak bilgisayar ortamında mikroskop görüntüleri üzerinden partikül analizi yapılmıştır. Çalışma sonucunda spesifik enerji ile doku katsayısı arasında anlamlı bir ilişki elde edilmiştir. Böylece kayaçların doku özelliklerinin sayısallaştırılması için doku katsayısının kullanılabilmesi gözlenmiştir. Buna ek olarak, mineral tanelerin geometrik şekilleri, büyüklükleri, idiomorf veya hipidiyomorf mineraller, kayadaki minerallerin varlığı ve mineraller arasındaki artan sınır ilişkilerinin kayaç mukavemetini ve özgül enerji kullanımını etkilediği gösterilmiştir.

## Investigation of the Relationship Between the Texture Coefficient with Rock Cuttability Features

### Keywords

Texture coefficient,  
Specific energy,  
Mineralogy

**Abstract:** The most important factor affecting the cuttability properties of rocks is the strength of the rocks. Rock strength depends on the rock characteristics and the presence of rock-forming mineral grains. The mineralogical content of the rocks need to be known in order to make high yields cuttings. For this reason, the relationship between the tissue coefficient parameter, where the geometric shapes of the textures and mineral grains were considered as a whole, and the specific energy defined as the amount of energy spent per unit volume was investigated. A total of 41 samples were collected from seven different species from Afyon and Isparta. The samples were subjected to physical and mechanical experiments depending on the relevant standards. Mineralogical and petrographical properties of each sample were examined under a microscope. Particle analysis was performed by using microscope images in computer environment using image analysis program. As a result of the study, a significant relationship was found between specific energy and tissue coefficient. Thus, it was observed that the coefficient of tissue coefficient can be used for digitizing the textural properties of the rocks. In addition, geometric shapes of mineral grains, size, idiomorph or hypidiomorph minerals, the presence of minerals in the rock and increased boundary relationships between minerals have been shown to affect rock strength and specific energy use.

\*İlgili yazar dlr.hcylmz@gmail.com

## 1. Giriş

Maden sektörünün vazgeçilmez unsuru dairesel testereler ile verimli kesimler yapabilmek için kesilecek kayacın dayanımını belirleyen kesilebilirlik önemli bir unsurdur. Verimli kesim; kayacın istenilen boyutlarda mümkün olduğunca az enerji, kısa süre ve kırık-çatlak gibi olumsuz etmenlerin olmamasıyla elde edilir.

Kayaçlarda doku ise kayacı oluşturan kayaç yapıcı mineral taneleri, mikrolitler, varsa damarlar ve tanelerin birbirine bağlanmasını sağlayan matriks malzemesinden oluşur. Mineral tanelerinin birbiriyle olan ilişkileri, aralarındaki mesafe, bu mesafe arasını dolduran matriks, kayacın bileşimindeki mineral yüzdeleri vb. özellikler kayacın dayanımını belirlemektedir. Dayanımın yükselmesi mermercilikte doğaltaşlar üzerinde ebatlama yapabilmek için kullanılan makinalar ile kesim yapılırken kesimin verimsiz olmasına, kesim işleminde kullanılacak olan makinaların zorlanmasına, fazla güç kullanmasına veya bozulmasına neden olur. Bu da kullanılacak kayaçların istenmeyen şekilde kırılması, çatlaması gibi üretimin verimini düşüren ve zaman kaybına sebep olan büyük bir nedendir. Bu nedenle dayanım kayaçların dayanımları kesimi etkileyen en önemli unsurlardan biridir. Bu sebeple kayacın dokusal özelliklerinin belirlenmesi ile kayaca ait kesilebilirlik özellikleri arasındaki ilişkinin tanımlanması önemlidir.

Kayaç tane özellikleri ile kesilebilirlik ilişkisini incelemek adına Şengün [1] dairesel testereler kullanarak birçok kayaç kesimi gerçekleştirmiş ve bunların özgül enerjilerini hesaplamıştır. Ayrıca dairesel testerelerle kesme işleminde kayaca bağlı faktörlerde sert mineral tane boyutu, sertlik, dayanım gibi malzeme özellikleri ile numunelerin kesilebilirlik özelliklerini araştırmıştır. Kayaçların sert mineral tane boyutu büyüdükçe, sertlik ve dayanım değerleri arttıkça kesilebilirliklerinin azaldığını vurgulamıştır.

Şengün ve diğerleri [2] bazı doğal taşların kesilebilirliklerini incelemek amacıyla almış oldukları örneklerden ilgili deney standartlarına göre numuneler hazırlayarak kayaçların fiziksel ve mekanik özellikleri ile kesilebilirlik özelliklerini belirlemiştir. Kesim parametrelerini sabit tutarak ölçülen verileri kullanarak her kayaç türü için spesifik enerji hesaplamıştır. Çalışma sonucunda numunelerin fiziksel özelliklerinden gözeneklilik derecesi ve sertliğinin, mekanik özelliklerden ise kayaç basınç dayanımının kayaçların kesilebilirlikleri üzerinde etkisinin olduğunu vurgulamıştır.

Öztürk [3] kayaçların dayanımlarının malzeme özelliklerine bağlı olduğunu ve mineral kompozisyonlarından etkilendiğini buna bağlı olarak da malzemelerin dayanımlarının, kayacı oluşturan minerallere, bu minerallerin bulunduğu dokuya ve

dokunun kompozisyonuna bağlı olarak değiştiğini vurgulamıştır. Bu nedenle agrega numuneleri üzerinde fiziksel ve mekanik deneyleri yaparak doku katsayısı ile ilişkilerini araştırmıştır. Doku katsayısı ile fiziksel-mekanik özellikler arasında bir ilişkinin var olduğunu ve doku katsayısının kullanılabilir bir parametre olduğu sonucuna ulaşmıştır.

Kesilebilirlik özelliklerinin araştırılması yanı sıra kayacı ve kayacı oluşturan minerallerin özelliklerini tanımlamaya ihtiyaç duyulmaktadır.

Farklı kayaç türlerinde kullanılacak enerji değerlerini sayısal olarak belirlemek adına Howarth ve Rowlands [4] tarafından doku katsayısı parametresini belirlemiştir. Kayaçlara ait minerallerin geometrik özellikleri ve buldukları kayaca ait dokusal tüm özelliklerinin bir arada incelenerek kayaç dayanımlarının sayısallaştırılmasını sağlayan bu parametre ile kesim esnasında dairesel testerelerin kullanmış olduğu birim hacim için harcanan enerji miktarı olan spesifik enerji arasındaki ilişki araştırılmıştır.

Öztürk ve diğerleri [5] kayaçların doku katsayıları ile fiziko-mekanik özellikleri arasındaki ilişkileri incelemiştir. Kayaçlara ait doku katsayısı değerinin artmasıyla kayaç dayanımının yükseldiğini yani kaya sağlamlığını olumlu yönde etkileyen parametrelerin artışının doku katsayısı değerinin artışına sebep olduğunu ifade etmiştir.

Kumtaşı örnekleri üzerinde mineralojik-petrografik analizler, kaya ve kazı mekaniği deneyleri yapan Tiryaki ve diğerleri [6] doku katsayısı ve paketlenme yoğunluğunun, spesifik enerji ile istatistiksel açıdan bir ilişkisinin varlığını vurgulamışlardır.

Günaydın [7] andezit, traki andezit, trakit ve kumtaşı numunelerini kullanarak doku katsayıları tespit etmiştir. Ayrıca bu numunelerin fiziksel ve mekanik özelliklerini inceleyerek doku katsayısı ile ilişkilerinin olup olmadığını araştırmıştır. Doku katsayısının fiziko-mekanik özellikleri etkilediğini ifade etmiştir.

Bu çalışmada doku katsayısı parametresi ile dairesel testerelerin kesim esnasında kullandıkları özgül kesme enerjisi (spesifik enerji) arasındaki ilişkiler araştırılmıştır. Çalışmada amaç kayaçların mineral içerikleri ve dokusal özelliklerinin kesilebilirliklerine ve buna bağlı olarak dairesel testerelerle yapılan kesimlerde verime etkisinin araştırılmasıdır Afyon ve Isparta illerine ait formasyonlar da baskın olarak bulunan 7 farklı kayaç türüne ait toplam 41 numune kullanılarak kayaçların spesifik enerjilerinin olumlu ya da olumsuz olarak etki edebilecek fiziksel ve mekanik özellikleri ile dokusal özellikleri deneylerle tespit edilerek ilişkileri araştırılmıştır. Buna bağlı olarak çıkan sonuçlar doğrultusunda kayaçların kesim parametrelerinden olan spesifik enerji üzerinde doku katsayısı değerinin etkileri

gözlemlenmiş olup, ilişkilere dair tüm veri ve analizlere çalışmada yer verilmiştir.

Bunların yanı sıra her numune için görüntü analiz programında ince kesitlere ait görüntüler kullanılarak partikül analizleri yapılmış ve çıkan değerler yardımıyla doku katsayıları belirlenmiştir. Tüm deney sonuçları ve doku katsayısı değerleriyle kayaçların kesilebilirlik özellikleri ile doku katsayıları arasındaki ilişkiler irdelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Çalışma kapsamında Tablo 1’de belirtilen numuneler üzerinde standartlara uygun olarak bazı fiziksel ve mekanik özellikler ile ilgili deneyler yapılmıştır. Ayrıca her numune için ince kesit yapılarak mineralojik ve petrografik tayinler yapılarak mikroskop altındaki görüntüler üzerinden görüntü analiz programı yardımıyla partikül analizleri yapılmıştır.

**Tablo 1.** Kullanılan numuneler ve kodları

Grup Kodu	Kayaç Kodu	Kayaç Adı	Grup Kodu	Kayaç Kodu	Kayaç Adı
IS-1	Is-1A	Trakiandezit	AF-1	AF-2	Lösit
	Is-1B			AF-5	
	Is-1C			AF-10	
	Is-2A			AF-12	
IS-2	Is-2B	Kumtaşı	AF-2	AF-13	Andezitik
	Is-2C			AF-14	Bazalt
	Is-2D			AF-4	
	Is-3A			AF-6	
IS-3	Is-3B	Trakit	AF-3	A-7	
	Is-3C			AF-8	
	Is-3D			AF-9	
	Is-4A			AF-11	Bazaltik
	Is-4B			AF-15	Trakiandezit
	Is-6A			AF-3	
	Is-6B			AF-4	Trakiandezit
	Is-6C			AF-16	
	Is-6D			AF-17	
	IS-4			Is-4C	Bazaltik Trakiandezit
Is-5A					
Is-5B					
IS-5	Is-5C	Fonolit			
	Is-7A				
	Is-7B				
	Is-7C				
	Is-7D				

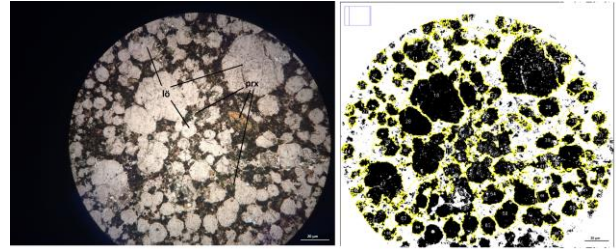
### 2.1. Mineralojik ve petrografik özelliklerin belirlenmesi

Petrografik özellikleri belirlenen numunelere ait ince kesitler polarizan mikroskop yardımıyla incelenerek kayaç adlandırılmaları (Tablo 1) ve mineralojik içerikleri irdelenmiştir (Tablo 2,3).

### 2.2. Numunelerin doku katsayısı değerlerinin belirlenmesi

Kayaçların dayanımlarının kesime etkisini öngörebilmek amacıyla kayaç içerisindeki mineral tanelerinin geometrik özellikleri ve içerisinde bulunduğu kayacın dokusal özelliklerini sayısallaştırılmış şekilde bir arada inceleyebilmek amacıyla doku katsayısı hesabı yapılmıştır. Doku

katsayısı için gereken değerler; mineral tanesine ait geometrik özellikler; tanenin uzunluğu (maksimum feret çapı), tanenin genişliği (minimum feret çapı), tanenin çevresi, tanenin açısı (tane oryantasyonu) ve hesaplama yapmak için seçilen sınır içerisindeki matriks malzemesinin alanıdır. Her bir numuneye ait ince kesitin mikroskop altındaki görüntüsü android telefonla fotoğraflar büyütme yapılmadan (1X) çekildi ve bilgisayar ortamına aktarıldı. Her numuneye ait doku katsayısı değerini bulabilmek adına minerallerin gerekli geometrik parametreleri hesaplandı. Bu değerleri elde edebilmek için ImageJ adlı sürüm 2.1.4.7 görüntü analizi programında tamamen otomatik olarak, ölçekli fotoğraflar üzerinden partikül analizi yapıldı.



**Şekil 1.** Af-12 Lösitit numunesine ait mikroskop ve partikül analizi yapılmış görüntüsü

Analiz sonuçları program tarafından otomatik olarak Excel dosyasına kaydedildi.

$$TC = AW \left[ \left( \frac{N_0}{N_0 + N_1} \times \frac{1}{FF_0} \right) + \left( \frac{N_1}{N_0 + N_1} \times AR_1 \times AF_1 \right) \right] \quad (1)$$

Eşitlik (1) ile hesaplanan doku katsayısına ait parametreler [2] burada;

AW, Tane yığılma ağırlığı,

$N_0$ , Görünüm oranı (AR) 2,0’ dan küçük olan tane sayısı,

$N_1$ , AR değeri 2.0’ dan büyük olan tane sayısı,

$FF_0$ , AR değeri 2.0’ dan küçük olan tanelerin şekil faktörü (FF) değerlerinin aritmetik ortalaması,

$AR_1$ , AR değeri 2.0’ dan büyük olan tanelerin AR değerlerinin aritmetik ortalaması,

$AF_1$ , Açı faktörünü ifade etmektedir.

AR parametresi ile sapmayı gözlemlemek mümkün olmaktadır. AR değeri, tanenin uzunluğunun genişliğine oranı olarak tanımlanmaktadır. AR değerinin 2.0 olduğu durum sınır olarak kabul edilmesiyle (Howarth ve Rowlands, 1987) sapmış ve sapmamış taneler ayırt edilir. FF değeri ise tanenin yuvarlaklıktan ne derece sapmış olduğunu tanımlamaya yarayan bir parametredir. Bu sayede FF değeri kullanılarak, tanenin ne derece pürüzlü olduğu hakkında yorum yapmak mümkün olmaktadır. FF değeri Eşitlik (2) yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$FF = 4 \times \pi \times \frac{Alan}{(Çevre)^2} \quad (2)$$

AF; aç faktörü sapmış tanelerin yatay eksenle yapmış olduğu dar açıdır. Hesabı Eşitlik 3 yardımıyla yapılır.

$$Q_L = \sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i}{\frac{N_1(N_1-1)}{2}} \right) x_i \quad (3)$$

Burada;  $N_1$ , sapmış ( $AR < 2.0$ ) tane sayısı,  $i$ , ağırlık katsayısı ve  $x_i$ , iki açı arasındaki farkın mutlak değerinin dar açı cinsinden değeridir.

Parametrelerin sonucusu olan AW yani yığılma ağırlığı değeri Eşitlik (4) yardımıyla bulunur.

$$AW = \frac{\text{Toplam tane alanı}}{\text{Referans alanı}} \quad (4)$$

Son olarak tüm bu parametreler yardımıyla her bir numuneye ait doku katsayısı Eşitlik (1) ile hesaplanır.

### 2.3. Fiziksel ve mekanik özelliklerin belirlenmesi

Alınan numuneler Süleyman Demirel Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Doğal Taşlar Teknolojisi Laboratuvarının da TSE ve ISRM'ye göre belirlenen fiziksel özelliklerinin elde edilebilmesi için yapılan deneylerle numunelerin birim hacim ağırlığı (TS EN 1936) [8], görünür porozitesi (TS EN 13755)[9], kütlece su emme oranı (TS EN 13755)[9], sismik hız (TS EN 14579)[10], Schmidt sertliği (ISRM 1981)[11] gibi, mekanik özellik olarak ise nokta yükü dayanım indeksi (ISRM 1981)[11] özellikleri belirlenmiştir.

### 2.4. Numunelerin spesifik enerjilerinin belirlenmesi

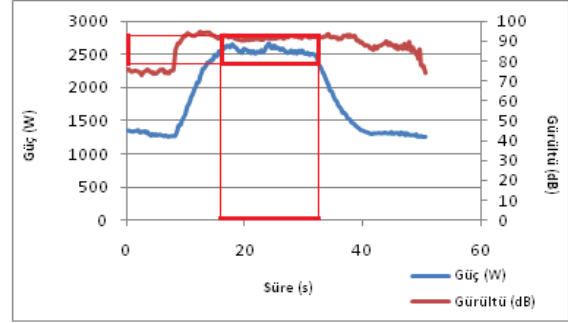
Numuneler yapılan diğer deneylere ait standart deney boyutlardan farklı olarak 5-10-20 cm boyutlarında kullanılmıştır. Dairesel testereyle, bilgisayara bağlı bir düzenek kullanılarak (Şekil 1), ilerleme hızı, çevresel hız, testere çapı, kesme derinliği ve kesim süresi sabit tutularak numunelerin kesimleri esnasında kullanılan güç ve süre değerleri ölçülmüştür.

Her numune üzerinde 3 kez tekrarlanan işlem için güç-süre grafiği hazırlanarak bulunan değerlerin ortalaması hesaplanmıştır.

Burada güç; kayacın kesimi esnasında dairesel testerenin keski ucunun tamamıyla kayaca temas ederek aşındırmaya başladığı andan itibaren makinenin harcamış olduğu güç, süre ise keski ucunun tamamen kayaca temasının başladığı ve bittiği zaman arasındaki süredir (Şekil 2). Dairesel testerenin bağlanmış olduğu bilgisayar üzerinden tüm numunelerin kayaç kesimlerine ait gerilim (V), frekans ve akım (I) değerleri salt metin dosyaları halinde alınmıştır. Daha sonra Microsoft Excel programı formatına dönüştürülen değerler bir deney için anlık olarak kaydedilen akım ve gerilim değerleri çarpılarak kesim esnasında oluşan anlık güç değerleri hesaplanmıştır [4].



Şekil 2. Deneyin yapılmış olduğu düzenek



Şekil 3. Is-2D numunesi 1.kesimi için güç-süre grafiği

Bulunan değerler yardımıyla her numuneye ait spesifik enerji değerleri Eşitlik (5) ve Eşitlik (6) ile hesaplanmıştır.

$$P = V \times I \quad (5)$$

Burada;

P, anlık çekilen güç (watt),

V, anlık gerilim değeri (volt),

I, anlık akım değerini (amper) ifade etmektedir.

$$P_{\text{net}} = P_k - P_b \quad (6)$$

Burada;

Pnet, kesim için harcanan net güç değeri (watt),

Pk, testere tam kesimde iken çekilen güç değeri (watt),

Pb, testere boшта iken çekilen güç değerini (watt) ifade eder.

## 3. Bulgular

### 3.1. Mineralojik ve petrografik bulgular

Tüm mineralojik ve petrografik incelemeler sonucunda Afyon ve Isparta olarak ayrılan kayaçlar adlandırma kodları ve mineralojik özellikleriyle tablolar halinde verilmiştir (Tablo 2,3).

### 3.2. Numunelerin doku katsayısı değerleri

Numunelere ait doku katsayısı değerleri belirlenirken ilgili parametreler hesaplanmıştır. Her numune için ayrı ayrı hesaplanan doku katsayısı hesap tablosu Tablo 4 de, tüm numuneler için hesaplanmış olan parametre değerleri Tablo 5 de verilmiştir.

Tablo 2. Isparta numuneleri mineralojik tablosu

G.NO	N.NO	FENOKRİSTALLER							TALİ MİNERALLER			ÖZELLİKLER			
		prx	fel	mi	plj	amf	san	q	ap	o.m	ru	k.k	MATRİKS	DOKU	KAYAÇ ADI
IS-1	Is-1A	√		√	√	√			√	√			plajoklas+ alkali feldispat+ piroksen	porfirik	Trakiandezit
	Is-1B	√		√	√	√			√	√					
	Is-1C	√		√	√	√			√	√					
IS-2	Is-2A		√	√								Kireçtaşı	karbonat	detritik	Kumtaşı
	Is-2B		√									Kuarsit+ Kumtaşı			
	Is-2C		√		√							Kuarsit+ Kumtaşı			
	Is-2D		√		√					√		Kuarsit+ Kumtaşı			
IS-3	Is-3A	√		√	√		√		√	√			plajoklas+ sanidin mikrolitleri+ cam	porfirik	Trakit
	Is-3B	√		√	√		√		√	√	√				
	Is-3C	√		√	√		√		√	√					
	Is-3D	√		√	√		√		√	√	√				
	Is-4A			√	√		√						plajoklas,mika ve sanidin mikrolitleri		
	Is-4B			√	√		√		√	√					
	Is-6A	√		√	√		√						volkan camı	afanitik porfirik	
	Is-6B	√		√	√		√							afanitik mikrolitik porfirik	
	Is-6C	√		√	√		√							afanitik porfirik	
Is-6D	√		√	√		√									
IS-4	Is-4C	√		√	√		√						plajoklas, mika ve sanidin mikrolitleri	porfirik	Bazaltik Trakiandezit
	Is-5A	√		√			√		√	√			piroksen, sanidin, mika ve volkan camı mikrolitleri	glomera porfirik	
	Is-5B	√		√	√		√		√					porfirik	
	Is-5C	√		√	√		√		√					intersertal	
IS-5	Is-7A	√		√	√		√				√		sanidin mikrolitleri	intergranüler	Fonolit
	Is-7B	√		√	√		√				√				
	Is-7C	√		√	√		√				√				
	Is-7D	√		√	√		√				√				

(prx: Piroksen, fel: Feldispat, mi: Mika, plj: Plajiyoklas, amf: Amfibol, san: Sanidin, q: Kuvars, ap: Apatit, o.m: Opak Mineral, ru: Rutil, k.k: Kayaç Kırıntısı)



**Tablo 3.** Afyon numuneleri mineralojik tablosu

G. NO	N.NO	FENOKRİSTALLER				TALİ MİNERALLER					ÖZELLİKLER		
		prx	mi	plj	lö	ol	ap	nef	san	o.m	MATRIKS	DOKU	KAYAÇ ADI
AF-1	Af-2	✓			✓			✓		✓	opak mineral + piroksen mikrolitleri	porfirik	Lösitit
	Af-5	✓			✓		✓	✓		karbonat + sanidin mikrolitleri			
	Af-10	✓			✓		✓			karbonatlaşma + kloritleşme			
	Af-12	✓			✓		✓						
AF-2	Af-13	✓	✓			✓					piroksen mikrolitleri + volkan camı	hiyalo mikrolitik porfirik	Andezitik Bazalt
	Af-14	✓	✓										
AF-3	Af-4	✓	✓	✓		✓	✓				piroksen+ piroksen, plajiyoklas ve mika mikrolitleri	mikrolitik porfirik	Bazaltik Trakiandezit
	Af-6	✓	✓			✓			✓	✓	piroksen, sanidin ve mika mikrolitleri + volkan camı	hiyalo mikrolitik porfirik	
	Af-7	✓	✓				✓		✓	✓	piroksen ve sanidin mikrolitleri+ volkan camı	hiyalo mikro porfirik	
	Af-8	✓	✓				✓		✓	✓	piroksen ve sanidin mikrolitleri	glomoporfirik	
	Af-9	✓	✓						✓		piroksen ve sanidin mikrolitleri+ vesiküler kalsit	porfirik	
	Af-11	✓	✓						✓		piroksen+ vesiküler kalsit+ piroksen, plajiyoklas ve mika mikrolitleri	hiyalo mikrolitik porfirik	
	Af-15	✓	✓						✓				
AF-4	Af-3	✓	✓	✓						✓	piroksen ve plajiyoklas mikrolitleri+ volkan camı	mikrolitik porfirik	Trakiandezit
	Af-17	✓	✓						✓		piroksen mikrolitleri+ volkan camı		
	Af-16	✓	✓				✓		✓		piroksen, mika ve sanidin mikrolitleri+ volkan camı		

(prx: Piroksen, mi: Mika, plj: Plajiyoklas, lö: Lösit, ol: Olivin, ap: Apatit, nef: Nefelin, san: Sanidin, o.m: Opak Mineral)

**Tablo 4.** Is-1A numunesine ait doku katsayısı parametrelerine ait değerler

Tane No	Alan	Çevre	Max. Feret	Min. Feret	Açı (°)	AR	FF	AW	FF <sub>0</sub>	AR <sub>1</sub>	$\frac{N(N-1)}{2}$	i	1/N	i/N	AF <sub>1</sub>	TC	
1	623	308.58	46.95	16.90	78.25	2.78	0.08	0.79	0.17	2.69	21	8	0.14	1.14	1.09	4.04	
6	1502	578.91	72.14	26.51	54.22	2.72	0.06	0.79	0.17	2.69	21	6	0.14	0.86	1.09	4.04	
9	93342	3077.6	522.18	227.6	1.226	2.29	0.12	0.79	0.17	2.69	21	1	0.14	0.14	1.09	4.04	
12	2561	1003.1	90.64	35.98	89.91	2.52	0.03	0.79	0.17	2.69	21	9	0.14	1.29	1.09	4.04	
14	671	181.87	49.83	17.14	119.6	2.91	0.25	0.79	0.17	2.69	21	3	0.14	0.43	1.09	4.04	
20	4250	677.28	129.08	41.92	173.9	3.08	0.12	0.79	0.17	2.69	21	9	0.14	1.29	1.09	4.04	
41	524	223.52	40.89	16.32	101.9	2.51	0.13	0.79	0.17	2.69	21	2	0.14	0.29	1.09	4.04	
3	1033	316.52	46.10	28.53	44.8	1.62	0.13	0.79	0.17	2.69						3.99	
4	3362	1235.7	80.55	53.15	179.5	1.52	0.03	0.79	0.17	2.69						3.99	
7	1144	211.08	51.24	28.43	66.9	1.80	0.32	0.79	0.17	2.69						3.99	
13	1506	375.14	59.51	32.22	95.56	1.85	0.13	0.79	0.17	2.69						3.99	
16	1699	206.84	54.42	39.75	8.655	1.37	0.50	0.79	0.17	2.69						3.99	
17	2332	449.33	73.93	40.16	68.45	1.84	0.15	0.79	0.17	2.69						3.99	
21	1092	462.26	49.01	28.37	88.57	1.73	0.06	0.79	0.17	2.69						3.99	
24	2644	1004.3	71.90	46.82	37.66	1.54	0.03	0.79	0.17	2.69						3.99	
25	8084	547.45	131.04	78.55	139.8	1.67	0.34	0.79	0.17	2.69						3.99	
27	1527	748.53	51.85	37.50	177	1.38	0.03	0.79	0.17	2.69						3.99	
28	8370	713.56	120.94	88.12	174	1.37	0.21	0.79	0.17	2.69						3.99	
29	630	285.02	35.36	22.69	158.4	1.56	0.10	0.79	0.17	2.69						3.99	
31	679	244.29	37.15	23.27	68.03	1.60	0.14	0.79	0.17	2.69						3.99	
32	548	240.64	31.97	21.82	165	1.47	0.12	0.79	0.17	2.69						3.99	
33	9858	676.16	142.06	88.35	106.7	1.61	0.27	0.79	0.17	2.69						3.99	
36	28560	1013.8	213.17	170.6	125.6	1.25	0.35	0.79	0.17	2.69						3.99	
38	5392	1362.5	92.77	74.00	155	1.25	0.04	0.79	0.17	2.69						3.99	
39	1069	544.68	44.37	30.67	102.5	1.45	0.05	0.79	0.17	2.69						3.99	
T.Alan	183002																
R. Alan	232718																
N <sub>0</sub>	18																
N <sub>1</sub>	7																
																Is-1A TC	4.02

**Tablo 5.** Numunelere ait doku katsayısı parametreleri sonuçları

N.Kodu	AW	No	N1	AF1	FFO	AR1
Is-1A	0.79	18	7	1.09	0.17	2.69
Is-1B	0.88	15	10	0.88	0.17	2.99
Is-1C	0.72	14	11	1.18	0.11	3
Is-2A	0.4	13	12	1.15	0.38	2.34
Is-2B	0.88	21	6	1.1	0.19	2.8
Is-2C	0.73	12	13	1.23	0.36	2.56
Is-2D	0.64	20	5	0.76	0.09	2.92
Is-3A	0.62	15	10	0.8	0.41	2.59
Is-3B	0.92	15	10	0.98	0.12	2.44
Is-3C	0.72	14	11	0.68	0.08	3.18
Is-3D	0.69	19	6	0.97	0.11	2.71
Is-4A	0.62	15	10	0.88	0.07	2.4
Is-4B	0.74	19	6	1.07	0.1	2.76
Is-4C	0.53	15	10	0.66	0.09	2.61
Is-5A	0.45	15	10	1.04	0.13	2.52
Is-5B	0.57	19	6	1.1	0.12	2.21
Is-5C	0.35	11	14	1.07	0.22	2.65
Is-6A	0.98	21	4	0.95	0.22	2.28
Is-6B	0.41	21	4	0.8	0.15	2.22
Is-6C	0.3	13	12	0.83	0.09	2.82
Is-6D	0.53	13	12	0.85	0.2	3.04

Numunelere ait deney sonuçlarının ortalama ve standart sapma değerlerini incelendiğinde en yüksek doku katsayısı AF-4 kodlu trakiandezit kayaçlarının oluşturduğu grupta, en düşük doku katsayısı değerleri ise AF-1 kodlu lösitit kayaçlarının oluşturduğu grupta gözlenmiştir (Tablo 6).

**Tablo 6.** Numunelere ait doku katsayısı değerleri

	ISPARTA				AFYON						
	N.NO	TC	TC ORT.	STD. SP.	N.NO	TC	TC ORT.	STD. SP.			
ISPARTA	Is-1A	4.02	4.34	0.42	Af-2	1.52	2.13	1.27			
	Is-1B	4.18			Af-5	1.9					
	Is-1C	4.81			Af-10	1.12					
	Is-2A	5.18	4.33	1.69	Af-12	3.98	4.48	2.75			
	Is-2B	4.14			Af-13	2.53					
	Is-2C	2.06			Af-14	6.42					
	Is-2D	5.95									
	Is-3A	1.49	4.1	1.87	Af-4	1.17	2.86	1.01			
	Is-3B	5.67			Af-6	3.41					
	Is-3C	5.97			Af-7	2.52					
	Is-3D	5.22			Af-8	4.24					
	Is-4A	5.88			Af-9	2.21					
	Is-4B	5.97			Af-11	3.58					
	Is-6A	4.1	2.92	1.31	Af-15	2.88	5.14	1.63			
	Is-6B	2.47			Af-3	5.98					
Is-6C	2.1	Af-16			6.19						
Is-6D	2.09	Af-17			3.26						
Is-7A	4.53	3.92			2.5	Is-4C			2.38	2.4	0.04
Is-7B	7.19					Is-5A			2.44		
Is-7C	1.82		Is-5B	2.35							
Is-7D	2.12		Is-5C	2.44							

### 3.3. Numunelerin fiziksel ve mekanik özellikleri

En yüksek birim hacim ağırlık (BHA) değeri kumtaşlarından oluşan IS-2 grubunda gözlenmiştir (Tablo 7). En düşük değer ise IS-3 kodlu trakit numunelerine ait grupta gözlenmiştir (Tablo 7).

Sismik Hız (Vp) deneyi en yüksek değer AF-1 kodlu lösititler oluşan grupta, en düşük değer ise IS-3 kodlu trakitlerden oluşan grupta gözlenmiştir (Tablo 8).

N.Kodu	AW	No	N1	AF1	FFO	AR1
Is-7A	0.8	10	15	1.07	0.12	3.6
Is-7B	0.8	14	11	0.93	0.07	2.27
Is-7C	0.6	17	8	1.03	0.34	2.63
Is-7D	0.6	15	10	0.88	0.17	2.99
Af-2	0.5	17	8	1.13	0.32	2.7
Af-3	0.7	18	7	1	0.09	2.49
Af-4	0.4	13	12	0.8	0.34	3.52
Af-5	0.6	20	5	1.16	0.29	2.66
Af-6	0.6	15	10	1.22	0.14	2.96
Af-7	0.5	16	9	0.89	0.17	2.97
Af-8	0.7	10	15	0.91	0.09	2.77
Af-9	0.6	14	11	1.04	0.23	3.43
Af-10	0.3	20	5	0.84	0.24	3.16
Af-11	0.5	14	11	1.04	0.09	2.89
Af-12	0.9	21	4	0.8	0.2	2.35
Af-13	0.4	14	11	0.82	0.1	2.53
Af-14	0.8	12	13	1.05	0.07	2.52
Af-15	0.3	14	11	1.29	0.07	3.05
Af-16	0.7	13	12	1.08	0.07	2.74
Af-17	0.5	18	7	1.06	0.14	2.57

**Tablo 7.** Numunelere ait birim hacim ağırlık değerleri

	ISPARTA				AFYON			
	N.NO	BHA g/cm <sup>3</sup>	BHA ORT.	STD SP.	N.NO	BHA g/cm <sup>3</sup>	BHA ORT.	STD. SP.
ISPARTA	Is-1A	2.32	2.33	0.03	Af-2	2.5	2.52	0.05
	Is-1B	2.3			Af-5	2.47		
	Is-1C	2.36			Af-10	2.57		
	Is-2A	2.62	2.63	0.03	Af-12	2.57	2.61	0.13
	Is-2B	2.66			Af-13	2.7		
	Is-2C	2.6			Af-14	2.52		
	Is-2D	2.66						
	Is-3A	2.47	2.27	0.2	Af-4	2.42	2.48	0.11
	Is-3B	2.49			Af-6	2.49		
	Is-3C	2.39			Af-7	2.58		
	Is-3D	2.37			Af-8	2.38		
	Is-4A	2.36			Af-9	2.59		
	Is-4B	2.32			Af-11	2.6		
	Is-6A	1.96	2.52	0.16	Af-15	2.31	2.57	0.02
	Is-6B	1.96			Af-3	2.55		
	Is-6C	2.34			Af-16	2.57		
	Is-6D	2.05			Af-17	2.58		
Is-7A	2.58							
Is-7B	2.35							
Is-7C	2.45							
Is-7D	2.71							

**Tablo 8.** Numunelere sismik hız değerleri

	ISPARTA				AFYON			
	N.NO	HIZ m/s	Vp Ort. km/s	STD. SP.	N.NO	HIZ m/s	Vp Ort. km/s	STD. SP.
ISPARTA	Is-1A	4803	4742	153.9	Af-2	5542	5542	774.2
	Is-1B	4855			Af-5	4120		
	Is-1C	4567			Af-10	4323		
	Is-2A	4585	4586	705.1	Af-12	5567	4864	1038
	Is-2B	5593			Af-13	5598		
	Is-2C	3924			Af-14	4130		
	Is-2D	5025						
	Is-3A	3234	2604	574.1	Af-4	4173	4331	404.5
	Is-3B	3610			Af-6	4984		
	Is-3C	2375			Af-7	4437		
	Is-3D	1759			Af-8	3954		
	Is-4A	3136			Af-9	4574		
	Is-4B	2176			Af-11	4422		
	Is-6A	2298	3597	439.3	Af-15	3774	4835	575.1
	Is-6B	2135			Af-3	4649		
	Is-6C	2612			Af-16	5480		
	Is-6D	2703			Af-17	4376		
Is-7A	4427							
Is-7B	5792							
Is-7C	4748							
Is-7D	4305							

En yüksek Schmidt çekiç sertliği değeri standart sapmaları farklı ancak Schmidt çekiç sertliği değerleri aynı olan IS-4 kodlu bazaltik trakiandezit grubu ve IS-5 kodlu fonolit grubudur. En düşük değer ise IS-3 kodlu trakit numunelerinin oluşturduğu grupta gözlenmiştir (Tablo 9).

**Tablo 9.** Numunelere ait Schmidt çekiç sertliği değerleri

	ISPARTA			AFYON	AFYON		
	N.NO	SCH. Ort.	STD. SP.		N.NO	SCH. Ort.	STD. SP.
ISPARTA	Is-1A	31.2	2.48	AFYON	Af-2	34	4.8
	Is-1B				Af-5		
	Is-1C				Af-10		
	Is-2A	28.3	1.53		Af-12	33	14
	Is-2B				Af-13		
	Is-2C				Af-14		
	Is-2D	26.3	4.98		Af-4	27	1.3
	Is-3A				Af-6		
	Is-3B				Af-7		
	Is-3C				Af-8		
Is-3D	Af-9						
Is-4A	Af-11						
Is-4B	Af-15						
Is-6A	34.1	2.32	Af-3	30	4.8		
Is-6B			Af-16				
Is-6C			Af-17				
Is-6D	34.1	3.16					
Is-4C							
Is-5A							
Is-5B							
Is-5C							
Is-7A							
Is-7B							
Is-7C							
Is-7D							

Kütlece su emme (KSE) deneyi değerlerine bakıldığında en yüksek değer IS-3 kodlu trakit numunelerinin oluşturduğu grupta gözlenmiştir. Ancak standart sapma değeri yüksek olduğu için kütlece su emme yüzdesi en yüksek IS-1 grubu trakiandezitler olarak belirlenmiştir. En düşük değer ise kumtaşlarından oluşan IS-2 kodlu grupta gözlenmiştir (Tablo 10).

**Tablo 10.** Numunelere ait kütlece su emme değerleri

	ISPARTA				AFYON	AFYON			
	N.NO	ORT.	KSE ORT. %	STD SP.		N.NO	ORT.	KSE ORT. %	STD SP.
ISPARTA	Is-1A	2.82	2.86	0.18	Af-2	0.57	1.74	1.49	
	Is-1B	3.05			Af-5	3.08			
	Is-1C	2.7			Af-10	2.96			
	Is-2A	1.01	0.91	0.28	Af-12	0.33	1.27	1.14	
	Is-2B	0.54			Af-13	0.47			
	Is-2C	1.19			Af-14	2.08			
	Is-2D	0.89	5.56	4.25	Af-4	3.23	2.6	0.72	
	Is-3A	2			Af-6	1.94			
	Is-3B	1.65			Af-7	2.28			
	Is-3C	3.39			Af-8	3.43			
Is-3D	3.88	Af-9			1.95				
Is-4A	2.71	Af-11			1.99				
Is-4B	3.53	Af-15			3.41				
Is-6A	12.29	2.27	0.46	Af-3	1.72	1.49	0.77		
Is-6B	12.6			Af-16	0.63				
Is-6C	3.82			Af-17	2.12				
Is-6D	9.73	1.16	0.25						
Is-4C	2.48								
Is-5A	1.97								
Is-5B	2.81								
Is-5C	1.81								
Is-7A	1.26								
Is-7B	1.19								
Is-7C	0.81								
Is-7D	1.38								

Numunelere ait görünür porozite (GP) değerlerine bakıldığında en yüksek değer IS-3 kodlu trakit numunelerinin oluşturduğu grupta gözlenmiştir. Ancak standart sapma değeri yüksek olduğu için görünür porozite değeri en yüksek IS-1 grubu

trakiandezitler olarak belirlenmiştir. En düşük değer IS-2 kodlu kumtaşlarının oluşturduğu grupta gözlenmiştir (Tablo 11).

**Tablo 11.** Numunelere ait görünür porozite değerleri

	ISPARTA				AFYON	AFYON			
	N.NO	ORT	GP ORT. %	STD SP.		N.NO	ORT	GP ORT. %	STD SP.
ISPARTA	Is-1A	6.55	6.63	0.31	Af-2	1.48	4.21	3.5	
	Is-1B	6.98			Af-5	7.22			
	Is-1C	6.37			Af-10	7.26			
	Is-2A	2.64	2.38	0.71	Af-12	0.89	3.25	2.81	
	Is-2B	1.42			Af-13	1.26			
	Is-2C	3.1			Af-14	5.24			
	Is-2D	2.37	11.86	7.9	Af-4	7.82	6.39	1.5	
	Is-3A	4.93			Af-6	4.79			
	Is-3B	4.1			Af-7	5.86			
	Is-3C	8.1			Af-8	8.15			
Is-3D	9.21	Af-9			5.06				
Is-4A	6.39	Af-11			5.15				
Is-4B	8.19	Af-15			7.85				
Is-6A	24.11	5.43	1.01	Af-3	4.4	3.83	2		
Is-6B	24.68			Af-16	1.62				
Is-6C	8.92			Af-17	5.49				
Is-6D	19.97	2.91	0.65						
Is-4C	5.89								
Is-5A	4.81								
Is-5B	6.61								
Is-5C	4.41								
Is-7A	3.15								
Is-7B	2.97								
Is-7C	2								
Is-7D	3.53								

Nokta yükü dayanım indeksi (NYD) sonuçlarına ait değerler ortalaması ve standart sapma değerleri ele alındığında en yüksek nokta yükü dayanım indeksi değeri AF-2 kodlu lösitit kayaçlarından oluşan grupta, en düşük değer ise IS-3 kodlu trakit kayaçlarının oluşturduğu grupta gözlenmiştir. Deneylere ait sonuçlar ortalaması Tablo 5'de ve standart sapma değerleri Tablo 6'da verilmiştir (Tablo 12).

**Tablo 12.** Numunelere ait nokta yükü dayanım indeksi değerleri

	ISPARTA				AFYON	AFYON			
	N.NO	ORT.	NYD Mpa	STD SP.		N.NO	ORT.	NYD Mpa	STD SP.
ISPARTA	Is-1A	0.69	0.6	0.08	Af-2	3.47	2.27	2.16	
	Is-1B	0.54			Af-5	0.34			
	Is-1C	0.58			Af-10	0.55			
	Is-2A	0.65	0.9	0.33	Af-12	4.7	1.02	0.4	
	Is-2B	1.37			Af-13	1.31			
	Is-2C	0.86			Af-14	0.74			
	Is-2D	0.7	0.38	0.38	Af-4	0.72	0.48	0.15	
	Is-3A	0.36			Af-6	0.64			
	Is-3B	1.39			Af-7	0.37			
	Is-3C	0.57			Af-8	0.51			
Is-3D	0.13	Af-9			0.42				
Is-4A	0.33	Af-11			0.43				
Is-4B	0.24	Af-15			0.3				
Is-6A	0.17	0.77	0.58	Af-3	0.76	0.58	0.32		
Is-6B	0.15			Af-16	0.76				
Is-6C	0.27			Af-17	0.21				
Is-6D	0.19	1.83	0.27						
Is-4C	0.47								
Is-5A	1.62								
Is-5B	0.36								
Is-5C	0.61								
Is-7A	1.58								
Is-7B	1.74								
Is-7C	1.77								
Is-7D	2.22								

### 3.4. Numunelerin spesifik enerji değerleri

Numunelerin spesifik enerji değerlerine bakıldığında en yüksek değer AF-2 grubuna ait andezitik bazalt numunelerinde gözlenmiştir. En düşük spesifik enerji

değeri ise IS-3 kodlu trakit numunelerinde gözlenmiştir. Numunelerin spesifik enerji hesap tabloları Tablo 13,14,15 'de, spesifik enerji değerleri ortalamaları ve standart sapma değerleri Tablo 16'de verilmiştir.

**Tablo 13.** Numunelere ait spesifik enerji hesap tablosu-1

		Ws ort	h ort	L ort	Q	Pk	Pb	Pnet	SE	SE <sub>ort</sub>
		mm	mm	mm	cm <sup>2</sup> /dak	Watt	Watt	Watt	J/mm <sup>3</sup>	J/mm <sup>3</sup>
ISPARTA	Is-1A-1	3.725	22.105	197.05	110.5	2341.1	844.5	1496.5	2.181	2.111
	Is-1A-2	3.775	21	195.97	105	2254.1	853.3	1400.8	2.12	
	Is-1A-3	3.805	21.89	196.37	109.5	2261.6	851.2	1410.4	2.032	
	Is-1B-1	3.88	20.15	199.42	100.8	2341.57	1251.63	1089.9	1.673	1.844
	Is-1B-2	3.79	19.92	199.59	99.6	2412.5	1193.7	1218.8	1.937	
	Is-1B-3	3.855	19.995	199.65	100	2384.2	1150.3	1233.9	1.921	
	Is-1C-1	3.74	22.415	202.76	112.1	2726.9	1121.5	1605.4	2.298	2.435
	Is-1C-2	3.725	23.25	201.23	116.3	2966.8	1150.4	1816.3	2.517	
	Is-1C-3	3.72	22.995	201.53	115	2926.06	1150.44	1775.6	2.491	
	Is-2A-1	3.895	20.96	199.75	104.8	2816.82	1421.33	1395.5	2.051	2.068
	Is-2A-2	3.95	21.08	198.42	105.4	2835.3	1203.7	1631.6	2.351	
	Is-2A-3	3.985	20.46	198.86	102.3	2549.2	1325.8	1223.4	1.801	
	Is-2B-1	3.805	23.895	200.77	119.5	2455.4	858.4	1597	2.108	2.169
	Is-2B-2	3.92	22.78	198.47	113.9	2488.5	858.8	1629.7	2.19	
	Is-2B-3	3.87	23.31	199.77	116.6	2491.2	830.3	1660.9	2.209	
	Is-2C-1	3.75	22.84	201.37	114.2	1711.1	836.5	874.6	1.225	1.156
	Is-2C-2	3.855	23.43	201.38	117.2	1676.8	835.9	840.8	1.117	
	Is-2C-3	3.805	22.61	201.15	113.1	1648.9	842.6	806.3	1.125	
	Is-2D-1	3.77	21.005	198.72	105	2559.28	1308.66	1250.6	1.895	1.865
	Is-2D-2	3.865	21.59	198.11	108	2530.65	1236.85	1293.8	1.861	
	Is-2D-3	3.88	21.655	198.61	108.3	2473.35	1186.29	1287.1	1.838	
	Is-3A-1	3.93	23.825	203.65	119.1	2485.011	854.741	1630.3	2.089	2.242
	Is-3A-2	4.07	22.125	202.77	110.6	2480.1	827.6	1652.5	2.202	
	Is-3A-3	3.43	23.55	202.9	117.8	2478.8	840.7	1638.1	2.434	
	Is-3B-1	3.93	21.51	200.67	107.6	2898.5	1132.4	1766.1	2.507	2.421
	Is-3B-2	3.88	21.92	200.91	109.6	2861.1	1151.7	1709.5	2.412	
	Is-3B-3	3.865	21.68	200.64	108.4	2852.9	1216.9	1636	2.343	
	Is-3C-1	3.795	19.845	200.5	99.2	1849.5	1108.6	740.9	1.181	1.468
	Is-3C-2	3.84	19.235	200.47	96.2	2166.1	1135.3	1030.8	1.675	
	Is-3C-3	3.84	19.46	200.29	97.3	2119.8	1155	964.8	1.549	
Is-3D-1	3.88	23.455	201.24	117.3	1942.3	1124.7	817.6	1.078	1.124	
Is-3D-2	3.64	23.33	200.82	116.7	1924	1111.1	812.9	1.149		
Is-3D-3	3.75	23.325	201.16	116.6	1954.5	1119.8	834.7	1.145		
Is-4A-1	3.945	21.68	198.41	108.4	2875.7	1201.3	1674.4	2.349	2.458	
Is-4A-2	3.915	21.955	200.51	109.8	3024.6	1174.2	1850.4	2.583		
Is-4A-3	3.9	21.92	199.49	109.6	2921.5	1181.5	1740	2.442		
Is-4B-1	3.86	20.745	198.12	103.7	2141.1	1162.6	978.5	1.466	1.637	
Is-4B-2	3.8	21.3	197.21	106.5	2376.2	1214	1162.2	1.723		
Is-4B-3	3.865	21.275	197.36	106.4	2390.3	1211.1	1179.2	1.721		
Is-6A-1	3.77	22.26	199.14	111.3	1675.2	1138.1	537.1	0.768	0.872	
Is-6A-2	3.675	22.27	197.66	111.3	1790.2	1155.2	635	0.931		

**Tablo 14.** Numunelere ait spesifik enerji hesap tablosu-2

		Ws	h	L	Q	Pk	Pb	Pnet	SE	SEort
		mm	mm	mm	cm2/dak	Watt	Watt	Watt	J/mm3	J/mm3
ISPARTA	Is-6B-1	3.745	23.88	200.04	119.4	1199.6	831.8	367.8	0.494	0.516
	Is-6B-2	3.785	24.375	199.94	121.9	1260.6	851.3	409.3	0.532	
	Is-6B-3	3.765	24.62	200.18	123.1	1259.3	855.3	404	0.523	
	Is-6C-1	3.795	20.575	198.56	102.9	1890	858.2	1031.8	1.586	1.593
	Is-6C-2	3.8	21.75	199.04	108.8	1918.4	863.6	1054.8	1.531	
	Is-6C-3	3.83	20.905	198.64	104.5	2002.1	893.5	1108.6	1.662	
	Is-6D-1	3.91	22.42	197.77	112.1	1371.7	873.5	498.2	0.682	0.68
	Is-6D-2	3.835	21.795	198.08	109	1298.8	859	439.8	0.631	
	Is-6D-3	3.51	22.08	197.79	110.4	1342.4	873.2	469.2	0.726	
	Is-7A-1	3.81	23.25	196.91	116.3	2524.4	822.4	1702	2.306	2.448
	Is-7A-2	3.83	22.885	196.94	114.4	2694.5	841.5	1853	2.537	
	Is-7A-3	3.77	22.875	197.14	114.4	2668.9	871	1797.9	2.502	
	Is-7B-1	3.975	22.2	200.02	111	2764.8	991.3	1773.5	2.412	2.518
	Is-7B-2	3.83	21.3	199.58	106.5	2704.1	937.7	1766.4	2.598	
	Is-7B-3	3.91	22.155	199.88	110.8	2766.4	930.6	1835.8	2.543	
Is-7C-1	3.89	21.06	197.51	105.3	2730.3	1155.6	1574.7	2.307	2.341	
Is-7C-2	3.87	20.875	197.67	104.4	2736.2	1149.6	1586.6	2.357		
Is-7C-3	3.84	21.055	197.41	105.3	2729.3	1139.3	1590	2.36		
Is-7D-1	3.885	20.805	202.42	104	2785.7	1153.3	1632.4	2.424	2.58	
Is-7D-2	3.87	20.83	204.39	104.2	2929	1169	1760	2.62		
Is-7D-3	3.89	20.75	204.04	103.8	2957.2	1142.7	1814.5	2.698		
AFYON	Af-2-1	3.995	27.035	203.17	135.2	3027.9	859.8	2168.1	2.409	2.494
	Af-2-2	3.965	26.275	202.71	131.4	3069.5	849.1	2220.5	2.558	
	Af-2-3	4	26.515	202.6	132.6	3063.6	840.5	2223.1	2.515	
	Af-5-1	3.48	21.115	199.06	105.6	1990.958	874.087	1116.9	1.824	1.629
	Af-5-2	3.8	20.69	199.76	103.5	1852.317	892.2581	960.1	1.465	
	Af-5-3	3.75	20.65	199.39	103.3	1927.296	896.25	1031	1.598	
	Af-10-1	3.9	20.95	200.4	104.8	2192.659	1154.031	1038.6	1.525	1.4
	Af-10-2	3.9	21.04	202.42	105.2	2061.385	1146.632	914.8	1.338	
	Af-10-3	3.9	21.305	201.51	106.5	2059.098	1132.5	926.6	1.338	
	Af-12-1	3.985	18.57	146.1	92.9	3957.929	1126.102	2831.8	4.592	4.394
	Af-12-2	3.965	19.085	165.93	95.4	3845.889	1128.863	2717	4.309	
	Af-12-3	4	18.765	149.43	93.8	3828.913	1150.776	2678.1	4.282	
	Af-3-1	3.705	21.23	201.58	106.2	2964	1146.19	1817.8	2.773	2.805
	Af-3-2	3.115	21.42	201.76	107.1	2855.961	1172.455	1683.5	3.028	
	Af-3-3	3.92	21.295	201.96	106.5	3001.261	1183.406	1817.9	2.613	
	Af-16-1	3.875	22.025	201.66	110.1	2811.556	1135	1676.6	2.357	2.492
	Af-16-2	3.895	21.56	201.65	107.8	2971.735	1142.413	1829.3	2.614	
	Af-16-3	3.935	21.575	201.68	107.9	2911.403	1138.529	1772.9	2.506	
Af-17-1	3.69	23.495	200.67	117.5	1933.946	891.8919	1042.1	1.442	1.519	
Af-17-2	3.765	23.065	196.39	115.3	2020.6	884.2632	1136.3	1.57		
Af-17-3	3.695	23.235	201.7	116.2	1982.432	876.7612	1105.7	1.545		

**Tablo 15.** Numunelere ait spesifik enerji hesap tablosu-3

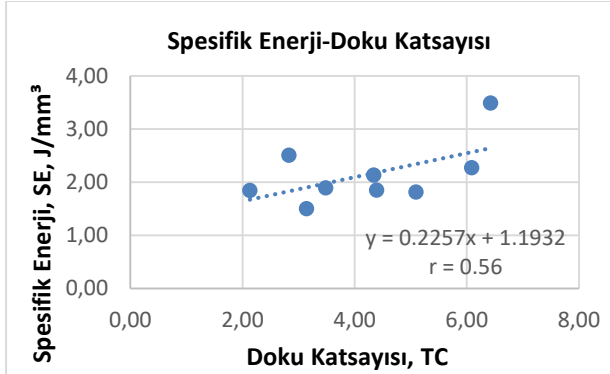
		Ws	h	L	Q	Pk	Pb	Pnet	SE	SEort
		mm	mm	mm	cm2/dak	Watt	Watt	Watt	J/mm <sup>3</sup>	J/mm <sup>3</sup>
AFYON	Af-4-1	3.945	21.68	198.41	108.4	2192.659	1154.031	1038.6	1.457	1.345
	Af-4-2	3.915	21.955	200.51	109.8	2061.385	1146.632	914.8	1.277	
	Af-4-3	3.9	21.92	199.49	109.6	2059.098	1132.5	926.6	1.301	
	Af-6-1	3.9	22.425	202.75	112.1	2988.39	1196.788	1791.6	2.458	2.248
	Af-6-2	3.895	22.765	202.46	113.8	2793.256	1194.382	1598.9	2.164	
	A-6-3	3.905	24.99	204.82	125	2894.671	1169.483	1725.2	2.121	
	Af-7-1	3.9	20.715	203.02	103.6	2161.297	1209.634	951.7	1.414	1.463
	Af-7-2	3.82	21.545	203.14	107.7	2224.82	1213.737	1011.1	1.474	
	Af-7-3	3.855	21.305	203.49	106.5	2242.753	1216.131	1026.6	1.5	
	Af-8-1	3.58	22.59	200.58	113	2021.852	877.2	1144.7	1.698	1.568
	Af-8-2	3.73	22.695	199.92	113.5	1933.881	866.25	1067.6	1.513	
	Af-8-3	3.77	22.74	200.89	113.7	1912.595	846.6087	1066	1.492	
	Af-9-1	3.875	24.22	201.86	121.1	2323.538	1194.221	1129.3	1.444	1.429
	Af-9-2	3.825	23.535	203.22	117.7	2263.101	1180.688	1082.4	1.443	
	Af-9-3	3.905	23.7	202.77	118.5	2256.519	1177.35	1079.2	1.399	
	Af-11-1	3.92	24.63	204.87	123.2	2353.544	857.129	1496.4	1.86	1.778
	Af-11-2	3.945	24.49	204.32	122.5	2258.277	857.8125	1400.5	1.739	
	Af-11-3	3.945	24.38	203.75	121.9	2246.805	857.1364	1389.7	1.734	
	Af-15-1	3.825	23.395	204.37	117	1864.577	855.0923	1009.5	1.354	1.407
	Af-15-2	3.915	22.92	202.28	114.6	1931	878.9524	1052	1.407	
Af-15-3	3.865	23.005	202.54	115	1934.311	852.2069	1082.1	1.46		
Af-13-1	3.935	23.57	215	117.9	4194.833	1120.6	3074.2	3.978	4.257	
Af-13-2	3.835	23.755	198.29	118.8	4546.5	1125.882	3420.6	4.506		
Af-13-3	4.02	23.965	198.88	119.8	4556.773	1115.411	3441.4	4.287		
Af-14-1	3.99	11.1315	184.58	55.7	2450.531	853.1077	1597.4	4.316	2.72	
Af-14-2	3.815	21.715	183.46	108.6	2253.947	880.5405	1373.4	1.989		
Af-14-3	3.845	22.565	184.04	112.8	2227.292	886.1757	1341.1	1.855		

**Tablo 16.** Numune gruplarına ait spesifik enerji ve standart sapma değerleri

	N.NO	SE	SE	STD		N.NO	SE	SE	STD		
		J/mm <sup>3</sup>	ORT.	SP.			J/mm <sup>3</sup>	ORT.	SP.		
ISPARTA	Is-1A	2.11	2.13	0.3	AFYON	Af-2	2.49	2.48	1.36		
	Is-1B	1.84				Af-5	1.63				
	Is-1C	2.44				Af-10	1.40				
	Is-2A	2.07	1.82	0.46		Af-12	4.39	3.49	1.09		
	Is-2B	2.17				Af-13	4.26				
	Is-2C	1.16				Af-14	2.72				
	Is-2D	1.86				Af-4	1.34				
	Is-3A	2.24	1.50	0.71		Af-6	2.25	1.61	0.32		
	Is-3B	2.42				Af-7	1.46				
	Is-3C	1.47				Af-8	1.57				
	Is-3D	1.12				Af-9	1.43				
	Is-4A	2.46				Af-11	1.78				
	Is-4B	1.64				Af-15	1.41				
	Is-6A	0.87				Af-3	2.81			2.27	0.67
	Is-6B	0.52				Af-16	2.49				
	Is-6C	1.59				Af-17	1.52				
	Is-6D	0.68				2.06	0.33				
	Is-4C	2.54									
	Is-5A	1.84									
	Is-5B	1.86									
Is-5C	1.98										
Is-7A	2.52	2.51	0.11								
Is-7B	2.34										
Is-7C	2.58										
Is-7D	2.58										

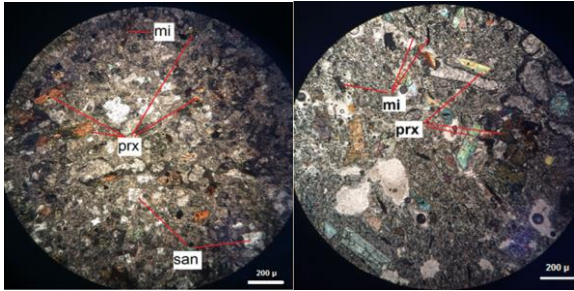
#### 4. Verilerin değerlendirilmesi

Şekil 4’ de görüldüğü gibi numunelerin doku katsayısı ile spesifik enerjileri arasında  $r=0.56$  katsayılı bir ilişki gözlemlenmiştir.



Şekil 4. Kayaç gruplarına ait spesifik enerji ortalamaları ile doku katsayısı ortalamaları arasındaki ilişki

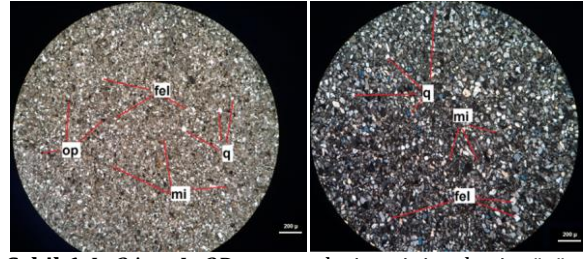
IS-1 grubu ve AF-4 grubu içerisindeki kayaçlar ele alındığında en yüksek doku katsayısı değerleri (Tablo 6) mikrolitik porfirik dokulu Af-3 ve Af-17 numunelerinde gözlenmiştir (Şekil 5). Bu doku fenokristal olarak bulunan minerallerin küçük, ince taneli bir formda gene fenokristallerin etrafını çevirdiği bir matriks veya hamurdan meydana gelir. Mikrolitik tanelerin matriks içinde birbirleriyle olan yakınlıkları ise doku katsayısını yükseltmektedir.



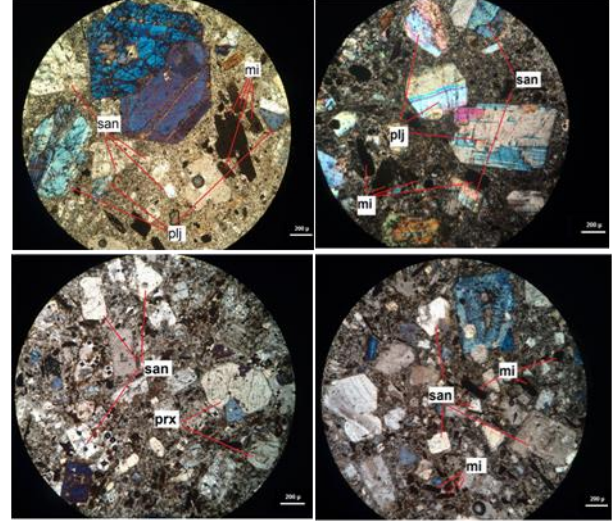
Şekil 5. Af-3 ve Af-17 numunelerine ait incekesit görüntüsü

IS-2 grubunda bulunan kumtaşlarında doku katsayısı ve buna bağlı spesifik enerji kullanımı farklılık göstermektedir. Mineralojik olarak ele alındığında detritik dokulu olan Is-2A ve Is-2D numunelerinin yüksek çıkan doku katsayılarının (Tablo 6) sebebi tanelerin yuvarlaklıklarının yüksek olması ve fenokristaller arasını küçük çaptaki mineral tanelerinin sıkı bir bağlamla bulunmasıdır (Şekil 6). Bu da kayaç dayanımını yükseltmektedir.

IS-3 grubu ele alındığında gruba ait numuneler arasında mineralleri büyük, köşeli ve geometrik şekilli fenokristallerin yoğun olarak bulunduğu Is-3B, Is-3C, Is-4A ve Is-4B kodlu trakit numunelerinde (Şekil 7) doku katsayılarının yüksek olduğu gözlenmiştir (Tablo 6).



Şekil 6. Is-2A ve Is-2D numunelerine ait incekesit görüntüsü

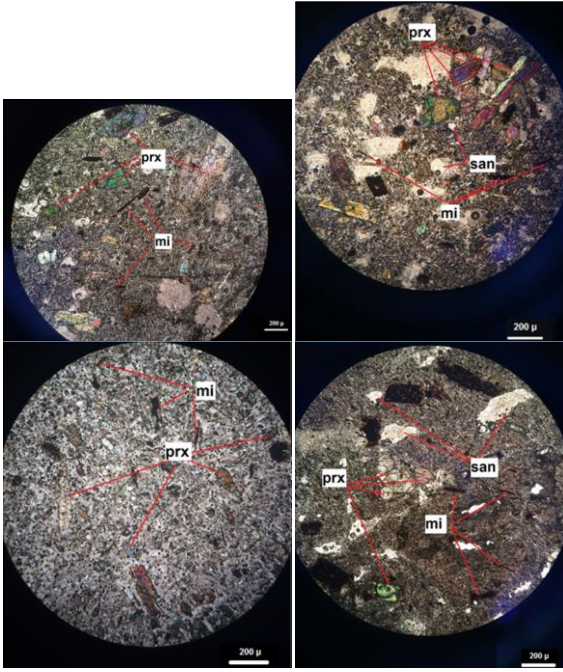


Şekil 7. Is-3B, Is-3C, Is-4A ve Is-4B numunelerine ait incekesit görüntüleri

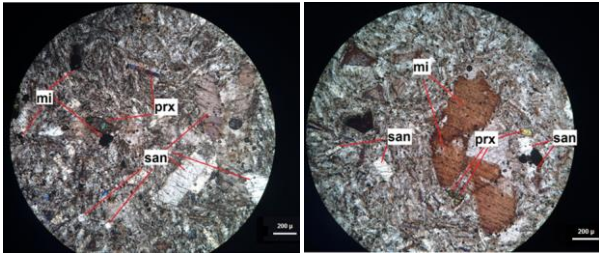
IS-4 ve AF-3 grubunu oluşturan bazaltik trakiandezit numunelerinde çeşitli doku tipleri gözlenmiştir (Tablo 2,3). Ancak bu iki gruba ait tüm numunelerde kayaç hamurunu oluşturan mikrolitik mineraller yoğun olarak gözlenmiştir (Şekil 8). İki grupta da doku katsayısı yüksek olan (Tablo 6) Is-4C, Af-6, Af-8 ve Af-11 kodlu numunelerde (tıpkı IS-3 grubunda olduğu gibi) büyük ve köşeli mineraller gözlenmiştir (Şekil 8). Bu mineraller arasını dolduran mikrolitik yapıdaki taneler arası sıkı bir matriks söz konusudur.

IS-5 grubuna ait fonolitler de farklı doku katsayıları elde edilmiştir. Bu gruba ait tüm numuneler intergranüler doku tipine sahiptir. İntergranüler doku kayaçlar içerisinde fenokristal olarak minerallerin aralarını sıkı bir bağlamla plajiyoklas minerallerinin doldurmasıyla meydana gelir. Ancak IS-5 grubunda en yüksek doku katsayısına (Tablo 6) sahip olan Is-7A ve Is-7B numuneleri mineralojik olarak ele alındığında diğer numunelere göre fenokristalleri arası tamamen plajiyoklas mineraliyle dolmuştur (Şekil 9). Yani bu iki numuneye ait fenokristaller arasında neredeyse hiç boşluk olmamakla birlikte taneler arası tamamen plajiyoklas minerali ile dolu olup plajiyoklaslarla fenokristaller bütünüyle sınır ilişkisi içerisindedir. Bu da kayacın dayanımını yükseltmektedir.



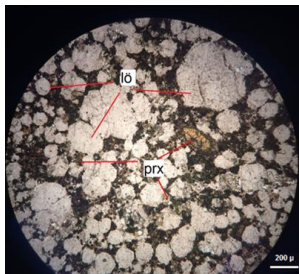


Şekil 8. Is-4C, Af-6, Af-8 ve Af-11 numunelerine ait incekesit görüntüleri



Şekil 9. Is-7A ve Is-7B numunelerine ait incekesit görüntüleri

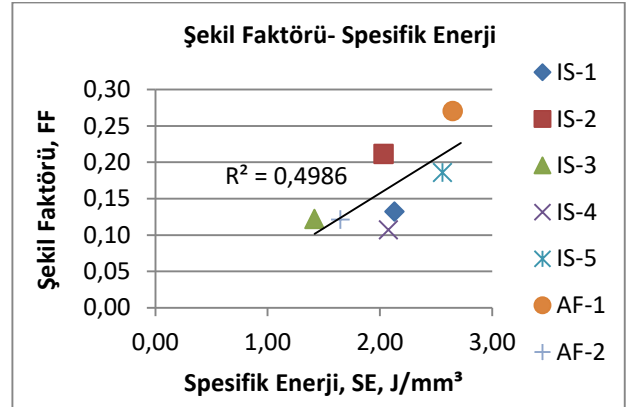
Son grup olan AF-1 grubunu oluşturan lösitler porfirik dokulu kayaçlardır. Doku katsayısı ele alındığında Af-12 numunesi diğer lösit numunelerine göre daha yüksek çıkmıştır (Tablo 6). Bunun sebebi diğer numunelere oranla bu numunede mineral tane boyları daha büyüktür (Şekil 10). Büyük formda olan bu fenokristaller arasında önemli ölçüde sınır ilişkisi gözlenmektedir (Şekil 10). Bu durumda kayacın bağlamı yüksek olmakla birlikte dayanımı artmıştır.



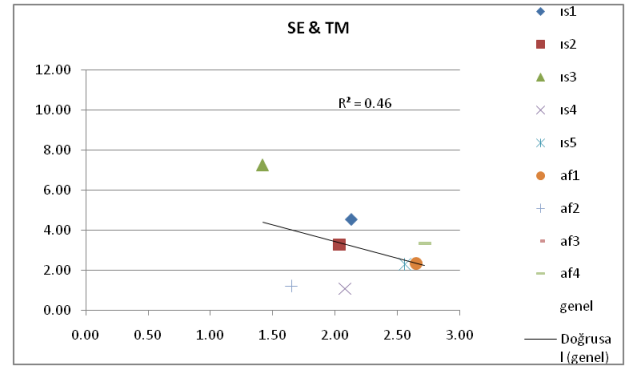
Şekil 10. Af-12 numunesine ait incekesit görüntüsü

Numunelerin spesifik enerjileri ve tanelere ait şekil faktörü arasındaki ilişki araştırılırken başta anlamlı bir ilişki elde edilemezken sapan değerlere sahip olan AF-4 ve AF-3 kodlu numune gruplarına ait değerler çıkartıldığında Şekil 11 'de görüldüğü üzere

numunelerin spesifik enerji ve şekil faktörü değerleri ortalamalarının kullanıldığı grafikte tanelere ait şekiller ile kesilebilirlikleri arasında anlamlı bir ilişki vardır .



Şekil 11. Kayaç gruplarına ait spesifik enerji ortalamaları ile şekil faktörü değerlerinin ortalamaları arasındaki ilişki



Şekil 12. Kayaç gruplarına ait spesifik enerji ve numunelerin içerisindeki tanelerin alanlarının toplamının matrikse oranı değerlerinin ilişkisi

Tanelerin şekillerinin ve büyüklüklerinin, kayaç içerisindeki kapladıkları alanın ve bulunma oranlarının spesifik enerjiyi ne kadar etkilediğini belirleyebilmek amacıyla yapılan grafik Şekil 12 'de verilmiştir. Başta düşük bir katsayı elde edilen ilişkide AF-2 kodlu numune grubuna ait değerler çıkartıldığında R²= 0.46 katsayılı bir ilişki elde edilmiştir. Bu durumda mineral tanelerinin kayaç içerisindeki bulunma oranları, matriks içerisindeki mineral tanelerinin kapladığı alanın ve tane büyüklüklerinin kayacın dayanımını etkilediği aynı zamanda spesifik enerji kullanımını arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Lösit numunelerinin oluşturduğu AF-1 kodlu grupta en yüksek sismik hız (Tablo 8) ve nokta yükü dayanım indeksi (Tablo 12) değerinin çıkması lösit kayacını oluşturan tanelerin hem büyük boyutta ve yuvarlaklığının yüksek olması hem de kayaç içerisinde kırık, çatlak ve gözenekliliğin diğer kayaç numunelerine oranla daha az olmasıdır.

Schmidt çekiç sertliği değerlerine bakıldığında IS-4 kodlu bazaltik trakiandezit numuneleri ve IS-5 kodlu fonolit numunelerinde yüksek çıkmıştır (Tablo 9).

Nedeni büyük, çok büyük, öz şekilli, yarı özşekilli tanelerin bulunma oranının diğer kayaçlara göre fazla olmasıdır.

Kütlece su emme (Tablo 10) ve görünür porozite (Tablo 11) değerleri en yüksek çıkan grup IS-3 kodlu trakit numunelerinin oluşturduğu gruptur. Kütlece su emme ve görünür porozite değerlerinin yüksek çıkması trakit kayacına ait numunelerin içerisinde mevcut olan gözeneklerin tamamına yakınının suyla dolduğunu yani numuneler içerisinde volkanik kayaçlarda sıkça gözlenen gaz boşluklarının fazla olmasından dolayıdır. Aynı zamanda bu durum kayaca ait birim hacim ağırlık (Tablo 7) ve spesifik enerji (Tablo 16) değerinin düşük çıkmasına yani kayacın kesilebilirliğinin kolaylaşmasını sağlamaktadır.

## 5. Tartışma ve Sonuç

Genel olarak tüm çalışma ele alındığında en düşük doku katsayılarına (TC) sahip olan lösitit numuneleri kumtaşlarına oranla daha yüksek yuvarlaklık katsayısına (FF) sahiptir. Ancak lösitit kayaçlarında spesifik enerji değeri (SE) kumtaşına oranla daha yüksek olarak bulunmuştur (Tablo 16). Bu durumda tane yuvarlaklık katsayısı kayaç dayanımını etkilediği açıktır. Bunun yanı sıra litaretür de geçen tane yuvarlaklığının önemini yanında kayaçlar içerisinde bulunan fenokristallerin öz şekilli, yarı özşekilli, geometrik şekilli ve tane büyüklükleri de doku katsayılarını ciddi derecede etkilemektedir. Buna bağlı olarak kayaç dayanımlarının da artmasıyla spesifik enerji kullanımı artmaktadır.

Kayaçlara ait doku tipleri ele alındığında ise taneler arasını dolduran hamur veya matriks içerisinde mikrolitik yapıdaki minerallerin yoğunluğu ve tüm taneler arası sınır ilişkisi arttıkça doku katsayısı yükselmekte ve kayaç dayanımı artmaktadır.

Sonuç olarak kayaç dayanımının sayısallaştırılabileceği, tane yuvarlaklığının önemli olduğu, mineral tane büyüklüğünün, fenokristallerin geometrik şekillerinin, hamur veya matriksin içerisinde bulunan mikrolitik yapıdaki minerallerin yoğunluğunun ve mineral taneleri arası temasın arttıkça kayaç dayanımının yükseldiği gözlenmiştir. Bunların yansısı spesifik enerji ile doku katsayısı arasında doğru orantılı anlamlı bir ilişki elde edilmiş olup dairesel testerelerin kullanımında doku katsayısı parametresinin kullanılabilirliği hem zaman kazancını hem de kesime ait verimi arttırabileceği anlaşılmıştır.

## Kaynakça

- [1] Şengün, N. 2009. Kayaçların Kırılma Tokluğu ve Gevrekliğinin Dairesel Testereler ile Kesme Verimi Üzerine Etkileri. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 180s, Isparta.
- [2] Şengün N., Altındağ R., Erinç Koçcaz C., "Isparta Yöresinde Bulunan Bazı Mağmatik Kökenli Kayaçların Kesilebilirlik Analizi", DEÜ Fen ve Mühendislik Dergisi, cilt.11, ss.22-31, 2009.
- [3] Öztürk, C.A. 2006. Kayaç dokusal özelliklerinin sınıflandırılması ve kaya mühendisliği uygulamaları. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 220s, İstanbul.
- [4] Howarth, D.F., Rowlands, J.C. 1987. Quantitative Assessment Of Rock Texture And Correlation With Drillability And Strength Properties. Rock Mechanics and Rock Engineering, 20(1987), 57-85, England.
- [5] Öztürk, C. A., Nasuf, E., ve Bilgin, N., 2004. The Assessment of Rock Cuttability and Physical and Mechanical Rock Properties From a Texture Coefficient, J. South African Ins. Mining and Metallurgy, 7, 397-403.
- [6] Tiryaki, B. vd., 2003. Kayaç Kesmede Keski Performansının Tahmini İçin Doku Katsayısı Yaklaşımının Kullanılabilirliği, Madencilik Dergisi, Cilt 42, Sayı 2, Syf 27-43.
- [7] Günaydın, S. 2006. Kayaçların doku katsayıları ile fiziko-mekanik özellikleri arasındaki ilişkilerin incelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 80s, Isparta.
- [8] TS EN 1936, 2010. Doğal taşlar - Deney yöntemleri - Gerçek yoğunluk, görünür yoğunluk, toplam ve açık gözeneklilik tayini, TSE, Ankara.
- [9] TS EN 13755, 2009. Doğal taşlar-Deney metotları-Atmosfer basıncında su emme tayini, TSE,Ankara.
- [10] TS EN 14579, 2006. Doğal taşlar - Deney yöntemleri-Ses hızı ilerlemesinin tayini, TSE, Ankara.
- [11] ISRM 1981, Rock Characterization, Testing and Monitoring -ISRM Suggested Methods, Pergamon Press", Oxford, Brown, E.T. (ed), 211 p.

## Deniz Boru Hattı Dinamik Davranışının Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Analizi

Begüm Yurdanur DAĞLI<sup>1</sup>, Dilay UNCU<sup>2</sup>, Yeşim TUSKAN<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, İnşaat Bölümü, 45140, Manisa, Türkiye

<sup>2,3</sup>Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 45140, Manisa, Türkiye

(Alınış / Received: 10.12.2018, Kabul / Accepted: 27.05.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Hidrodinamik kuvvet,  
Sonlu elemanlar yöntemi,  
Stokes 3. mertebe dalga teorisi

**Özet:** Bu çalışmada hidrodinamik kuvvetlere maruz kalan deniz boru hattının dinamik davranışı Sonlu Elemanlar Yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Dalga parametreleri Stokes 3. Mertebe Dalga Teorisi kullanılarak hesaplanmıştır. Dalga periyodu boyunca değişen sürükleme, atalet ve kaldırma kuvvetleri Morrison Denklemi ile belirlenmiştir. Zaman Tanım Alanında Analiz yaklaşımı dikkate alınarak bir önceki kuvvet nedeni ile deforme olan sistem üzerine yeni yükleme yapılmıştır. Sonlu Elemanlar Yöntemi ile periyot süresince kritik kesit deplasman değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen maksimum deplasmanlar, akış analizini yapısal analiz ile birleştiren ANSYS-FSI (Fluid Structure Interaction) tekniği ile belirlenen değerler ile karşılaştırılmıştır. İki analize ilişkin sonuçların tutarlı olması Sonlu Elemanlar Yönteminin eş değer dinamik analiz yapmak için kullanılabilirliğini göstermektedir.

## Analysis of Dynamic Behaviour of Marine Pipelines with Finite Elements Method

### Keywords

Hydrodynamic forces,  
Finite elements method,  
3<sup>rd</sup> order Stokes wave theory

**Abstract:** In this study, the dynamic behaviour of the marine pipeline subjected to hydrodynamic forces are investigated by using the Finite Element Method. Wave parameters are calculated using Stokes 3<sup>rd</sup> Order Wave Theory. The drag, inertia, and lifting forces that changed during the wave period are determined by the Morrison Equation. The new loading is performed on the system which is deformed due to the previous force considering Time History approach. The critical values of section displacements are calculated by using the Finite Element Method. The maximum displacements are compared with those determined by ANSYS-FSI (Fluid Structure Interaction) technique which combines structural analysis with flow analysis. The concordance of the results of the two analysis methods indicates that the Finite Element Method can be used to perform an equivalent dynamic analysis.

### 1. Giriş

Doğalgaz, su, petrol iletimi başta olmak üzere günümüzde yaygın olarak kullanılan sualtı boru hatları deniz deşarj sistemleri, endüstriyel tesis soğutma suyu temini, enerji-haberleşme kablolarının deniz geçişi gibi daha birçok alanda önemli çözümler sunmaktadır. Topografik, hidrografik, jeoteknik, oşinografik araştırmalar gibi kapsamlı aşamaları olan boru hattı tasarımının amacı işletme ve bakım masraflarını en aza indirecek güzergah ve stabil boru kesitini belirlemektir. Bu aşamada yapının belirlenen ekonomik ömrünü tamamlayabilmesi ancak dalga ve /veya akıntı kökenli çevresel kuvvetlerin göz önünde bulundurulduğu dinamik hesapların yapılması ile mümkündür. Silindir etrafındaki salınımlı akım alanına ilişkin ilk çalışmalar Sarpkaya ve Rajobi [1],

Lundgren vd. [2], Sümer vd. [3] tarafından yapılmıştır. Bu çalışmalar hidrodinamik kuvvetlerin Reynolds sayısına ( $Re$ ), Keulegan-Carpenter sayısına ( $KC$ ) ve açıklık oranına ( $e/D$ ,  $e$ : silindir ile taban arasındaki mesafe,  $D$ : daire çapı) bağlı olarak değiştiğini göstermiştir.  $Re$  sayısının artışı ile akım kompleks hale gelmekte,  $KC$  sayısının artışı ile atalet kuvvetlerinin hakimiyeti de artmaktadır. Daha sonra deniz boru hatları üzerine yapılan araştırmalarda ise farklı koşullar altında, yapı-akışkan ve zemin etkileşimleri konu alınmıştır. Ballet ve Hobbs [4] boru hattında taşınan sıvılar ile deniz suyu arasındaki yoğunluk ve ısı farkı etkisinin oluşturduğu kuvvetleri araştırmışlardır. Bu kuvvetler kritik sıcaklık ile ilişkilendirilen asimetrik ve simetrik yapıda burkulmaya sebep olmaktadır. Xiaoyun vd. [5] dalga, zemin ve boru etkileşimini deneysel olarak

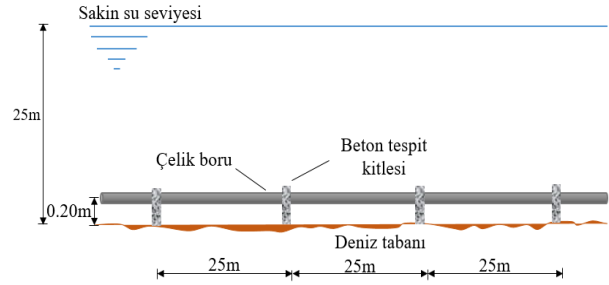
incelemişlerdir. Dalga hareketi nedeni ile doğrultusu periyodik olarak değişen su partikülünün hareketini simüle eden düzenek ile testler gerçekleştirilmiştir. Boru ağırlığı ve hidrodinamik parametreler arasındaki ilişki boyutsuz analizler ile incelenmiştir. Borunun başlangıç gömülme derinliğinin boru stabilitesi üzerindeki etkisi ortaya konulmuştur. Ong vd. [6] iki boyutlu  $k-\varepsilon$  türbülans modelini kullanarak deniz tabanına yakın silindir etrafındaki akımı incelemişlerdir. Reynolds sayısının farklı değerleri için yapılan çalışma ile silindir ve deniz tabanı arasındaki mesafenin etkisi ortaya konulmuştur. Sediment taşınımının silindir, taban arasındaki mesafenin azalması ile arttığı görülmüştür. Draper vd. [7] büyük fırtınaların sebep olduğu yorucu meteorolojik ve oşinografik şartlar altında boru hattının stabilitesini araştırmışlardır. Dalga ve akıntı hızının artması ile deniz tabanına oturan boru hattının altında oyulmalar meydana gelmekte bu da boru hattının dinamik davranışını etkilemekte, salınma sebep olmaktadır. Boru hattının başlangıç pozisyonu ve akışkan partikülünün ivmesi ile değişen oyulma derinliği özellikle petrol, gaz taşıyan hatlar ve elektrik şebekeleri açısından büyük önem taşımaktadır. Hidrodinamik kuvvetlerin farklı yöntemler ile belirlenmesi de önemli bir araştırma konusudur. Gökkuş [8] çalışmasında boru hatlarını projelendirirken bilgisayar destekli tasarımın gerekliliğinden bahsetmiştir. Dalgaların istatistiksel analizini ve stabilite hesabını belirlemek amacı ile kendi yazdığı programı kullanmıştır. Varol ve Gökkuş [9] dalga kökenli dinamik kuvvetleri tesir çizgisi yöntemi ile hesaplamışlardır. Kuvvetlerin periyot boyunca değişimi, dalga geliş açısının  $45^\circ$  olduğu koşullar altında incelenmiştir. Eksenel dalga kuvvetlerinin boru hattı üzerinde belirli aralıklarda basınç belirli aralıklarda da çekme etkisi oluşturduğu görülmüştür. Cokgör ve Avcı, laboratuvardaki açık kanalda, akım ve dalganın birlikte bulunması halinde, tabana oturan ve tabana kısmen gömülü silindirik borulara etkiyen hidrodinamik kuvvetler ve bu kuvvetlerle ilgili parametreleri deneysel olarak araştırmışlardır [10]. Tek silindir dikkate alınarak yapılan gözlemler sürüklenme kuvveti ve kaldırma kuvveti katsayılarının gömülme oranı ile azaldığını göstermiştir. Çift silindir olması durumunda kuvvet katsayıları ve gömülme oranı arasındaki ilişki değişmemektedir.

Bu çalışma kapsamında askıdaki deniz boru hattı üzerinde oluşan deplasmanlar iki farklı yöntem ile hesaplanmıştır. Hidrodinamik kuvvet parametrelerinin hesaplarında yaygın olarak kullanılan Lineer Dalga Teorisinin aksine akışkan partikülüne ait hız ve ivme bileşenleri Stokes 3. Mertebe Dalga Teorisi yardımıyla belirlenmiştir. Alternatif çözüm metodu olarak ileri sürülen tekrarlı analizler ile deplasman hesabı, lokal rijitlik matrisinin 1sn olarak belirlenen tanım aralıklarında değişkenlik göstermesine bağlı olarak Sonlu Elemanlar Yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Uygulanan eşdeğer dinamik analiz yönteminin geçerliliği ANSYS-FSI (Fluid

Structure Interaction) tekniği kullanılarak kontrol edilmiştir.

## 2. Deniz Boru Hattı Yapısal Tasarımı

Şekil 1’de verilen homojen ve üniform malzemeden oluşan boru hattı 25m ‘de bir kullanılan 0.5m yüksekliğinde Elastisite modülü  $32 \times 10^7 \text{kN/m}^2$ , Poisson oranı 0.2 olan beton tespit kitleleri ile askıda kalacak şekilde deniz tabanına sabitlenmiştir. Boru hattı ile deniz tabanı arasındaki mesafe 0.2m alınarak sabit kabul edilmiştir. Dış çapı 1m, et kalınlığı 0.01m olan boru, Elastisite modülü  $21 \times 10^7 \text{kN/m}^2$ , Poisson oranı 0.3 ve yoğunluğu  $78.50 \text{kN/m}^3$  olan çelik kullanılarak tasarlanmıştır. Çelik için, malzemenin Prandtl – Reuss akış kuralı ve Von Mises verim kriteri ile uyumlu olacağı varsayılmaktadır [11]. Borunun kendi ağırlığı nedeni ile oluşacak deplasmanlar ihmal edilmiştir.



Şekil 1. Deniz boru hattı modeli

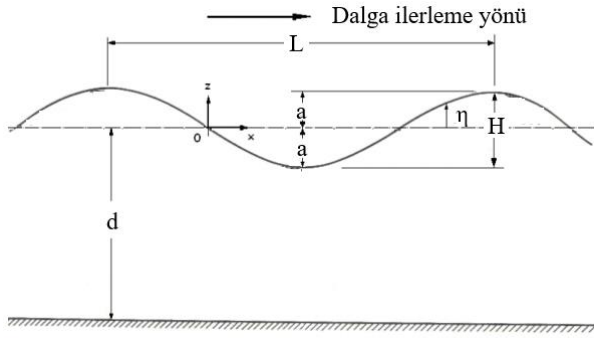
## 3. Deniz Boru Hattına Etkiyen Hidrodinamik Kuvvetler

Deniz yapılarının stabilitesini etkileyen en önemli çevresel faktörlerden biri olan dalgaya ilişkin başlıca parametreler dalga yüksekliği  $H$ , dalga boyu  $L$  ve dalga periyodundan  $T$  oluşmaktadır [12,13]. Ayrıca, farklı çevresel koşullar, dalga teorilerini belirlemek için kullanılan su derinliği ile karakterize edilmektedir [14]. Dalga karakteristikleri sinüs dalgası üzerinde Şekil 2’de gösterilmiştir.

Bu çalışmada açık deniz koşulları Stokes 3. Mertebe Dalga Teorisi kullanılarak modellenmiştir. Boru hattı stabilite analizinin daha olumsuz koşullar altında incelenmesi amacı ile uygulanan Stokes 3. Mertebe Dalga Teorisi, dalga tepesi ve çukuru arasındaki asimetri ile kütle taşınımını göz önünde bulundurduğundan elde edilen akışkan partikül hızları ve buna bağlı hesaplanan hidrodinamik kuvvet bileşeni değerleri de artmaktadır.

Le Méhauté [15] tarafından tanımlanan dalga teorilerinin geçerlilik sınırları dikkate alınarak,  $H=6.0\text{m}$ ,  $T=6\text{s}$ , ve  $d=25\text{m}$  olarak kabul edilmiştir. Dalga boyu  $L$  ise derinlik ( $d$ ), genlik ( $a$ ) ve dalga sayısına ( $k$ ) bağlı Denklem [1] ile  $70.65\text{m}$  olarak hesaplanmıştır.

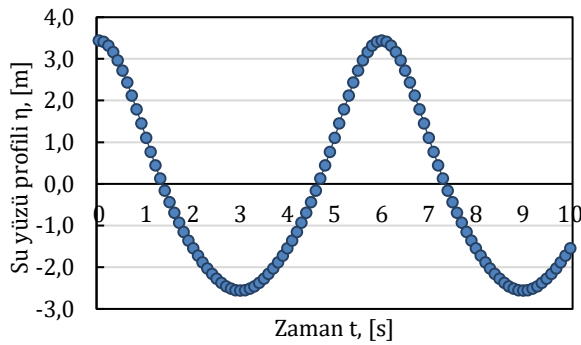




Şekil 2. Dalga karakteristikleri

$$L = \frac{gT^2}{2\pi} \tanh kd \left[ 1 + \left( \frac{2\pi a}{L} \right) \cdot \frac{5+2 \cosh 2kd+2\cosh^2 2kd}{8\sinh^4 kd} \right] \quad (1)$$

Denizsuyu karakteristik özelliklerinden yoğunluk ( $\rho$ ) 1025kg/m<sup>3</sup>, dinamik viskozite ( $\mu$ ) ise 0.0015Ns/m<sup>2</sup> olarak alınarak hesaplarda kullanılmıştır. Kritik dalga dikliği aşılmadığı için kabul edilen koşullar altında dalga kırılması meydana gelmemektedir. Dalganın deniz boru hattına 90°'lik açı ile geldiği göz önünde bulundurularak elde edilen su yüzü profili Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. Su yüzü profili

Hidrodinamik kuvvet hesabında kullanılan yörüngesel harekete sahip akışkan partikülünün yatay hız bileşeni  $u$  ve düşey hız bileşeni  $v$ , Denklem [2] ve [3] ile tanımlanmıştır.

$$u = c \left( \begin{array}{l} F_1 \cdot \cosh kS \cdot \cos\theta + F_2 \cdot \cosh 2kS \cdot \cos 2\theta \\ + F_3 \cdot \cosh 3kS \cdot \cos\theta \end{array} \right) \quad (2)$$

$$v = c \left( \begin{array}{l} F_1 \cdot \sinh kS \cdot \sin\theta + F_2 \cdot \sinh 2kS \cdot \sin 2\theta \\ + F_3 \cdot \sinh 3kS \cdot \sin\theta \end{array} \right) \quad (3)$$

Burada su yüzü profili ile sakin su seviyesi arasındaki mesafe  $z$  ile gösterildiğinde  $S=d+z$  ve dalga yayılma hızı  $c=L/T$  bağıntısı yardımıyla hesaplanmaktadır. Dalga sayısı  $k$ , faz açısı  $\theta$  ile verilmiştir. Denklemde kullanılan  $F_n$  sabitleri ise derinlik ( $d$ ), genlik ( $a$ ) ve dalga sayısına ( $k$ ) bağlı olarak aşağıdaki gibi hesaplanır [16].

$$F_1 = \frac{ka}{\sin kd} - (ka)^2 \cdot \frac{\cosh^2 kd \cdot (1+5\cosh^2 kd)}{8\sinh^5 kd} \quad (4)$$

$$F_2 = \frac{3}{4} (ka)^2 \cdot \frac{1}{\sinh^4 kd} \quad (5)$$

$$F_3 = \frac{3}{64} (ka)^3 \cdot \frac{11-2 \cosh 2kd}{\sinh^7 kd} \quad (6)$$

Dalganın periyodik salınımı nedeni ile boru hattı etrafında oluşan sürüklenme  $F_D$  ve atalet  $F_L$  kuvvetlerini kapsayan toplam yanal kuvvet  $F_H$  Morison Denklemi ile

$$F_H = \frac{1}{2} C_D \cdot \rho \cdot u \cdot |u| + C_M \cdot \rho \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot \dot{u} \quad (7)$$

şeklinde hesaplanmaktadır. Bağıntıda kullanılan  $u'$  akımın ivmesini,  $\rho$  deniz suyunun yoğunluğunu,  $D$  silindirik yapının çapını göstermektedir. Ele alınan model için  $D/L$  oranı 0.2 değerinin altında kalmaktadır. Boru hattı çapına göre akışkan partiküllerinin yapmış olduğu yörüngesel hareketin rölatif olarak önemini ifade eden Keulegan and Carpenter  $KC (uT/L)$  sayısı 15.4 olarak hesaplanmış ve Reynolds sayısı  $(\rho u D / \mu)$ ,  $Re > 1.5 \cdot 10^6$  olarak belirlenmiştir. Bu sınır değerler altında hidrodinamik atalet kuvveti katsayısı  $C_M$  ve hidrodinamik sürüklenme kuvveti katsayısı  $C_D$  sırası ile 2.0 ve 1.0 olarak alınmıştır [17, 18].

Ayrıca tabana yakın yerleştirilen askıdaki boru hatları atalet ve sürüklenme kuvvetlerine ilave olarak kaldırma  $F_L$  kuvvetine de maruz kalmaktadırlar [18].

$$F_L = \frac{1}{2} C_L \cdot \rho \cdot D \cdot u^2 \quad (8)$$

Burada  $C_L$  hidrodinamik kaldırma kuvveti katsayısını göstermektedir ve 0.95 olarak kabul edilmiştir. Deniz boru hattına etkiyen yatay ve düşey hidrodinamik kuvvet bileşenlerinin zamana bağlı değişimi Tablo 1'de verilmiştir. Bu değerler zaman aralığı  $\Delta t=1s$  alınarak dalga periyodu boyunca hesaplanmıştır.

Bağıntular hız ve ivme terimlerini içerdiğinden, hız değiştikçe hidrodinamik kuvvetler de değişmektedir. Yatay hızlar dalga tepesi altında dalga yayılma doğrultusunda iken dalga çukuru altında dalga yayılma doğrultusunun tersinedir. Bu da yanal hidrodinamik kuvvetin belirli aralıklarda basınç (-) belirli aralıklarda da çekme (+) olarak etkimesine neden olmaktadır. Hidrodinamik kaldırma kuvveti ise deniz tabanından su yüzeyine doğru pozitif yönde etkimektedir.

Tablo 1. Hidrodinamik kuvvetler

Kuvvet (KN)	$F_H$	$F_L$
t=1s	-31.55	8.55
t=2s	-36.77	5.93
t=3s	-18.85	18.16
t=4s	24.97	5.64
t=5s	50.03	9.18
t=6s	57.91	55.94

Tablo 1'de görüldüğü gibi dalga geliş açısının 90° olması durumunda oluşan hidrodinamik kuvvetler t=6 s anında en büyük değerlere ulaşmaktadır.

#### 4. Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Analiz

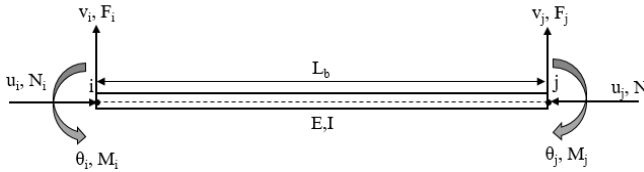
Mühendislik alanında yaygın olarak kullanılan Sonlu Elemanlar Yöntemi ile periyot boyunca değişen hidrodinamik kuvvetlerin ard arda sisteme yüklenmesi sonucu oluşan deplasman değerlerinin kombinasyonu hesaplanmıştır. Basit mesnet sınır koşullarına sahip 25m uzunluğundaki boru hattı 6 eşit parçaya bölünerek ayrıklaştırma yapılmıştır. Ele alınan boru hattı kesitinde açıklık boyunca oluşacak en büyük deplasman düğüm noktalarındaki değerler kullanılarak interpolasyon ile belirlenmiştir. Varyasyonel prensip ile düğüm noktalarındaki değerlerin belirlenmesi için kullanılan denklem takımının matris formundaki gösterimi

$$[K]\{u\} = \{F\} \quad (9)$$

şekindedir. Burada,  $[K]$  global rijitlik matrisi, düğüm noktalarındaki bilinmeyenlerin sütun vektörü ve düğüm noktalarına uygulanmış olan dış kuvvetleri gösteren bir sütun vektörüdür. Global rijitlik matrisi Denklem [10]'da verildiği üzere  $[T]$  transformasyon matrisi,  $[k]$  lokal rijitlik matrisi ve  $[T]^{-1}$  transformasyon matrisinin transpozesi ile hesaplanır.

$$[K] = [T][k][T]^{-1} \quad (10)$$

Elemanlar üzerinde oluşacak kesit reaksiyonları için pozitif kabul edilen yönler Şekil 4'de gösterilmiştir.



Şekil 4. Kesit reaksiyonları

Lokal rijitlik matrisi her elemanın kendi eksenindeki deplasman ve dönmeye karşı gösterdiği rijitliği ifade eder ve

$$k = \begin{matrix} u_i \\ v_i \\ \theta_i \\ u_j \\ v_j \\ \theta_j \end{matrix} \begin{vmatrix} \frac{EA}{L} & 0 & 0 & -\frac{EA}{L} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{12EI}{L^3} & \frac{6EI}{L^2} & 0 & -\frac{12EI}{L^3} & \frac{6EI}{L^2} \\ 0 & \frac{6EI}{L^2} & \frac{4EI}{L} & 0 & -\frac{6EI}{L^2} & \frac{2EI}{L} \\ -\frac{EA}{L} & 0 & 0 & \frac{EA}{L} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{12EI}{L^3} & -\frac{6EI}{L^2} & 0 & \frac{12EI}{L^3} & -\frac{6EI}{L^2} \\ 0 & \frac{6EI}{L^2} & \frac{2EI}{L} & 0 & -\frac{6EI}{L^2} & \frac{4EI}{L} \end{vmatrix} \quad (11)$$

şeklinde gösterilir. Transformasyon matrisi ise

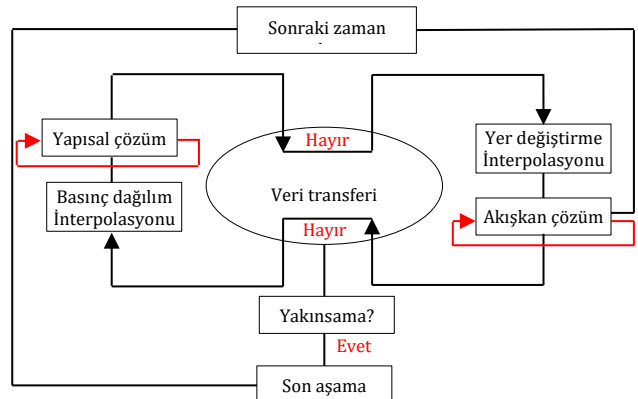
$$T = \begin{matrix} u_i \\ v_i \\ \theta_i \\ u_j \\ v_j \\ \theta_j \end{matrix} \begin{vmatrix} l & m & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -m & l & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & l & m & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -m & l & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (12)$$

olarak ifade edilir. Matris içeriğinde yer alan;  $l$  ve  $m$  terimleri elemanın yatay ve düşey eksen üzerindeki izdüşümleri olup,  $l = \cos \theta$ ,  $m = \sin \theta$  şeklinde gösterilir. Her bir eleman için oluşturulan global rijitlik matrisleri birleştirilerek noktaların birbirleriyle bağlantısı sağlanır ve sisteme ait global rijitlik matrisi elde edilir.

Yapısal sistemler üzerinde dış kuvvet etkisi ile oluşacak kesit reaksiyonlarının Sonlu Elemanlar Yöntemi ile hesabı statik çözüm vermektedir. Ancak dalga gibi periyodik olarak sisteme etkiyen kuvvetin her birim zaman içerisinde oluşturduğu deplasmanların bir sonraki yüklemde dikkate alınarak süperpoze edilmesi eş değer dinamik analiz olarak değerlendirilmektedir.

#### 5. ANSYS-FSI Analizi

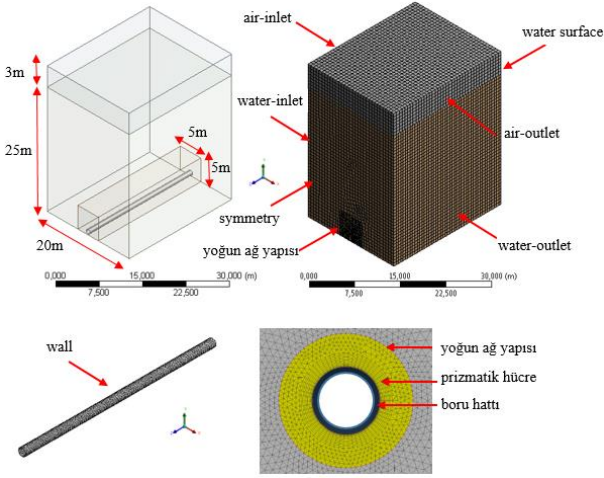
Bu çalışma kapsamında deniz boru hattı dinamik analizi iki yönlü ANSYS-FSI tekniği ile bilgisayar destekli olarak gerçekleştirilmiştir. İki yönlü sistemde, akışkan hareketinin katı bir yapı üzerindeki etkisi belirlenerek oluşan tepki akışkan akışına aktarılmaktadır. Bu durum her bir zaman adımında iterasyon yapılarak akışkan-katı etkileşimi senkronize olana kadar sürdürülür [19, 20]. Akışkanlar mekaniği denklemleri çözümü için Ansys-Fluent yazılımı kullanılırken, katı mekaniği hesaplamaları için Ansys Structural yazılımı kullanılmıştır. Bu çözümler, Ansys Workbench ortamında FSI yöntemine uygun birleştirilmiştir. Şekil 5'de iki yönlü FSI analizine ilişkin akış şeması verilmiştir.



Şekil 5. İki yönlü FSI analizi akış şeması

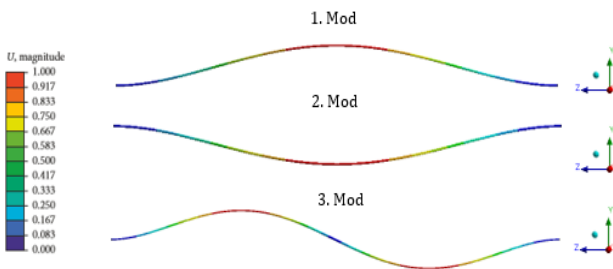
Çalışma kapsamında ANSYS Mechanical ile katı model ve ANSYS Fluent ile akışkan ortama ait hücre ağı yapısı, sınır şartları, analiz özellikleri ayrı ayrı tasarlanmıştır. Daha sonra boru hattına ait tüm yüzeyler akışkan-katı ara yüzeyi olarak seçilmiştir. Akışkan ortam  $x,y,z$  doğrultularında sırası ile

20×28×25m boyutlarında alınmıştır (Şekil 6). Boru hattı etrafında 5×5×25m'lik bölgede daha yoğun bir ağ yapısı oluşturulmuştur.



Şekil 6. Akışkan ortam geometrisi ve hücre ağı yapısı

Hekzahedral / prizmatik hücre ağı yapısı kullanılırken akışkan modeli için sıklaştırma yapılan bölgede ağ boyutu 0.01m diğer bölgelerde ise 0.30m kabul edilmiştir. Akışkan ve yapı etkileşiminin gerçekleştiği ara yüzde ise ağ boyutu 0.02m'dir. Boru hattı için sonlu elemanlar hücre ağı yapısı (CSM) kullanılmıştır. Akışkan ve katı ortam hücre sayısı yaklaşık olarak sırasıyla 1.15 milyon ve 42.000 olarak belirlenmiştir. Su yüzeyi ve hava arasındaki serbest yüzey Euler-Euler yaklaşımına dayanan VOF (volume of fluid) formülasyonları ile tanımlanmıştır. Türbülans etkisi RANS (Reynolds-averaged Navier-Stokes) ile simüle edilmiş ve akışkan k-ε türbülans modeli ile tanımlanmıştır. Analizlerde açık zaman entegrasyonu kullanılmıştır. Boru hattını temsil eden katı modelin hareketi sabit-sabit mesnet sınır şartları dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Deniz boru hattının ilk üç mod yapısı Şekil 7'de verilmiştir.



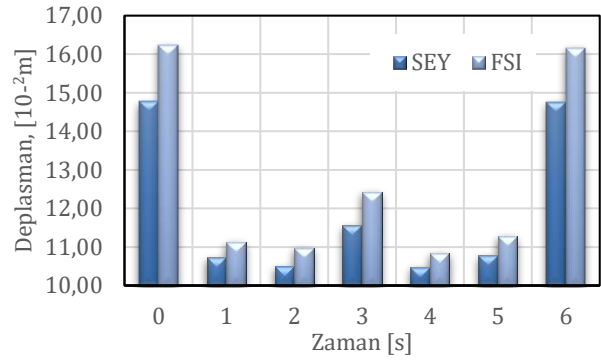
Şekil 7. Deniz boru hattı ilk üç mod şekli

Her iki çözücünün (ANSYS-Fluent ve ANSYS-Mechanical) nümerik koşullarını sekronize bir şekilde çözen System Coupling ile akışkan ve katı ara yüzünde basınç ve deplasman değerleri iki yönlü aktarılarak hesaplar yapılmıştır. Sistem, akış kuvvetlerindeki değişiklikler ve yapısal deplasmanlar öngörülen miktarın altına düşene kadar iteratif olarak çözülmüştür.

## 6. Bulgular ve Tartışma

Zamana bağlı değişen hidrodinamik kuvvetler altında Sonlu Elemanlar Yöntemi (SEY) ile iteratif çözüm yapılarak elde edilen deplasman değerleri bilgisayar destekli ANSYS-FSI analizi kullanılarak hesaplanan değerler ile karşılaştırılmıştır (Şekil 8). Değerlendirmeler akışkan partikülünün yörüngesel hareketini tamamladığı periyot boyunca (6s) incelenmiştir. Şekil 8'de görüldüğü gibi Sonlu Elemanlar Yöntemi ile elde edilen en büyük deplasman değeri t=6s anında 0.148m olarak hesaplanmıştır. ANSYS-FSI analizinde ise bu değer 0.162m olarak belirlenmiştir. İki yöntem arasındaki fark Denklem [13] ile hesaplanarak en fazla %9.46 olarak ifade edilmiştir.

$$\%Fark = \left| \frac{\omega_{ANSYS} - \omega_{SEY}}{\omega_{SEY}} \right| \times 100 \quad (13)$$



Şekil 8. En büyük deplasman değerleri

Boru hattı üzerindeki deplasmanlar incelendiğinde t=3s anında elde edilen 0.105m'nin en küçük deplasman değeri olduğu görülmektedir. Ayrıca ANSYS-FSI analizi ile hesaplanan deplasman da bu zaman adımında 0.108m'dir. Aradaki fark %1.03 olarak belirlenmiştir. Bu değer elde edilen en küçük yüzdelik fark değeridir. Hidrodinamik kuvvetler nedeni ile boru hattı üzerinde oluşan eğilme momenti  $M$  değerleri

$$EIv''(z) = M \quad (14)$$

bağıntısı ile elde edilmiştir. Bağlantıda geçen  $v$  boru hattında  $z$  koordinat eksenine bağlı deplasmanı,  $I$  atalet momentini,  $E$  ise Elastisite modülünü ifade etmektedir. Toplam yanal hidrodinamik kuvvet  $F_H$  ve düşey yönlü kaldırma kuvveti  $F_L$  nedeni ile oluşan maksimum eğilme momentinin ( $M_H$  ve  $M_L$ ) zaman ile değişimi Tablo 2'de ayrı ayrı verilmiştir.

Tablo 2'de görüldüğü gibi yanal hidrodinamik kuvvet etkisi, hidrodinamik kaldırma kuvveti etkisinden çok daha fazladır. Ayrıca akışkan partikülünün hareketine bağlı olarak baskın  $M_H$  eğilme momenti değerleri 3s'den sonra negatif değerler olarak ters yönde deplasmana sebep olmaktadır.



**Tablo 2.** Maksimum eğilme momenti değerleri

Zaman	Eğilme Momenti M <sub>H</sub> (KN.m)	Eğilme Momenti M <sub>L</sub> (KN.m)
t=1s	2333.42	592,34
t=2s	2658.05	408.92
t=3s	1306.84	1258.91
t=4s	-1850.21	389.44
t=5s	-3592.74	633.95
t=6s	-3974.25	3842.28

## 7. Sonuçlar

Bu çalışmada deniz boru hatlarının stabilitesini belirleyen en önemli çevresel faktör olan dalga kökenli hidrodinamik kuvvetlerin etkisi Sonlu Elemanlar Yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Sinüzoidal dalga hareketine maruz boru hattının, deniz tabanına gömülü olmayan 25m'si için yapılan hesaplarda Stokes 3. Mertebe Dalga Teorisi kullanılmıştır. Yanal hidrodinamik kuvveti oluşturan sürüklenme ve atalet kuvvetleri ile düşey yönlü hidrodinamik kaldırma kuvveti değerleri Morison Denklemi ile belirlenmiştir. Bu kuvvetler altında yapının dinamik davranışı, dalga periyodu boyunca 1s zaman aralıkları dikkate alınarak deforme olmuş sistem üzerine global rijitlik matrisinin revize edilmesi ile gerçekleştirilen iteratif yüklemeler ile incelenmiştir.

Sonlu Elemanlar Yöntemi ile periyot süresince maksimum deplasman değerleri hesaplanmıştır. Sonuçların doğrulamasını yapmak amacı ile akış analizini yapısal analiz ile birleştiren iki yönlü ANSYS-FSI (Fluid Structure Interaction) tekniği kullanılmıştır. ANSYS Mechanical ile katı model ve ANSYS Fluent ile akışkan ortam ayrı ayrı tasarlanmıştır. Daha sonra boru hattına ait tüm yüzeyler basınç ve deplasman aktarımının gerçekleştirildiği akışkan-katı ara yüzeyi olarak seçilmiştir. Sonuçlar karşılaştırılmış ve boru hattının en fazla deplasman yaptığı anda iki yöntem arasındaki farkın %9.46 oranında olduğu görülmüştür. Deplasman değerlerinin azalması ile aradaki fark oranı da azalmıştır. Bu da Sonlu Elemanlar Yöntemi kullanılarak yapılan eş değer dinamik analiz alternatif bir yaklaşım olabileceğini göstermektedir.

## Kaynakça

[1] Sarpkaya, T., Rajabi, F. 1980. Hydrodynamic drag on bottom-mounted smooth and rough cylinders in periodic flow. In Offshore Technology Conference. Offshore Technology Conference.

[2] Lundgren, H., Mathiesen, B., Gravesen, H. 1976. Wave loads on pipelines on the seafloor. In Proc., 1st Int. Conf. on Behaviour of Offshore Struct.(BOSS 76) (Vol. 1, pp. 236-247).

[3] Sumer, B. M., Jensen, B. L., Fredsøe, J. 1991. Effect of a plane boundary on oscillatory flow around a circular cylinder. Journal of Fluid Mechanics, 225, 271-300.

[4] Ballet, J. P., Hobbs, R. E. 1992. Asymmetric effects of prop imperfections on the upheaval buckling of pipelines. Thin-Walled Structures, 13(5), 355-373.

[5] Xiaoyun, G., Fuping, G., Qun, P. 2001. Wave-soil-pipe coupling effect on submarine pipeline on-bottom stability. Acta Mechanica Sinica, 17(1), 86-96.

[6] Ong, M. C., Utnes, T., Holmedal, L. E., Myrhaug, D., Pettersen, B. 2010. Numerical simulation of flow around a circular cylinder close to a flat seabed at high Reynolds numbers using  $k-\epsilon$  model. Coastal Engineering, 57(10), 931-947.

[7] Draper, S., An, H., Cheng, L., White, D. J., Griffiths, T. 2015. Stability of subsea pipelines during large storms. Phil. Trans. R. Soc. A, 373(2033), 20140106.

[8] Gökkuş, Ü. 1995. Computer-Aided Design of Submarine Pipelines, Water Science Technology, 233-241.

[9] Varol, B. Y., Gökkuş, Ü. 2012 Düzenli Dalga Etkisinde ve Asılı Konumda Bulunan Deniz Boru Hattının Tesir Çizgisi Yöntemi ile Analizi. Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 8(2), 31-42.

[10] Cokgör, S. Avcı, I. 2001. Hydrodynamic Forces on Partly Buried Tandem Twin Pipelines in Current, Ocean Engineering, 28:1349-1360.

[11] Lee, M. M. K. 1999. Strength, stress and fracture analyses of offshore tubular joints using finite elements. Journal of Constructional Steel Research, vol. 51, no. 3, pp. 265-286.

[12] CERC, 2002. Coastal Engineering Manual, Wave Mechanics, PartII, USA, Coastal Engineering Research Center, Vicksburg, MS, USA.

[13] Ergin, A. 2010. Coastal Engineering, Metu Press, Ankara, Turkey.

[14] Sorensen R. M. 2005, Basic Coastal Engineering, vol. 10, Springer Science & Business Media, Berlin, Germany.

[15] Le Mehaute, B. 1976. Similitude in coastal engineering. Journal of the waterways, harbors and coastal engineering division, 102(3), 317-335.

[16] Goda, Y. 2010. Random seas and design of maritime structures (Vol. 33). World Scientific Publishing Company.

[17] Keulegan, G. H., Carpenter, L. H. 1956. Forces on cylinders and plates in an oscillating fluid: US Department of Commerce. National Bureau of Standards.

[18] Yalçın, Y. Çevik, E. 2009. Kıyı Mühendisliği, Beta Basım A.Ş., İstanbul,

- [19] Wang E. Nelson T., 2002. Structural dynamic capabilities of ANSYS," in Proceedings of the ANSYS 2002 Conference, Pittsburg, PA, USA.
- [20] Benra, F. K., Dohmen, H. J., Pei, J., Schuster, S., Wan, B. 2011. A comparison of one-way and two-way coupling methods for numerical analysis of fluid-structure interactions. Journal of applied mathematics.

## 5-Merkapto-2-(3-metil-tiyofen-2-il-metilidenamino)-1,3,4-tiyadiazol Bileşiğinin Sentezi, Karakterizasyonu ve DFT Hesaplamaları

Murat BEYTUR<sup>\*1</sup>, Onur AKYILDIRIM<sup>2</sup>, Özlem AKTAŞ YOKUŞ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Kafkas Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 36100, Kars, Türkiye

<sup>2</sup>Kafkas Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 36100, Kars, Türkiye

<sup>3</sup>Kafkas Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, 36100, Kars, Türkiye

(Alınış / Received: 21.12.2018, Kabul / Accepted: 12.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

B3LYP,  
GIAO,  
Tiyadiazol,  
Polarizebilite,  
Hiperpolarizebilite,  
6-311G+(d,p)

**Özet:** 5-Merkapto-2-(3-metil-tiyofen-2-il-metiliden-amino)-1,3,4-tiyadiazol bileşiği sentezlenmiş ve IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen bileşiğin geometrik optimizasyonu Gaussian G09W yazılımı kullanılarak DFT/B3LYP yöntemi ve 6-311G+(d,p) temel seti yapılmıştır. Elde edilen optimize yapıdan molekülün geometrik yapıları, titreşim dalga sayıları, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C nükleer manyetik rezonans kimyasal kayma değerlerinin kuantum kimyasal hesaplamaları elde edilmiştir. Bu değerler ile deneysel spektroskopik değerler karşılaştırılmıştır. Teorik değerlerin deneysel değerleri desteklediği gözlemlenmiştir. İlave olarak, ilgili bileşiğin, çizgisel olmayan optik özellikleri; tek nokta enerji hesabında polar hesapları yapılarak polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri hesaplanmıştır. Son olarak, Mulliken atomik yükleri, HOMO-LUMO enerjileri, dipol momentleri, toplam enerjileri, iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, moleküler yumuşaklık, moleküler sertlik ve elektronegatifliği aynı metodlar ve aynı set kullanılarak hesaplanmıştır.

## Synthesis, Characterization and DFT Calculations of 5-Mercapto-2-(3-methyl-thiophene-2-yl-methylidenamino)-1,3,4-thiadiazole

### Keywords

B3LYP,  
GIAO,  
Thiadiazole,  
Polarizability,  
Hyperpolarizability  
6-311G+(d,p)

**Abstract:** 5-Mercapto-2-(3-methyl-thiophene-2-yl-methylidenamino)-1,3,4-thiadiazole compound was synthesized, and it was characterized by IR, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopic methods. Geometrical optimization of the synthesized compound was carried out by DFT/B3LYP method and 6-311G+(d,p) basic sets by using Gaussian G09W computer software. From the optimized structure, the geometric structures of the molecule, vibration wave numbers, quantum chemical calculations of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance chemical shift values were obtained. These values were compared with experimental spectroscopic values. It was observed that theoretical values support the experimental values. Additionally, polarizability and hyperpolarizability values of non-linear optical characteristic of the related compounds were calculated using polar calculations in single point energy account. Finally, Mulliken atomic charges, HOMO-LUMO energies, dipol moments, total energies, ionization potential, electron information, molecular softness, molecular stiffness and electronegative characteristics were calculated by using the same methods and same sets.

### 1. Giriş

Beş üyeli heterosiklik halka içeren bileşiklerin olağanüstü kimyasal davranış sergilediği ve çok yönlü biyolojik aktivitelerin geniş bir spektrum sergilediği gözlemlenmiştir. Tiyadiazol kükürt ve azot atomu içeren beş üyeli bir halka sistemidir. Tiyadiazol, 1,2,3-tiyadiazol, 1,2,5-tiyadiazol, 1,2,4-tiyadiazol ve 1,3,4-tiyadiazol gibi izomerleri olan bir heterosiklik

bileşiktir. 1,3,4-Tiyadiazol en çok çalışılan izomerdir. Farklı özelliklere sahip beş üyeli heterosiklik bileşiklerin sentezlenmesi için birçok farklı türeve dönüştürülmüştür [1,2]. Farklı özelliklere sahip beş üyeli heterosiklik bileşiklerin sentezlenmesi için literatürde birçok farklı yöntem yayınlanmıştır [1, 2]. Eşsiz bir yapı olan 1,3,4-tiyadiazol, heterosiklik kimya ve tıbbi kimyada önemli bir motiftir [3]. Örneğin, 1,3,4-tiyadiazol kısımları içeren birçok ilaç piyasada

\*İlgili yazar: muratbeytur83@gmail.com

mevcuttur, örneğin, asetazolamid, methazolamid, sülfamethazol [4], Desaglybuzole (antidiyabetik), Furidiazin (antimikrobiyal) ve Butazolamid (diüretik) ticari olarak temin edilebilen yapısında 1,3,4-tiyadiazol grubu bulunduran ilaçlardır. 1,3,4-Tiyadiazol türevleri antimikrobiyal [5], antikanser [6, 7], antipsikotik [8], antitüberküler [9], antihistamin [10], antikonvülsan [11], antiinflamatuvar [12], antilishmanyal [13], anti-hepatit B viral [14], antiparkinson [15] ve antidiyabetik [16] gibi birçok uygulama alanlarına sahiptir. Tiyadiazol halkasında -N=C-S yapısının varlığı, belirtilen çoklu aktiviteler içermektedir. Tiyadiazol kısmı "hidrojen bağlama bölgesi" ve "iki elektron verici sistem" olarak görev yapar. Ayrıca, tiyadiazollerin aromatikliği düşük toksisiteye ve in-vivo dayanıklılığa katkıda bulunur [6]. 1,3,4-Tiyadiazolün kükürt atomu, gelişmiş liposolubilitate sağlar ve 1,3,4-tiyadiazolün mezoionik doğası, bu bileşik sınıfının, iyi bir doku geçirgenliğine sahip olmasını sağlar. 1,3,4-tiyadiazol-2-tiyollerin farmakofor aktivitesi yaygın olarak bilinmektedir [17].

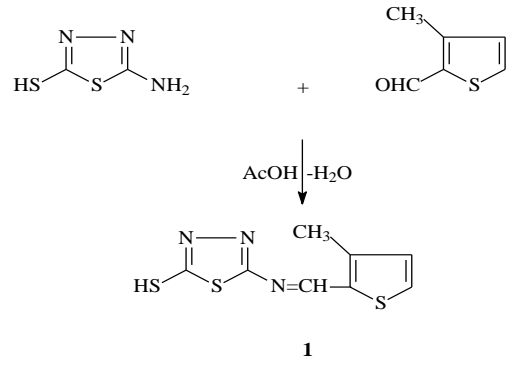
Schiff bazları, bir primer aromatik amin ve farklı aldehit veya keton arasında bir kondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirilerek hazırlanmıştır. Bunlar ilaç ve farmasötik alanda hayati bir rol oynayan azometin grubuna (NCH) sahip önemli bir biyoaktif molekül sınıfıdır. Bu nedenle, Schiff bazlarının tüm türevleri terapötik olarak aktiftir ve birçok yayında rapor edilmiştir. Çok çeşitli endüstriyel ve farmakolojik uygulamalara sahiptirler. Farklı 2-amino substitüe 1,3,4-tiyadiazoller ve bunların Schiff bazı türevleri biyolojik ve farmakolojik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir [18]. Schiff bazı bağlı 1,3,4-Tiyadiazol türevleri, antikanser, antibakteriyel, antidepresan, antidiyabetik ve antifungal aktiviteleri bile sergiler [19].

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Deneysel

Bu çalışmada, kimyasal reaktifler ve bütün çözücüler Merck AG, Aldrich ve Fluka firma distribütörlerinden satın alınmıştır. Sentezlenen bileşiğin erime noktası Stuart melting point SMP30 marka erime noktası cihazı kullanılarak belirlenmiştir. IR spektrumu ALPHA-P BRUKER FT-IR spektrometresinde alınmıştır. <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları BRUKER ULTRASHIELD PLUS BIOSPIN marka 400 MHz'lik NMR cihazında alınmıştır.

**5-Merkapto-2-(3-metil-tiyofen-2-il-metiliden-amino)-1,3,4-tiyadiazol (1):** 2-Amino-5-merkaptol-1,3,4-tiyadiazol'ün (10 mmol) glacial asetik asit çözeltisi (20 ml, %100) 3-metil-2-tiyofen-karboksialdehid (10 mmol) ile muamele edildi ve 2 saat reflux edilip süzüldü. Süzüntü etanolden 3 kez

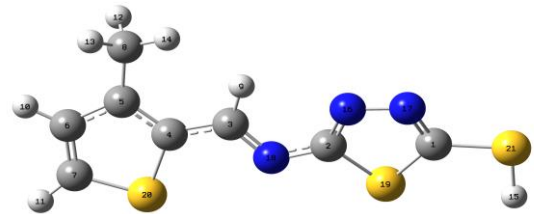


Şekil 1. Bileşik 1'in sentez yöntemi

kristallendirildi. Verim: 1.67 g (70%); mp: 223 °C; IR (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2585 (SH), 1581 (C=N), 2670 (SH); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  2.50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.12 (d, 1H, ArH;  $J=4.80$  Hz), 7.96 (d, 1H, ArH;  $J=5.20$  Hz), 8.74 (s, 1H, N=CH), 14.41 (s, 1H, SH); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  14.16 (CH<sub>3</sub>), 132.21, 134.32, 134.79, 148.45 (Ar-C), 159.69 (N=CH), 164.39 (Tiyazol C<sub>2</sub>), 186.56 (Tiyazol C<sub>5</sub>).

### 2.2. Hesaplama detayları

5-Merkapto-2-(3-metil-tiyofen-2-il-metiliden-amino)-1,3,4-tiyadiazol'ün moleküler modellemesi Gaussian 09W programında [20] DFT yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2). Çıktı dosyaları GaussView 5 yazılımı ile görselleştirilmiştir [21]. DFT (Yoğunluk fonksiyonel teorisi) yöntemi [22, 23] ile 6-311G+(d,p) temel seti kullanılarak ilgili molekülün optimize edilmiş geometrisi, elektronik, spektroskopik, termodinamik özellikleri ve lineer olmayan optik özellikleri incelenmiştir. VEDA 4F programı ile detaylı bir titreşim analizi gerçekleştirilmiştir [24, 25]. <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumları, B3LYP ve HF yöntemleriyle 6-311G+(d, p) seviyesinde GIAO'ya (gauge including atomik orbital) göre hesaplanmıştır [26-29]. Sentezlenen yeni bileşiğin birinci dereceden hiperpolarizebilite ve ilişkili özellikleri [30-32], moleküler elektrostatik potansiyel yüzeyi aynı yöntem ve aynı temel set ile elde edilmiştir.



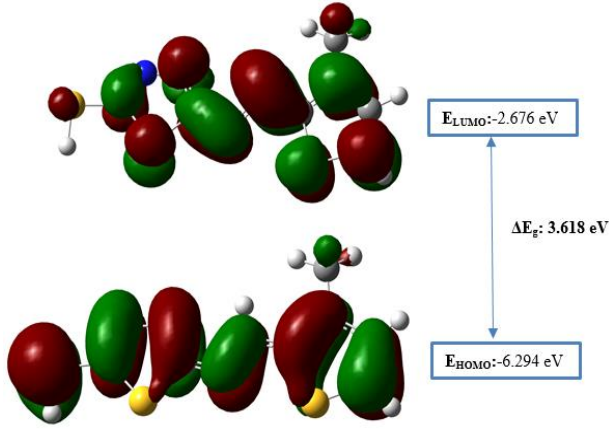
Şekil 2. Sentezlenmiş yeni bileşiğinin (6-311G+(d,p)) gaussian görünümü

## 3. Bulgular

### 3.1. Elektronik özellikler

HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) ve LUMO (en düşük dolu olmayan moleküler orbital), kuantum kimyasal hesaplamalar vasıtasıyla elektronik çalışmalarda çok önemli parametrelerdir. HOMO

enerjisi elektron verme yeteneğini, LUMO enerjisi elektron çekme yeteneğini karakterize eder. HOMO ile LUMO arasındaki boşluk, molekülün kimyasal stabilitesini karakterize eder [33]. Sentezlenen yeni bileşiğin toplam enerjisi, HOMO ve LUMO enerjileri (Şekil 3), enerji boşluğu ( $\Delta E = (E_{LUMO} - E_{HOMO})$ ), iyonizasyon potansiyeli ( $I = -E_{HOMO}$ ), elektron afinitesi ( $A = -E_{LUMO}$ ), mutlak elektronegatiflik ( $\chi = (I + A)/2$ ), mutlak sertlik ( $\eta = (I - A)/2$ ) ve yumuşaklık ( $\sigma = 1/2\eta$ ) DFT/B3LYP yöntemine göre 6-311G+(d,p) temel seti ile hesaplanmış ve elde edilen sonuç Tablo 1'te verilmiştir.



**Şekil 3.** Molekülün için sınır moleküler yörünge resimleri ve enerjileri

Sentezlenen yeni bileşiğin HOMO ve LUMO enerjileri -6.294 ve -2.676 eV olarak hesaplanmış ve HOMO ile LUMO orbital arasındaki enerji boşluğu B3LYP/6311G+(d,p) temel setinde 3.618 eV olarak gözlemlenmiştir. Elde edilen nispeten küçük HOMO-LUMO enerji aralığı yük transferinin molekül içinde gerçekleştiğini göstermektedir. İncelenen moleküllerde HOMO-LUMO enerji boşluğu için daha düşük değerler daha polarize, daha reaktif ve daha az kararlı olmasını sağladığı iyi bilinmektedir. Küçük HOMO-LUMO enerji boşluklarına sahip moleküler sistemler de yumuşak molekül olarak adlandırılır. Sınır moleküler orbital boşluğu, bir molekülün elektronegatifliğini, kimyasal sertlik ve yumuşaklığını, kimyasal reaktivitesini ve optik polarizasyonunu karakterize etmede yardımcı olur [34]. Elektronegatiflik, kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklık HOMO ve LUMO enerji değerleri kullanılarak hesaplanabilir [35].  $\eta$ ,  $S$  ve  $\chi$  parametreleri B3LYP/6-311+(d,p) seviyesi kullanılarak 1.809, 0.904 ve 4.485 eV olarak hesaplanmıştır.

**Tablo 1.** B3LYP/6-311G+(d,p) seviyesinde elde edilen sentezlenen bileşik için hesaplanmış elektronik özellikler

elektronik Özellik	B3LYP (eV)
I; İyonlaşma Potansiyeli	6.294
A; Elektron İlgisi	2.676
$\eta$ ; Moleküler Sertlik	1.809
S; Moleküler Yumuşaklık	0.904
$\chi$ ; elektronegatiflik	4.485
$\Delta E$	3.618

## 3.2. Spektroskopik özellikler

### 3.2.1. İnfrared spektrum analizi

Titreşim analizinin temel amacı, incelenen sistemin özel moleküler yapıları ile bağlantılı titreşim modlarını belirlemektir. Titreşimsel dalga boyları, 6-311+(d,p) temel seti ile B3LYP seviyesi kullanılarak hesaplanmıştır. Yapılan analiz sonucunda hesaplanan frekanslar içerisinde negatif frekans gözlemlenmemiştir. Bu sonuç elde ettiğimiz yapının kararlı bir yapı olduğunu göstermektedir. Teorik olarak elde edilen dalgasayı Tablo 2'de gösterildiği gibi Veda4f programından yararlanılmıştır [36]. Dispersiyon kuvvetlerinin etkisinin önemli olduğu durumlar haricinde, DFT yöntemi çok sayıda bileşiğe uygulanabilir. DFT seviyeleri, deneysel spektruma göre yüksek doğrulukta titreşim spektrumuna sahiptir. Ancak, DFT hesaplarının vakumda serbest bir molekül için gerçekleştirildiği, farklı moleküler içi ve moleküller arası etkileşimlere maruz kalan örnekler yetersiz kaldığı göz önünde bulundurulmalıdır. Ek olarak, DFT düzeylerinin, anormonikliğin ihmali, elektron korelasyon etkilerinin eksik eklenmesi ve temel set eksiklikleri nedeniyle deneysel olanlara göre daha yüksek dalga boyları verdiği iyi bilinmektedir. Bu yüzden, yukarıda verilen sistematik hataları düzeltmek için 0,958 ampirik bir ölçekleme faktörü kullanılmıştır [37, 38].

Aromatik sistemlerin, aromatik CH gerilme titreşimleri nedeniyle 3200-3000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde genellikle titreşim bantları sergiledikleri iyi bilinmektedir. Sentezlenmiş yeni molekül için kaydedilen FT-IR spektrumunda, 3093 ve 3072  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen bant aromatik CH gerilme titreşimidir. Hesaplanan spektrumdaki karşılık gelen bantlar 3108-3069  $\text{cm}^{-1}$  aralığında bulunmuştur. Tablo 2'teki Veda4f katkılarından da anlaşıldığı gibi, bu modlar neredeyse % 100'e katkıda bulunan saf germe titreşimleridir.

### 3.2.2. $^1\text{H}$ ve $^{13}\text{C}$ NMR spektral analiz

Aromatik karbon atomlarının 100-150 ppm aralığında NMR sinyali verdiği iyi bilinmektedir [39, 40]. Ancak, elektronegatif atomlara bir koordinasyon halinde, aromatik karbon atomlarından kaynaklanan bu NMR sinyalleri daha yüksek değerlere kaymaktadır. Çalışmamızda, tiyazol halkasındaki karbon atomları, 148.45-132.21 ppm aralıklarında NMR sinyali verir ve bu sinyaller teorik olarak, 158.67-136.22 ppm aralıklarında gözlemlenmiştir. Tiyadiazol halkasındaki karbon atomları C1 ve C2 deneysel olarak 167.39, 186.54 teorik olarak 172.25, 184.49 olarak gözlemlenmiştir. Tiyadiazol halkasındaki karbonların bu kadar düşük alanda çıkmasının sebebi elektronegatif S ve N atomlarının yapıda bulunmasından dolayıdır. Metil grubu karbon atomları (C8) deneysel 14.16 teorik ise 14.83 ppm'de sinyaller verir. Aromatik karbon verileri literatürde verilen değerlerle uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

**Tablo 2.** Molekül için gözlenen ve hesaplanan titreşimsel dalga sayılarının karşılaştırılması ve değerlendirilmesi

Titreşim Türlerinin Değerlendirilmesi	Den*.	DFT*
$\tau$ S <sub>20</sub> C <sub>7</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> (38), $\tau$ C <sub>3</sub> C <sub>5</sub> S <sub>20</sub> C <sub>4</sub> (16)	471	476
$\tau$ C <sub>1</sub> N <sub>17</sub> N <sub>16</sub> C <sub>2</sub> , $\tau$ N <sub>16</sub> C <sub>2</sub> N <sub>18</sub> C <sub>3</sub> , $\tau$ N <sub>18</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> (48), $\tau$ C <sub>7</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> (12)	556	588
$\nu$ S <sub>19</sub> C <sub>1</sub> , $\nu$ S <sub>21</sub> C <sub>1</sub> (48), $\delta$ S <sub>19</sub> C <sub>1</sub> N <sub>17</sub> , $\delta$ S <sub>21</sub> C <sub>1</sub> N <sub>17</sub> (11), $\tau$ C <sub>1</sub> N <sub>17</sub> N <sub>16</sub> C <sub>2</sub> , $\tau$ N <sub>16</sub> C <sub>2</sub> N <sub>18</sub> C <sub>3</sub> , $\tau$ N <sub>18</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> (12)	583	599
$\nu$ S <sub>20</sub> C <sub>7</sub> (24), $\delta$ S <sub>20</sub> C <sub>7</sub> C <sub>6</sub> (20),	633	676
$\tau$ H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> N <sub>18</sub> C <sub>2</sub> , $\tau$ H <sub>10</sub> C <sub>6</sub> C <sub>7</sub> S <sub>20</sub> , $\tau$ H <sub>11</sub> C <sub>7</sub> S <sub>20</sub> C <sub>4</sub> (83)	679	712
$\nu$ N <sub>18</sub> C <sub>2</sub> , $\nu$ C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> , $\nu$ C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> (10), $\delta$ C <sub>2</sub> N <sub>18</sub> C <sub>3</sub> (12)	739	777
$\tau$ H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> N <sub>18</sub> C <sub>2</sub> , $\tau$ H <sub>10</sub> C <sub>6</sub> C <sub>7</sub> S <sub>20</sub> , $\tau$ H <sub>11</sub> C <sub>7</sub> S <sub>20</sub> C <sub>4</sub> (81), $\tau$ S <sub>20</sub> C <sub>7</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> (11)	832	864
$\tau$ H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> N <sub>18</sub> C <sub>2</sub> , $\tau$ H <sub>10</sub> C <sub>6</sub> C <sub>7</sub> S <sub>20</sub> , $\tau$ H <sub>11</sub> C <sub>7</sub> S <sub>20</sub> C <sub>4</sub> (84)	950	958
$\nu$ N <sub>17</sub> N <sub>16</sub> (16), $\nu$ S <sub>19</sub> C <sub>1</sub> , $\nu$ S <sub>21</sub> C <sub>1</sub> (35), $\delta$ S <sub>19</sub> C <sub>1</sub> N <sub>17</sub> , $\delta$ S <sub>21</sub> C <sub>1</sub> N <sub>17</sub> (12), $\delta$ H <sub>15</sub> S <sub>21</sub> C <sub>1</sub> (12), $\delta$ C <sub>1</sub> N <sub>17</sub> N <sub>16</sub> , $\delta$ N <sub>16</sub> C <sub>2</sub> N <sub>18</sub> (15)	1030	1035
$\nu$ C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> , $\nu$ C <sub>7</sub> C <sub>6</sub> (17), $\delta$ H <sub>11</sub> C <sub>7</sub> S <sub>20</sub> (35), $\delta$ H <sub>10</sub> C <sub>6</sub> C <sub>7</sub> (31)	1067	1071
$\nu$ N <sub>17</sub> N <sub>16</sub> (44), $\delta$ C <sub>1</sub> N <sub>17</sub> N <sub>16</sub> , $\delta$ N <sub>16</sub> C <sub>2</sub> N <sub>18</sub> (19), $\delta$ N <sub>17</sub> N <sub>16</sub> C <sub>2</sub> (10),	1090	1096
$\nu$ N <sub>18</sub> C <sub>2</sub> , $\nu$ C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> , $\nu$ C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> (30), $\nu$ N <sub>17</sub> N <sub>16</sub> (14), $\delta$ N <sub>17</sub> N <sub>16</sub> C <sub>2</sub> (16),	1114	1139
$\nu$ C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> , $\nu$ C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> (24), $\delta$ H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> N <sub>18</sub> (15) $\delta$ , C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> (18)	1210	1229
$\nu$ C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> , $\nu$ C <sub>7</sub> C <sub>6</sub> (20), $\delta$ H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> N <sub>18</sub> (52),	1251	1314
$\nu$ C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> , $\nu$ C <sub>7</sub> C <sub>6</sub> (13), H <sub>11</sub> C <sub>7</sub> S <sub>20</sub> (16), $\delta$ H <sub>12</sub> C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> , $\delta$ H <sub>13</sub> C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> , $\delta$ H <sub>14</sub> C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> (35),	1323	1352
$\nu$ N <sub>16</sub> C <sub>2</sub> , $\nu$ N <sub>17</sub> C <sub>1</sub> , $\nu$ N <sub>18</sub> C <sub>3</sub> (58), $\nu$ C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> , $\nu$ C <sub>7</sub> C <sub>6</sub> (14)	1363	1379
$\delta$ H <sub>12</sub> C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> , $\delta$ H <sub>13</sub> C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> , $\delta$ H <sub>14</sub> C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> (58), $\tau$ H <sub>12</sub> C <sub>8</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> , $\tau$ H <sub>13</sub> C <sub>8</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> , $\tau$ H <sub>14</sub> C <sub>8</sub> C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> (17)	1413	1428
$\nu$ N <sub>16</sub> C <sub>2</sub> , $\nu$ N <sub>17</sub> C <sub>1</sub> , $\nu$ N <sub>18</sub> C <sub>3</sub> (10), $\nu$ C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> , $\nu$ C <sub>7</sub> C <sub>6</sub> (44)	1507	1509
$\nu$ N <sub>16</sub> C <sub>2</sub> , $\nu$ N <sub>17</sub> C <sub>1</sub> , $\nu$ N <sub>18</sub> C <sub>3</sub> (59), $\delta$ H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> N <sub>18</sub> (14), $\delta$ H <sub>9</sub> C <sub>3</sub> N <sub>18</sub> (14),	1581	1553
$\nu$ S <sub>21</sub> H <sub>15</sub> (100)	2586	2567
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> , C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> (99)	2863	2908
$\nu$ C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> , $\nu$ C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> , $\nu$ C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> (99)	2950	2957
$\nu$ C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , $\nu$ C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> , $\nu$ C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> (95)	3072	3069
$\nu$ C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> , $\nu$ C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> , $\nu$ C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> (99)	3093	3108

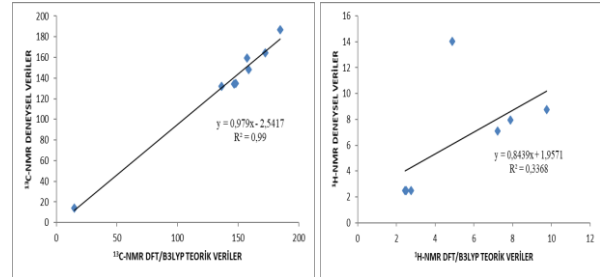
<sup>1</sup>H-NMR spektrumu için, aromatik protonlar (H10 ve H11) deneysel olarak 7.96 ve 7.12 ppm'de, teorik olarak 7.89 ve 7.22 ppm'de sinyaller verir. Metil grubu protonları (H12, H13, H14), <sup>13</sup>C-NMR spektrumunda olduğu gibi yüksek bölgelerde NMR sinyallerini verir. Çalışmamızda, metil protonlarından kaynaklanan NMR sinyalleri deneysel olarak 2.50 ppm'de teorik olarak 2.76-2.45 ppm aralıklarında gözlenmiştir. Bileşiğinin deneysel ve teorik <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR sonucu Tablo 3'de verilmiştir. <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değerleri beklenen bölgelerde bulunduğu söylenebilir.

**Tablo 3.** Sentezlenen molekül TMS'ye göre hesaplanmış ve deneysel <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR izotropik kimyasal kayma değerleri

No	Deneysel	DFT/6-311+G(d,p)/DMSO	Fark/DMSO
C1	164.39	172.25	-7.86
C2	186.56	184.49	2.07
C3	159.69	157.19	2.50
C4	134.32	146.67	-12.35
C5	148.45	158.67	-10.22
C6	132.21	136.22	-4.01
C7	134.79	148.08	-13.29
C8	14.16	14.83	-0.67
H9	8.74	9.77	-1.03
H10	7.12	7.22	-0.10
H11	7.96	7.89	0.07
H12	2.50	2.45	0.05
H13	2.50	2.50	0.00
H14	2.50	2.76	-0.26
H15	14.01	4.89	9.12

Sentezlenen yeni bileşiğin R değeri değerlendirildiğinde; DFT/B3LYP/6311+G(d,p) için; <sup>13</sup>C: 0.99, <sup>1</sup>H: 0.34 olduğu görülmüştür. Bulunan standart hata oranı  $\delta_{calc} = a \delta_{exp} + b$  formülüne göre hesaplanmıştır (Şekil 4). Teorik ve deneysel karbon ve proton kimyasal kayma oranları arasında a, b ve R

değerine göre doğrusal bir korelasyon gözlenmiştir. İncelenen molekül için hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen değerler arasında bir uyum görülmüştür. Buna karşın, SH protonu için hesaplanan değerler ile deneysel değerler arasında beklenenden daha yüksek bir fark ortaya çıkmıştır. Bunun nedeni 1,3,4-Tiyadiazol halkasındaki S-H protonunun asidik özellik taşıması gösterilebilir. Proton ayrıldıktan sonra S atomu üzerinde kalan elektron çifti halka üzerinde delokalize olmuştur. Bu da oluşan anyonun kararlılığını artırır, dolayısıyla SH protonunu asidik yapar.

**Şekil 4.** Molekülün DFT/B3LYP(DMSO) yöntemiyle teorik ve deneysel <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR kimyasal kayma değerlerinin karşılaştırılması

### 3.3. Çizgisel olmayan optik özellikler (NLO)

Polarizebilite ve hiperpolarizebilite, elektrik alanındaki uygulandığı alanda sistemin yanıtını karakterize eder. Elektrik polarizasyonu, atomik ve moleküler sistemlerin temel bir özelliğidir. NLO materyalleri, optik iletişim, optik bilgi işlem, optik anahtarlama ve dinamik görüntü işleme gibi optoelektronik alanındaki gelecekteki potansiyel uygulamaları ile son yıllarda ilgi çekmiştir. Yüksek moleküler hiperpolarizebilite nedeniyle, organik



materyaller önemli derecede NLO özelliği gösterir. NLO aktivitesi üzerine farklı inorganik, organik ve organometalik moleküler sistemler çalışılmıştır [41, 42]. Moleküler yapılar ve lineer olmayan optik özellikler arasındaki ilişkileri araştırmak için, toplam statik dipol moment ( $\mu$ ), bağıl polarizebilite ( $\alpha$ ), polarizebilite anizotropisi ( $\Delta\alpha$ ), temel durumdaki hiperpolarizebilite ( $\beta$ ) değerleri DFT/B3LYP/6311+G(d,p) temel seviyesine göre hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Tablo 4'de verilmiştir.

**Tablo 4.** Molekülün (B3LYP/6-311+G(d,p)) hesaplanan dipol moment, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri

	DFT/B3LYP
$\mu_x$	3.6407 debye
$\mu_y$	-1.5456 debye
$\mu_z$	0.8052 debye
$\mu_{\text{Toplam}}$	4.0363 debye
$\alpha$	$30.91 \times 10^{-24}$ esu
$\Delta\alpha$	$34.664 \times 10^{-24}$ esu
$\beta$	$9.945 \times 10^{-24}$ esu

Tablo 4'deki verilere göre, hesaplanan dipol moment 4.0363 Debye olarak gözlemlenmiştir. B3LYP/6-311+G(d,p) temel setine göre elde edilen  $\alpha$ ,  $\Delta\alpha$  ve  $\beta$  parametreleri sırasıyla  $30.91 \times 10^{-24}$  esu,  $34.664 \times 10^{-24}$  esu ve  $9.945 \times 10^{-24}$  esu olarak hesaplanmıştır. Ürenin  $\beta$  değeri  $0.77 \times 10^{-30}$  esu olarak bilinmektedir. Elde edilen hiperpolarizebilite değeri üre ile karşılaştırıldığında, sentezlenen molekülün önemli NLO aktivitesine sahip olduğu söylenebilir.

### 3.4. Mulliken yüklerinin incelenmesi

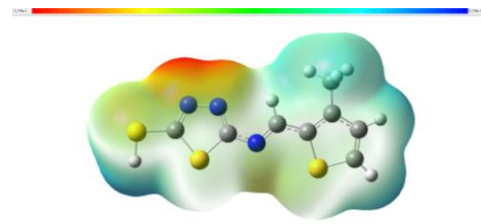
Popülasyon analizi yöntemlerinden en yaygın olarak kullanılanı Mulliken yük dağılımı yöntemidir [43]. Bu yöntem atomik orbitallerin lineer kombinasyonu moleküler orbitallerin elde edilmesine dayanır. Fakat bu dağılım her bir elementin elektronegativitesini tam olarak yansıtmaz [44-46]. Bazı aşırı durumlarda bir orbitalde negatif elektron nüfusu verebilir veya bir orbitalde ikiden fazla elektron hesaplayabilir. Sonuç olarak Mulliken yükleri deneysel sonuçları nicel olarak tahmin etmekten ziyade nitel bir takım tahminler yapmak için de kullanılır. Sentezlenen yeni bileşiğin atomik yüklerini hesaplamak için Mulliken yoğunluk analizi DFT/B3LYP/6-311+G(d,p) yöntemiyle hesaplanmıştır (Tablo 5). Bu sonuçlara göre; negatif yükler çalışılan molekülün elektronegatifliği en yüksek olan O ve C atomları üzerinde toplanmıştır.

**Tablo 5.** Sentezlenen yeni bileşiğin teorik hesaplanan mulliken atomik yük değerleri

	B3LYP		B3LYP		B3LYP
<b>C1</b>	-0.204	<b>C8</b>	-0.913	<b>H15</b>	0.057
<b>C2</b>	0.185	<b>H9</b>	0.140	<b>N16</b>	-0.246
<b>C3</b>	0.718	<b>H10</b>	0.130	<b>N17</b>	0.142
<b>C4</b>	0.150	<b>H11</b>	0.167	<b>N18</b>	0.169
<b>C5</b>	-0.373	<b>H12</b>	0.174	<b>S19</b>	0.126
<b>C6</b>	0.258	<b>H13</b>	0.153	<b>S20</b>	-0.356
<b>C7</b>	-0.238	<b>H14</b>	0.148	<b>S21</b>	-0.386

### 3.5. Moleküler elektrostatik potansiyeli

Bir molekül etrafındaki olası etkileşim alanlarının yanı sıra hidrojen bağlama etkileşimlerinin belirlenmesi moleküler elektrostatik potansiyeli için çok güçlü bir tanımlayıcıdır [47]. MEP, hedef moleküllerde elektrofilik ve nükleofilik bölgeleri tahmin ederek, incelenen bir sistemin reaktivitesini belirleyebilir. MEP'nin mavi rengi ile temsil edilen pozitif bölge nükleofilik bir bölgedir, kırmızı renkle temsil edilen negatif bölge ise bir elektrofilik bölge ile ilişkilidir (Şekil 5). MEP, en negatif potansiyelin oksijen atomu civarında olduğunu gösterirken, azot ve kükürt az miktarda negatif potansiyel taşır. Diğer tüm protonların küçük pozitif potansiyeli vardır.



**Şekil 5.** Molekülün DFT/B3LYP(DMSO) yöntemiyle elde edilmiş moleküler elektrostatik potansiyeli

### 4. Tartışma ve Sonuç

5-Merkapto-2-(3-metil-tiyofen-2-il-metilidenamino)-1,3,4-tiyadiazol bileşiği, 2-Amino-5-merkapto-1,3,4-tiyadiazol ile 3-metil-2-tiyofen-karboksialdehidin reaksiyonundan sentezlenmiştir. Bu bileşiğin yapısı IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Teorik olarak IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektral değerleri hesaplanmış ve elde edilen bu değerler deneysel verilerle mukayese edilmiştir. Deneysel ve teorik verilerin uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Teorik olarak molekülün (B3LYP/6-311+G(d,p)) dipol moment, polarizebilite ve hiperpolarizebilite değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar referans madde olarak üre ile karşılaştırılmış hiperpolarizebilite değeri ürenin hiperpolarizebilite daha iyi olduğu görülmüştür. Sentezlenen molekülün önemli çizgisel olmayan optik özelliğe sahiptir. Ayrıca, son olarak, molekülün Mulliken yükleri ve moleküler elektrostatik potansiyeli teorik olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, sentezlenen yeni molekül için hem deneysel hem de teorik yöntemlerle yapısal, spektroskopik, elektronik ve elektriksel karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

### Kaynakça

- [1] Gür, M., Muglu, H., Çavus, M. S., Güder, A., Sayiner, H. S., Kandemirli, F. 2017. Synthesis, Characterization, Quantum Chemical Calculations and Evaluation of Antioxidant Properties of 1,3,4-Thiadiazole Derivatives Including 2- and 3-Methoxy Cinnamic Acids. Journal of Molecular Structure. 1134, 40-50.

- [2] Gür, M., Şener, N., Muğlu, H., Çavuş, M. S., Özkan, O. E., Kandemirli, F., Şener, İ. 2017. New 1,3,4-Thiadiazole Compounds Including Pyrazine Moiety: Synthesis, Structural Properties and Antimicrobial Features, *Journal of Molecular Structure*. 1139, 111-118.
- [3] Yang, S. J., Lee, S. H., Kwak, H. J., Gong Y. D. 2013. Regioselective Synthesis of 2-Amino-Substituted 1,3,4-Oxadiazole and 1,3,4-Thiadiazole Derivatives via Reagent-Based Cyclization of Thiosemicarbazide Intermediate, *The Journal of Organic Chemistry*. 78 (2), 438-444.
- [4] Farghaly, T. A., Abdallah, M. A., Masaret, G. S., Muhammad Z. A. 2015. New and Efficient Approach for Synthesis of Novel Bioactive [1,3,4] Thiadiazoles Incorporated with 1,3-Thiazole Moiety, *European Journal of Medicinal Chemistry*. 97, 320-333.
- [5] Gür, M., Şener, N., Kaştas, Ç. A., Özkan, O. E., Muğlu, H., Elmaswaria, M. A. M. 2017. Synthesis and Characterization of Some New Heteroaromatic Compounds Having Chirality Adjacent to a 1,3,4-Thiadiazole Moiety and Their Antimicrobial Activities, *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 54 (6), 3578-3590.
- [6] Aliabadi, A., Eghbalian, E., Kiani, A. 2013. Synthesis and Evaluation of The Cytotoxicity of a Series of 1,3,4-Thiadiazole Based Compounds as Anticancer Agents, *Iranian Journal of Basic Medical Sciences*. 16, 1133-1138.
- [7] Mohammadi-Farania, A., Heidarian, N., Aliabadi, A. N. 2014. N-(5-Mercapto-1,3,4-Thiadiazol-2-yl)-2-Phenylacetamide Derivatives: Synthesis and in-vitro Cytotoxicity Evaluation as Potential Anticancer Agents, *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*. 13 (2), 487-492.
- [8] Kaur, H., Kumar, S., Vishwakarma, P., Sharma, M., Saxena, K. K., Kumar, A. 2010. Synthesis and Antipsychotic and Anticonvulsant Activity Of Some New Substituted oxa/thiadiazolylazetidinyll/thiazolidinonyl carbazoles, *European Journal of Medicinal Chemistry*. 45, 2777-2783.
- [9] Bhatia, R., Sharma, A., Kaundal, A. A. 2014. Review on 1, 3, 4-Thiadiazole Derivatives, *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*. 4 (3), 165-172.
- [10] Gupta, J. K., Yadav, R. K., Dudhe, R., Sharma, P. K. 2010. Recent Advancements in the Synthesis and Pharmacological Evaluation of Substituted 1,3,4-Thiadiazole Derivatives, *International Journal of PharmTech Research*. 2, 1493-1507.
- [11] Yar, M. S., Akhter, M. W. 2009. Synthesis and Anticonvulsant Activity of Substituted Oxadiazole and Thiadiazole Derivatives, *Acta Poloniae Pharmaceutica. Drug Research*. 66 (4), 393-397.
- [12] Hafez, H. N., Hegab, M. I., Ahmed-Farag, I. S., El-Gazzar, A. B. A. 2008. A Facile Regioselective Synthesis of Novel Spiro-Thioxanthene and Spiro-Xanthene-90,2-[1,3,4] Thiadiazole Derivatives as Potential Analgesic and Anti-Inflammatory Agents, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 18, 4538-4543.
- [13] Poorrajab, F., Ardestani, S. K., Emani, S., Behrouzi-Fardmoghadam, M., Shafiee, A., Foroumadi, A. 2009. Nitroimidazolyl-1,3,4-thiadiazole-Based Antileishmanial Agents: Synthesis and in vitro Biological Evaluation, *European Journal of Medicinal Chemistry*. 44, 1758-1762.
- [14] Balaji, K., Bhatt, P., Mallika, D., Jha, A. 2015. Design, Synthesis and Antimicrobial Evaluation of Some Mannich Base Derivative of 2(2-Substituted)-5-aminothiadiazoles, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 7 (11), 145-149.
- [15] Gomha, S. M., Kheder, N. A., Abdelhamid, A. O., Mabkhot, Y.N. 2016. One Pot Single Step Synthesis and Biological Evaluation of Some Novel Bis(1,3,4-Thiadiazole) Derivatives as Potential Cytotoxic Agents, *Molecules*. 21, 1532.
- [16] Pattan, S. R., Kekare, P., Dighe, N. S., Nirmal, S. A., Musmade, D. S., Parjane, S. K., Daithankar, A. V. 2009. Synthesis and Biological Evaluation of Some 1,3,4-Thiadiazoles, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 1 (1), 191-198.
- [17] Asif, K. A., Himaja, M., Sunil, M. V., Jagadeesh, K. P., Sikarwar, M. S. 2011. One-Pot Synthesis and Antitubercular Activity of 2-Amino-5-Aryl-5H-Thiazolo [4,3-B]-1,3,4-Thiadiazoles, *International Research Journal of Pharmacy*. 2 (1), 153-158.
- [18] Balaji, K., Bhatt, P., Mallika, D., Jha, A. 2015. Design, Synthesis and Antimicrobial Evaluation of Some Mannich Base Derivative of 2(2-Substituted)-5-aminothiadiazoles, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 7 (11), 145-149.
- [19] Zhao, H. C., Shi, Y. P., Liu, Y. M., Li, C. W., Xuan, L. N. Wang, P., Zhang, K., Chen B. Q. 2013. Synthesis and antitumor-evaluation of 1,3-selenazole-containing 1,3,4-thiadiazole derivatives, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 23, 6577-6579.
- [20] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Vreven, T.Jr., Peralta, J.E.,

- Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C. J., Ochterski, W., Martin, L. R., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, O., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J., 2009. Gaussian Inc. (Wallingford, CT).
- [21] Keith, T., Millam, J. 2009. GaussView, Version 5, R Dennington, Semichem Inc, Shawnee Mission, KS.
- [22] Becke, A. D. 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange, *The Journal of Chemical Physics*. 98, 5648.
- [23] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*. 37, 785.
- [24] Jamroz, M. H. 2004. Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA4 (Warsaw).
- [25] Jamroz, M. H., Dobrowolski, J. C. 2001. Potential energy distribution (PED) analysis of DFT calculated IR spectra of the most stable Li, Na, and Cu(I) diformate molecules, *Journal of Molecular Structure*. 475, 565-566.
- [26] London, F. 1937. The quantic theory of interatomic currents in aromatic combinations, *Journal de Physique et Le Radium*. 8. 397-409.
- [27] McWeeny, R. 1962. Perturbation Theory for Fock-Dirac Density Matrix, *Physical Review*. 126. 1028.
- [28] Wolinski, K., Hilton, J. F. Pulay, P. 1990. Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations, *Journal of the American Chemical Society*. 112. 8251-8260.
- [29] Cheeseman, J. R., Trucks, G. W., Keith, T. A., Frisch, M. J. 1996. A Comparison of Models for Calculating Nuclear Magnetic Resonance Shielding Tensors, *The Journal of Chemical Physics*. 104. 5497-5509.
- [30] Avcı, D., Başoglu, A., Atalay, Y. 2009. Theoretical analysis of vibrational spectra and scaling-factor of 2-aryl-1,3,4-oxadiazole derivatives, *International Journal of Quantum Chemistry*. 109, 328-341.
- [31] Dege, N., Şenyüz, N., Batu, H., Günay, N., Avcı, D., Tamer, Ö., Atalay, Y. 2014. The synthesis, characterization and theoretical study on nicotinic acid [1-(2,3-dihydroxyphenyl)methylidene]hydrazide, *Spectrochimica Acta Part A*. 120, 323-331.
- [32] Tamer, Ö., Avcı, D., Atalay, Y. 2014. Calculations of electronic structure and nonlinear optical parameters of 4-methoxybenzaldehyde-N-methyl-4-stilbazolium tosylate, *Journal of Applied Spectroscopy*. 80, 971-982.
- [33] Tao, Y., Han, L., Han, Y., Liu, Z. 2015. Experimental and theoretical studies on the vibrational spectra of trans-3-phenylacryloyl chloride, *Spectrochimica Acta Part A*. 137, 892-898.
- [34] Koşar, B., Albayrak, C. 2011. Spectroscopic investigations and quantum chemical computational study of (E)-4-methoxy-2-[(p-tolylimino)methyl]phenol, *Spectrochimica Acta Part A*. 78, 160-167.
- [35] Pearson, R. G., 1986. Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory, in: *Proceeding of the National Academy of Sciences*, 83, 8440-8441.
- [36] Jamróz, M. H. 2004. Vibrational energy distribution analysis: VEDA 4 program, Warsaw.
- [37] Demir, S., Dincer, M., Cukurovali, A., Yilmaz, I. 2016. Synthesis, characterization, and theoretical studies on N'-furan-2ylmethylene-N-[4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-thiazol-2-yl]-chloro-acetic acid hydrazide, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 629 (1), 44-60.
- [38] Foresman, J. B., Frisch, E., 1993. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc, Pittsburgh, PA, USA.
- [39] Pihlaja, K., Kleinpeter, E. 1994. *Carbon-13 NMR Chemical Shifts in Structural and Stereochemical Analysis*, VCH Publishers, Deerfield, Beach.
- [40] Kalinowski, H. O., Berger, S., Braun, S. 1988. *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester.
- [41] Avcı, D., Cömert, H., Atalay, Y. 2008. Ab initio Hartree-Fock calculations on linear and second-order nonlinear optical properties of new acridinebenzothiazolylamine chromophores, *Journal of Molecular Modeling*. 14, 161-169.
- [42] Turhan Irak Z, Gümüş S, 2017. Heterotricyclic compounds via click reaction: A computational study. *Noble International Journal of Scientific Research*, 1(7), 80-89.
- [43] Mulliken RS, 1955. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. *Journal of Chemical Physics*, 23: 1833-1840.
- [44] Reed, A. E., Weinstock, R. B., Weinhold, F. 1985. Natural population analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 735.

- [45] Reed, A. E., Weinhold, F. 1985. Natural localized molecular orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 1736.
- [46] Reed, A. E., Curtiss, L. A., Weinhold, F. 1988. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*. 899.
- [47] Scrocco, E., Tomasi, J. 1979. Electronic molecular structure, reactivity and intermolecular forces: an heuristic interpretation by means of electrostatic molecular potentials, *Advances in Quantum Chemistry*. 11, 115-193.

## İnsansız Hava Araçları Kullanılarak Olası Kaya Düşmelerinin Coğrafi Bilgi Sistemleri Tabanlı 3D Modellenmesi: Kasımlar Köyü (Isparta-Türkiye) Örneği

Erhan ŞENER\*<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Uzaktan Algılama Araştırma ve Uygulama Merkezi, 32260, Isparta, TÜRKİYE

(Alınış / Received: 24.12.2018, Kabul / Accepted: 30.05.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

İnsansız hava araçları,  
Fotogrametri,  
Ortofoto,  
Nokta bulutu,  
Coğrafi bilgi sistemleri,  
Kaya düşmelerinin 3D modellenmesi

**Özet:** Kaya düşmeleri jeolojik tabanlı doğal afetlerden birisi olup litoloji, süreksizlikler, eğim, ayrışma, pürüzlülük, bitki örtüsü gibi faktörlerin kontrolünde gelişmektedir. Mühendislik projelerinde kaya düşmelerinin modellenmesine yönelik genel olarak 2 ve 3 boyutlu çözümler bulunmakla birlikte 3D çözümler doğal ortamı daha hassas modellemesinden dolayı son yıllarda çok sık kullanılmaya başlanmıştır. İnsansız hava araçlarının gelişerek kullanımlarının yaygınlaşmasıyla birlikte yüksek çözünürlüklü ortofotolar ile nokta bulutu oluşturularak topografya ve bitki örtüsünün yanısıra ulaşımı çok zor olan dik yamaçlardaki süreksizliklerin konumları ile blok boyutları hakkında çok değerli veriler toplanabilmektedir. Bu çalışmada, İnsansız Hava Aracı kullanılarak fotogrametrik yöntemler ile Isparta İli, Sütçüler İlçesi Kasımlar Köyündeki potansiyel kaya düşmeleri Coğrafi Bilgi Sistemleri ortamında 3D olarak modellenmiştir. Aynı zamanda olası kaya düşmelerindeki düşen blokların yörüngeleri, düşme açıları, sıçrama yükseklikleri ve enerjileri hesaplanarak risk altında bulunan alanlar haritalandırılmıştır. Boyutları yaklaşık 26m<sup>3</sup> ile 355m<sup>3</sup> arasında değişen 4 adet blok için yapılan 3D modelleme sonuçlarına göre olası kaya düşmelerindeki maksimum kinetik enerjilerin 55170 kJ, maksimum sıçrama yüksekliklerinin 11.5 m ve maksimum düşme hızlarının ise 24.7 m/s olduğu belirlenmiştir.

## 3D Modeling of Possible Rockfall Using Unmanned Aerial Vehicles Based on Geographic Information System: The Case of the Kasımlar Village (Isparta, Turkey)

### Keywords

Unmanned aerial vehicles,  
Photogrammetry,  
Orthophoto,  
Point cloud,  
Geographic information systems,  
3D modeling of rock falls

**Abstract:** Rockfalls are one of the geological-based natural disasters and it develops in the control of factors such as lithology, discontinuities, slope, decomposition, roughness and vegetation. There are generally 2 and 3 dimensional solutions for the modeling of rock falls in engineering projects. However, 3D solutions have been used frequently in recent years because they simulate the natural environment more precisely. With the widespread use of unmanned aerial vehicles, very valuable data can be collected about the location and block size of discontinuities on steep slopes, which are very difficult to access as well as topography and vegetation creating a point cloud with orthophotos. In this study, potential rock drops in Kasımlar Village of Sütçüler District in Isparta Province were modeled as 3D in Geographic Information Systems with photogrammetric methods using Unmanned Aerial Vehicle. At the same time, the trajectories of falling blocks belongs to possible rockfalls, trajectory, passing heights and energies are calculated and areas under risk are mapped. According to the results of 3D modeling for four blocks ranging in size from 26 m<sup>3</sup> to 355 m<sup>3</sup>, the maximum kinetic energy is 55170kJ, the maximum passing height is 11.5 m and the maximum simulated velocity are 24.7m/s.



## 1. Giriş

Kaya düşmeleri, dik topoğrafyaya sahip alanların yüksek kotlarında yüzeylenen eklemli kaya ortamlarında, süreksizliklerin sınırlandığı kaya bloklarının serbest yüzeye doğru küçük hareketlerde duraylılığını yitirerek, kaynak bölgeden eğim aşağı oldukça hızlı olarak hareket ettiği bir tür yamaç duraysızlığıdır [1-4]. Düşen blokların boyutları parke taşlarından yüzlerce m<sup>3</sup> boyutunda olabilir [5]. Yüksek hızları ve enerjileri nedeniyle, kaya düşmeleri önemli ölçüde maddi hasar ve yaşam kaybına neden olabilmektedir. Kaya düşmeleri genel olarak jeolojik koşullar tarafından kontrol edilir. Formasyonların litolojik özellikleri, iklimsel parametrelerin ayrışma sürecine etkileri ile kayalardaki süreksizliklerin konumu düşen blokların boyutları ile şekillerinde önemli rol oynar [6]. Bunun yanı sıra donma çözülme döngülerinin etkisi ile şiddetli yağışlarda kaya düşmelerinin önemli nedenlerindendir [7-9].

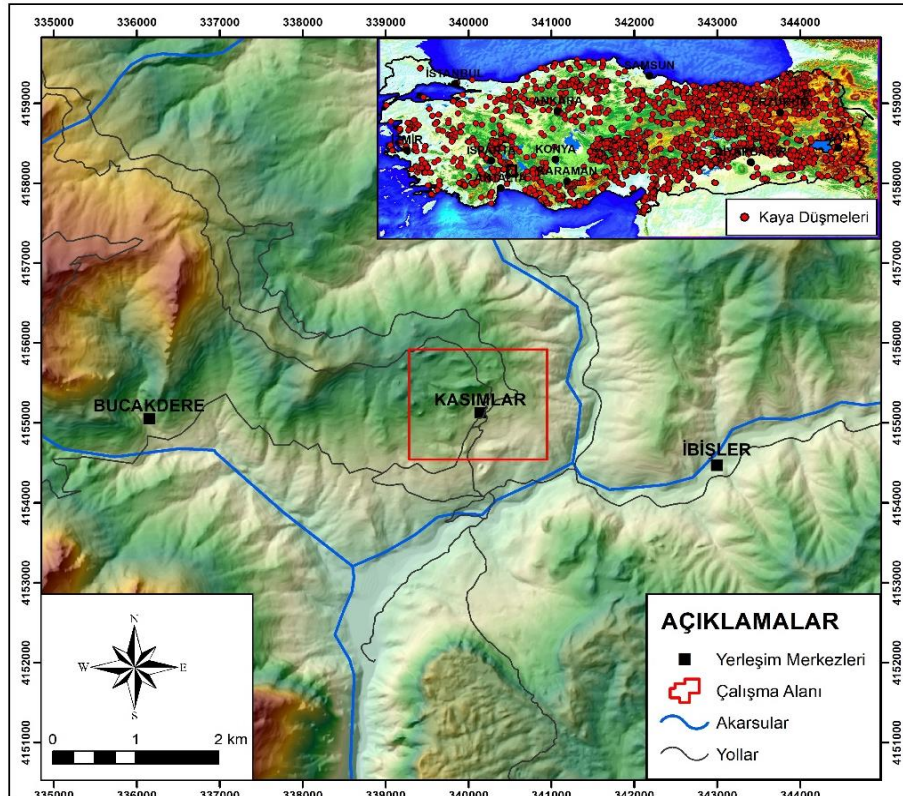
Ülkemizde başta Karadeniz Bölgesi olmak üzere birçok bölgede kaya düşmeleri çok sık yaşanmaktadır. Ülkemizde yerleşim bölgelerini etkileyerek resmi kayıtlara geçen 2956 adet kaya düşmesi olayı ve kaya düşmelerinden etkilenen 19422 afetzedede bulunmaktadır. En fazla kaya düşmesinin yaşandığı ilimiz 279 adet ile Kayseri olup sırasıyla Erzurum (229), Nevşehir (179), Adıyaman (135) ve Sivas (129) kaya düşmesi olaylarının en çok yaşandığı diğer illerimizdir (Şekil 1)[10].

Kaya düşmelerinin etkilerinin en aza indirilebilmesi için öncelikle riskli bölgelerde 2 ve/veya 3 boyutlu

modelleme çalışmaları yapılarak düşmesi muhtemel blokların düşme yörüngeleri, sıçrama yükseklikleri, kinetik enerjileri vb. parametreler belirlenmelidir. Söz konusu parametrelerin sayısal değerlerine göre olası kaya düşmelerin önlenmesi ve/veya etkilerinin en aza indirilmesi amacıyla bariyer, hendek, çelik tel ağ sistemleri, çivileme, yerinde kırma vb. önleme çalışmalarından en uygun olanı belirlenebilir. Bu çalışmada, Isparta İli, Sütçüler İlçesi Kasımlar Köyündeki olası kaya düşmeleri İnsansız Hava Aracı kullanılarak fotogrametrik yöntemler ile Coğrafi Bilgi Sistemleri ortamında 3 boyutlu olarak modellenmiştir. Aynı zamanda olası kaya düşmelerinde blokların düşme yörüngeleri, sıçrama yükseklikleri ve enerjileri hesaplanarak risk altında bulunan alanlar haritalandırılmıştır.

## 2. Materyal ve Yöntem

Çalışma alanı Isparta ilinin güneyinde yer alan Sütçüler ilçesine bağlı Kasımlar köyüdür. Sütçüler ilçe merkezinin yaklaşık 45 km doğusunda yer alan Kasımlar köyü, Yukarı Köprüçay havzasında yoğun engebeli bir arazide bulunmaktadır (Şekil 1). Özellikle son yıllarda verdiği göçler nedeniyle nüfusu önemli oranlarda azalan Kasımlar Köyünün Adrese Dayalı Nüfus Kayıt Sistemi (ADNK) verilerine göre 2017 yılı nüfusu 457'tür. Kasımlar Köyünde önceki yıllarda birçok defa kaya düşmesi yaşanmış olup söz konusu düşen blokları köy içerisinde özellikle yamaç çevresindeki evlerin etkilerinin etrafında görmek mümkündür.



Şekil 1. Çalışma alanının yerbulduru haritası



Bu çalışmada öncelikle DJI Matrice 600 Pro insansız hava aracı kullanılarak Sony A7R kamera ile çalışma alanına ait 752 adet hava fotoğrafı çekilmiştir. Söz konusu hava fotoğrafları Pix4D Mapper yazılımı ile fotogrametrik olarak değerlendirilerek çalışma alanının yüksek çözünürlüklü ortofoto haritası ile nokta bulutu oluşturulmuştur.

Kaya düşmelerinin modellenmesine yönelik 2 boyutlu istatistiksel modellerden ve 3 boyutlu deterministik modellere kadar değişen modelleme teknikleri mevcuttur. [11, 12]. Özellikle son yıllarda sayısal haritalama ve mekansal modelleme tekniklerinin gelişimi ile yerel ve bölgesel ölçekte 3 boyutlu hibrit deterministik-olasılıksal kaya düşmesine yönelik simülasyon modelleri yoğun olarak kullanılmaktadır [11, 13-15].

Rockyfor3D kaya düşmelerinde düşen blokların yörüngesini 3 boyutlu olarak hesaplayan bir simülasyon modelidir. Bu model stokastik yaklaşımlarla deterministik algoritmaların kombinasyonundan oluşmaktadır. Olasılıklı süreç tabanlı kaya düşmesi yörünge modeli' olarak da adlandırılan Rockyfor3D bölgesel ve yerel ölçekli kaya düşmesi simülasyonlarında yoğun olarak kullanılmaktadır [16]. Rockyfor3D yazılımı Fransız Alplerindeki ormanlık ve ormanlık olmayan alanlarda yaşanan 218 gerçek boyutlu kaya düşmesi deneyinden elde edilen verilerle geliştirilmiştir [14, 15]. Modelde düşen blokların geri tepmeleri sonrası blok hızlarının hesaplanmasında en önemli parametrelerden bir tanesi teğetsel restitüsyon katsayısıdır. Restitüsyon katsayısı yüzey pürüzlülüğü ile blok boyutları ile belirlenir (Şekil 2)[12]. Denklem 1 ile ifade edilir [17].

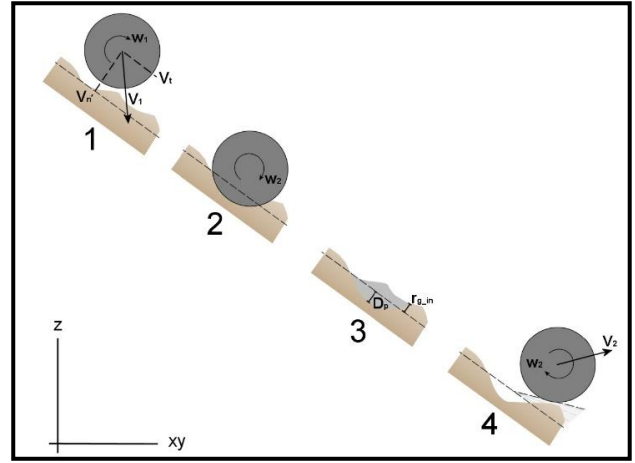
$$Rt = \frac{1}{1 + \left(\frac{MOH + Dp}{R}\right)} \quad (1)$$

Burada; Rt, Restitüsyon katsayısı (Geri tepme katsayısı), MOH, Yüzey pürüzlülüğünden kaynaklanan ortalama engel yüksekliği, Dp, penetrasyon derinliği ve R, düşen bloğun yarıçapını ifade etmektedir.

Elde edilen Restitüsyon katsayısı geri tepmeden sonra teğetsel hız bileşeninin ( $V_{t2}$ ) hesaplanması için kullanılır.

$$V_{t2} = \sqrt{\frac{R^2 * (I * V_{rot1}^2 + RockMass * V_{t1}^2) * Rt}{I + RockMass * R^2}} \quad (2)$$

Burada  $V_{t2}$ , geri tepmeden sonraki teğetsel hız bileşeni,  $V_{t1}$ , bloğun geri tepmeden sonraki teğetsel hız bileşeni,  $V_{rot1}$ , bloğun geri tepmeden sonraki rotasyonel hız bileşeni, I, tanımlanan bloğun momenti ve RockMass, kayaç kütlesi (kg) değerini ifade etmektedir.



Şekil 2. Rockyfor3D modelinde kullanılan blok hareketlerinin şematik gösterimi [16].

### 3. Araştırma Bulguları

#### 3.1. Jeoloji

Çalışma alanında farklı yaş ve litolojiye sahip stratigrafik birimler yüzeylenmektedir. Bölgede ayırtılan litolojik birimler; Menteşe Dolomiti ve Kasımlar Formasyonudur. Tüm bu birimlerin üzerinde Kuvaterner örtü birimleri olan Alüvyon ve yamaç molozu bulunmaktadır (Şekil 3). Kasımlar Formasyonu ince- orta tabakalı, gri, koyu gri, siyah, sarımsı kahve ve kahve renklerde, yer yer bitümlü kiltası, silttaşı ve kumtaşlarından oluşur. Silt ve kiltaları yapraklanma nedeniyle zaman zaman şeyl karakteri kazanmıştır [18]. Formasyon içinde Şenel vd. [19]'ne göre yedi farklı üye ayırtlanmıştır [20].

Menteşe dolomiti dolomit ve dolomitik kireçtaşlarından oluşmakta olup altta masif, yer yer kırılğan genelde ince-orta kristalli, gri, açık gri dolomitlerle başlar. Üstte kalın tabakalı gri renkli, silik megalodon izli, yer yer dolomitik kireçtaşı ara seviyeli dolomitler, daha üstte kalın tabakalı, gri, bej, açık gri renkli, megalodonlu ve algli kireçtaşı ile dolomitik kireçtaşlarını kapsar [21].

Yamaç molozu çalışma alanını batısında ve kuzeybatısında haritalanmıştır. Birim temel kayalardan türeme kil, silt, kum, çakıl ve blok boyutundaki malzemelerin taşıyıcının enerjisinin tükendiği ve arazi eğiminin azaldığı alanlardaki gevşek yığılımından oluşmuştur. Birim Kuvaterner yaşlı olup alüvyon ile yanal geçiş sunar. Alüvyon genel olarak çalışma alanının kuzeydoğusunda, Köprüçayın yakın çevresindeki düzlük alanlarda gözlenmektedir. Çevredeki kaya birimlerinden türeyen birim gevşek tutturulmuş kil, silt, kum, çakıl ve blok boyutundaki tortullar ve bunların ardalanmasından meydana gelmiştir.

#### 3.2. İnsansız Hava Aracı ile Haritalama

Bu çalışmada araştırma sahasında insansız hava aracı ile otonom uçuşlar gerçekleştirilerek elde edilen

verilerden yüksek çözünürlüklü Ortofoto görüntüsü ile birlikte Sayısal Arazi Modeli (SAM) ve nokta bulutu oluşturulmuştur. Bu amaçla DJI Matrice 600 Pro insansız hava aracına monte edilen Sony A7R dijital fotoğraf makinesi kullanılmıştır (Şekil 4).



Şekil 4. Çalışmada kullanılan insansız hava aracı ile gimbal ve kamera sistemi

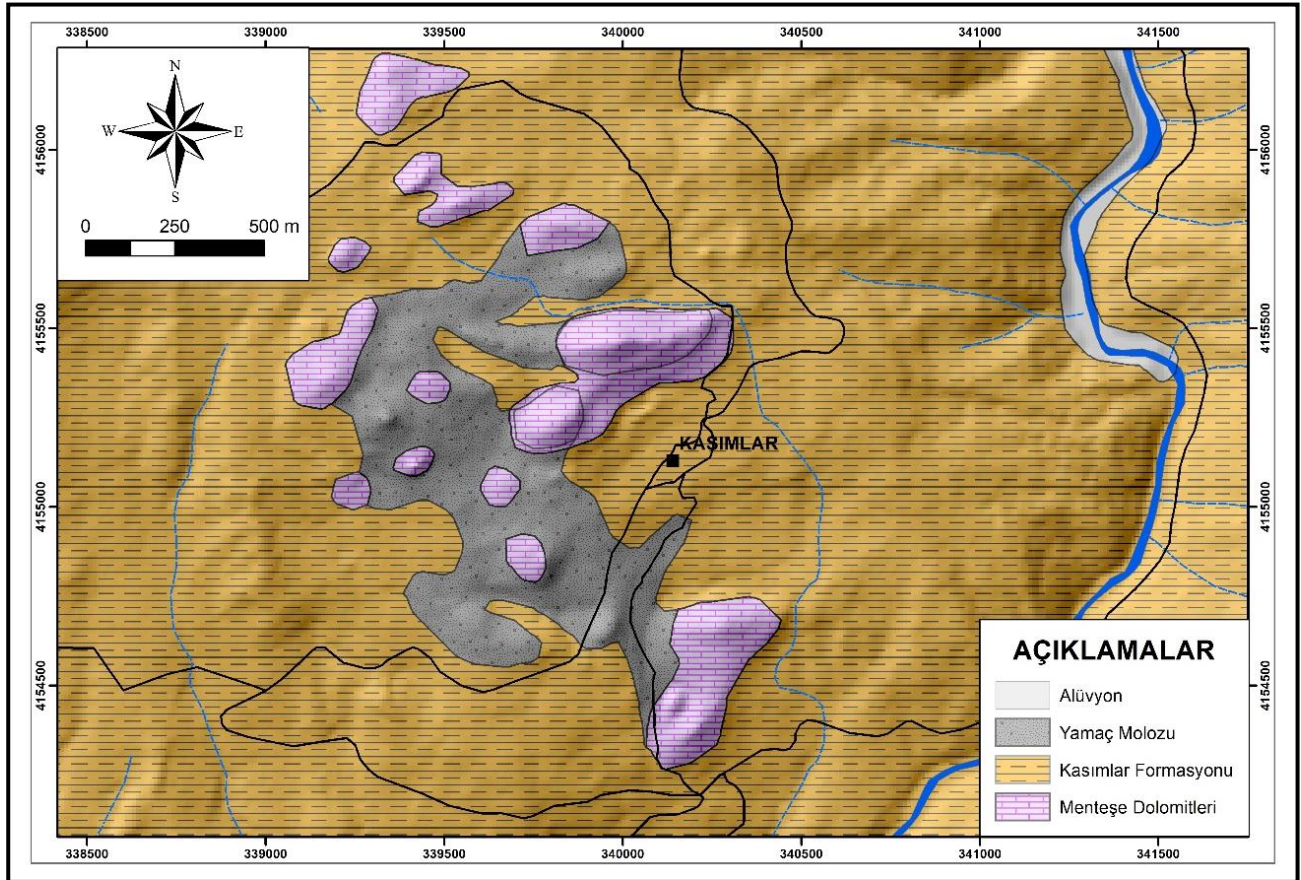
Söz konusu insansız hava aracı ile Pix4D Capture yazılımı kullanılarak gerçekleştirilen otonom uçuşlar ile %80 bindirme oranına sahip olan 752 adet hava fotoğrafı çekilmiştir. Otonom uçuşlardan elde edilen fotoğrafların istenilen projeksiyon sistemine göre yüksek doğrulukla koordinatlandırılabilmesi

amacıyla çalışma alanına homojen olarak yerleştirilen yer kontrol noktaları belirlenmiştir. TUSAGA -Aktif sistemine bağlı Topcon Hyper+ GNSS alıcısı kullanılarak yer kontrol noktalarının koordinatları belirlenerek sisteme girilmiştir. İnsansız Hava aracı ile çekilen 752 hava fotoğrafının Dell 7116T iş istasyonunda Pix4D yazılımı ile işlenerek çalışma alanına ait yüksek çözünürlüklü (2,52 cm/pix) ortofoto görüntüsü, sayısal arazi modeli ve nokta bulutu oluşturulmuştur (Şekil 5,6,7).

### 3.3. Kaya Düşmelerinin 3D Modellenmesi

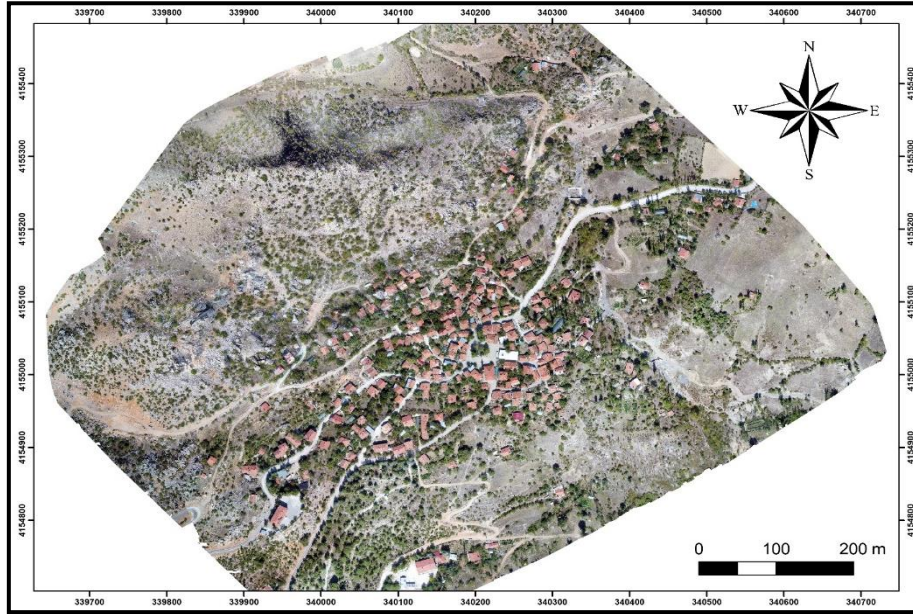
Çalışma alanındaki aktif kaynak alanlarının arazi çalışmaları ve insansız hava aracı ile elde edilen veriler kullanılarak düşme potansiyeli bulunan bloklar tespit edilmiştir.

Süreksizliklerin konumları ile birlikte devamlılıkları, aralıkları ve açıklıkları vb. özellikleri kullanılarak çalışma alanında düşme potansiyeli bulunan 4 adet blok belirlenmiştir. Boyutları 26 m<sup>3</sup> ile 355 m<sup>3</sup> arasında değişen bu blokların hacimleri fotogrametrik yöntemler ile belirlenmiştir (Şekil 8).

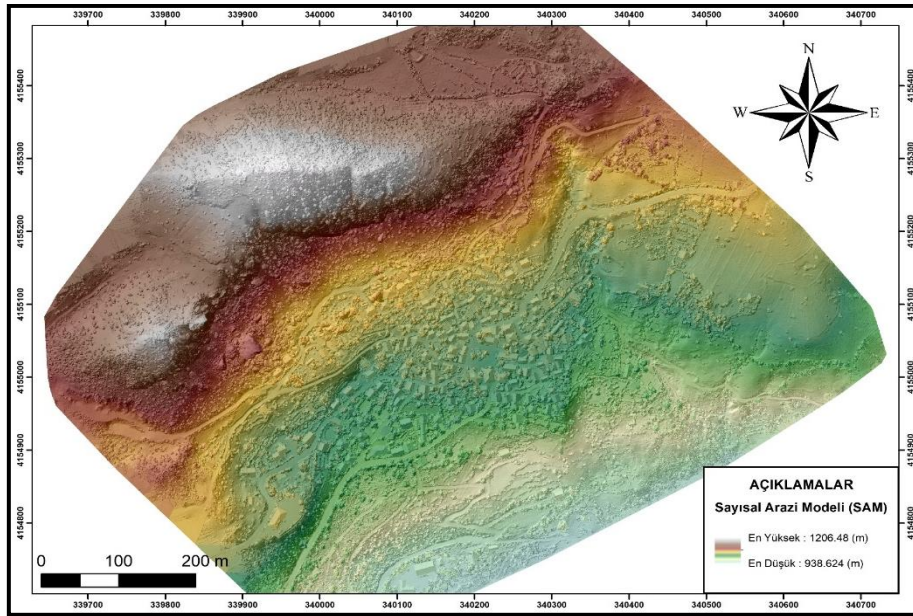


Şekil 3. Çalışma ve çevresinin jeoloji haritası

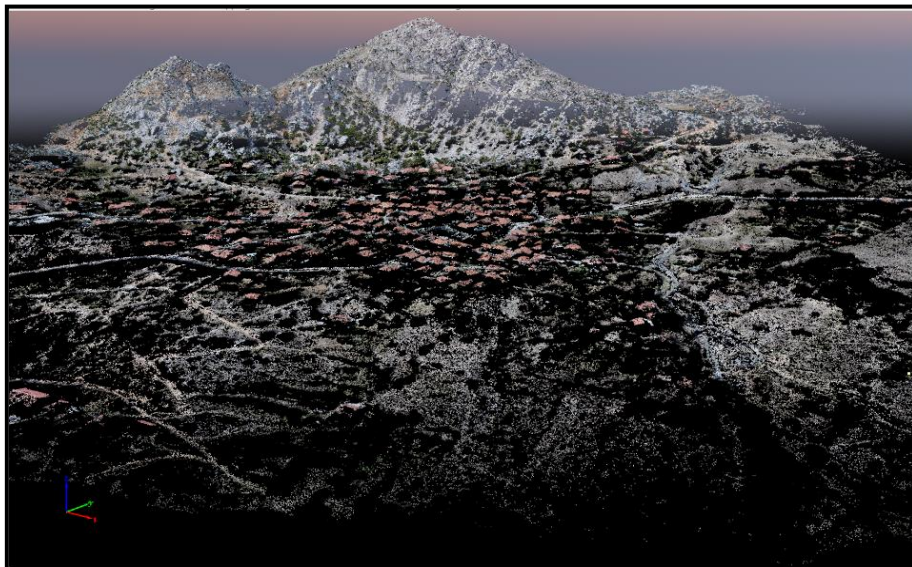




Şekil 5. Çalışma alanının yüksek çözünürlüklü ortofoto görüntüsü



Şekil 6. Çalışma alanının yüksek çözünürlüklü Sayısal Arazi Modeli (SAM)



Şekil 7. Çalışma alanına ait nokta bulutu





Şekil 8. Çalışma kapsamında modellenen blokların 3D görünümü

Belirlenen her bir bloğun boyutları (yükseklik, genişlik ve uzunluğu) ve hacmi fotogrametrik yöntemlerle belirlendikten sonra blok şekilleri Rockyfor3D yazılımına girdi parametresi olarak kullanılmak üzere uygun formata dönüştürülmüştür. Daha sonra düşme potansiyeli bulunan her bir blok ortamının pürüzlülük yüzde sınıfları (rg10, rg20 ve rg 70) belirlenmiştir. Tüm girdi parametreleri uygun formatta hazırlandıktan sonra Rockyfor3D yazılımı ile 3 boyutlu kaya düşmeleri modellenmiştir.

Rockyfor3D yazılımı daha önceki yıllarda Rocky3, RockyFor olarak adlandırılan yazılım serisinin devamı niteliğinde olup C programlama dilinde yazılmıştır. Analizlerden elde edilen tüm çıktı parametreleri (düşme yörüngeleri, ortalama ve maksimum kinetik enerjiler, sıçrama yükseklikleri vb.) 3 boyutlu haritalandırılmış ve sonuçları grafiklere dökülerek yorumlamalar yapılmıştır (Şekil 9,10,11).

Olası kaya düşmelerinin düşme yörüngeleri, sıçrama yükseklikleri ve düşen blokların kinetik enerjilerine ait modelleme çıktıları kullanılarak olası kaya düşmelerinin etkilerinin en aza indirilebilmesi amacıyla bariyer ve hendek tasarımları ile yerinde sabitleme gibi önlemlerden en uygun olanı projelendirilebilir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Çalışma alanında farklı yaş ve litolojiye sahip stratigrafik birimler yüzeylenmektedir. Bölgede Menteşe Dolomiti, Kasımlar Formasyonu ile tüm bu birimlerin üzerinde Kuvaterner örtü birimleri olan Alüvyon ve yamaç molozu bulunmakta olup söz konusu litolojik birimler ayrıntılı olarak haritalandırılmıştır.

Özellikle son yıllarda insansız hava araçlarının kullanımlarının yaygınlaşması ile birlikte

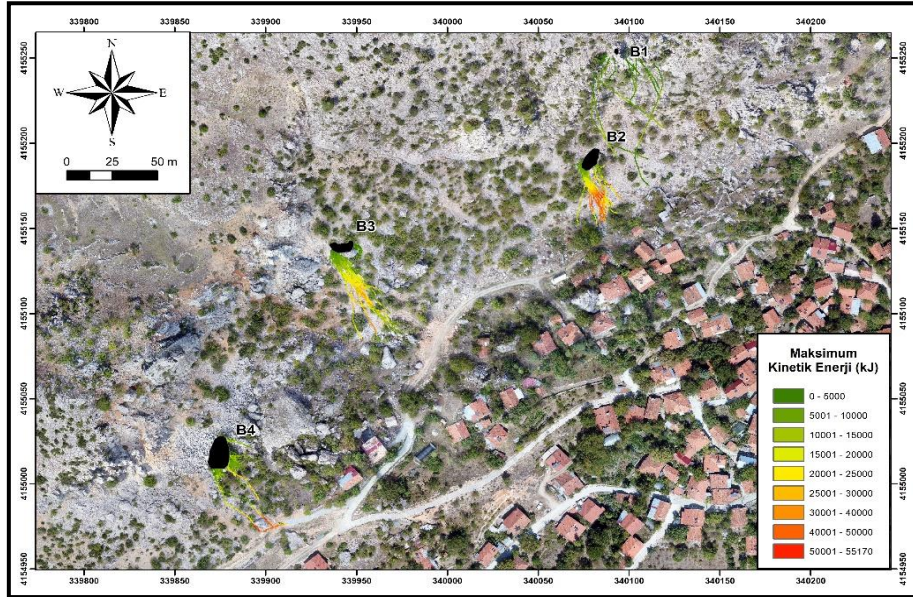
mühendislik projelerinde kullanımları da artmıştır. Özellikle insansız hava araçları ile üretilen yüksek çözünürlüklü ortofotolar ve nokta bulutları birçok mühendislik projesinde altlık olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada belirlenen güzergahlarda gerçekleştirilen otonom uçuşlar DJI Matrice 600 Pro model insansız hava aracına entegre edilen Sony A7R fotoğraf makinesi ile 752 adet hava fotoğrafı çekilmiştir. Söz konusu hava fotoğraflarının fotogrametrik olarak değerlendirilmesi ile çalışma alanına ait yüksek çözünürlüklü ortofoto ve nokta bulutu üretilmiştir. Süreksizliklerin konumları ile birlikte devamlılıkları, aralıkları ve açıklıkları vb. özellikleri kullanılarak çalışma alanında düşme potansiyeli bulunan 4 adet blok belirlenmiştir. Boyutları 26 m<sup>3</sup> ile 355 m<sup>3</sup> arasında değişen bu blokların hacimleri fotogrametrik yöntemler ile belirlenmiştir.

Çalışma alanındaki olası kaya düşmelerinin daha hassas modellenmesi amacıyla Coğrafi Bilgi Sistemleri Tabanlı 3D modelleme yöntemi kullanılmıştır. Söz konusu modelin kullandığı tüm girdi parametreleri arazi çalışmaları ile fotogrametrik yöntemler kullanılarak elde edilmiştir.

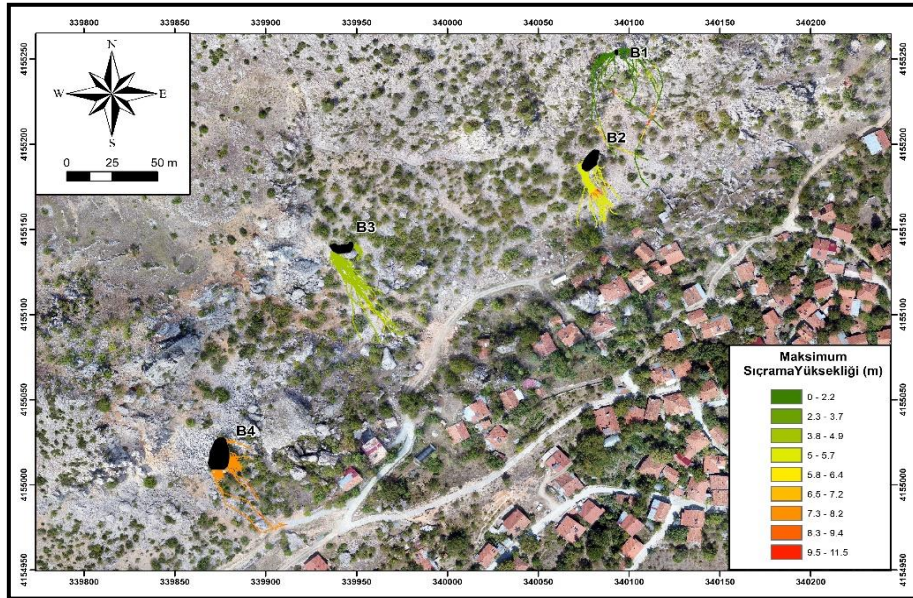
Coğrafi Bilgi Sistemleri ortamında elde edilen tüm girdi parametreleri Rockyfor3D yazılımı ile analiz edilerek çalışma sahasındaki olası kaya düşmeleri 3 boyutlu modellenmiştir.

Çalışma alanındaki olası kaya düşmelerinin Coğrafi Bilgi Sistemleri tabanlı 3D modelleme sonuçlarına göre olası kaya düşmelerinde maksimum kinetik enerji 55170 kJ, maksimum sıçrama yüksekliği 11.5 m ve maksimum düşme hızların ise 24.7 m/s olduğu belirlenmiştir. Konumsal olarak belirlenen bu veriler kullanılarak olası kaya düşmelerini engellemeye veya etkilerinin en aza indirilmesine yönelik yapılacak mühendislik yapıları projelendirilebilir.

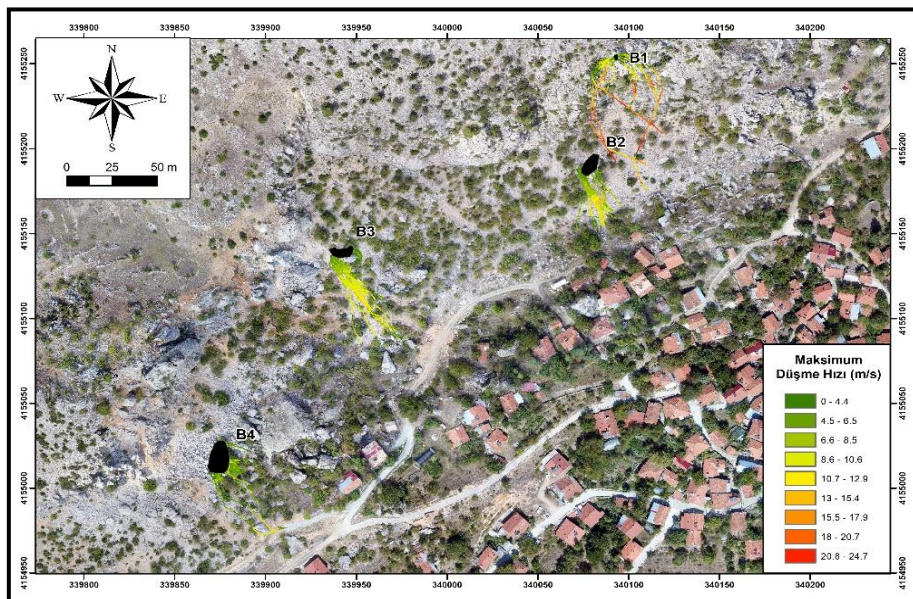




Şekil 9. Çalışma alanındaki blokların maksimum kinetik enerjileri



Şekil 10. Çalışma alanındaki blokların maksimum sıçrama yükseklikleri



Şekil 11. Çalışma alanındaki blokların maksimum düşme hızları (m/s)

## 5. Teşekkür



Bu çalışmayı finansal olarak destekleyen Isparta İl Afet ve Acil Müdürlüğü' ile arazi çalışmalarındaki desteklerinden dolayı Isparta İl Afet ve Acil Müdürlüğü' teknik personeline teşekkürlerimi sunarım.

## 6. Kaynaklar

- [1] Varnes, D.J., 1978. Slope movements: types and processes. In: Schuster, R.L., Krizek, R.J.(Eds.), Landslide Analysis and Control. Transportation Research Board, Special Report No. 176, Washington, DC, 11-33.
- [2] Hutchinson, J. N., 1988. Morphological and geotechnical parameters of landslide in relation to geology and hydrogeology, 5th international symposium on landslides, 10 - 15 July, Lausanne, 1, 3-35.
- [3] Cruden, D.M., Varnes, D.J., 1996. Landslide Types and Processes. Landslides Investigation and Mitigation, Special Report 247, 36-75.
- [4] AFAD., 2015. Bütünleşik Afet Tehlike Harita Hazırlanması: Heyelan-Kaya Düşmesi Temel Kılavuzu, Planlama ve Zarar Azaltma Dairesi Başkanlığı, 152s, Ankara
- [5] Whalley, W. B. 1984. Rockfalls, in: Slope Instability, Wiley, Chichester, 217-256.
- [6] Perret, S., F. Dolf, H. Kienholz, 2004. Rockfalls into forests: analysis and simulation of rockfall trajectories - considerations with respect to mountainous forests in Switzerland. Landslides. 1, 123-130.
- [7] Hungr, O., Evans, S. G., Hazzard, J. 1999. Magnitude and frequency of rock falls and rock slides along the main transportation corridors on southwestern British Columbia. Canadian Geotechnical Journal, 36, 224-238.
- [8] Peckover, F. L. 1975. Treatment of rock falls on railway lines. American Railway Engineering Association, Bulletin 653, 471-503.
- [9] Chau, K. T., Wong, R. H. C., Liu, J., Lee, C. F. 2003. Rockfall hazard analysis for Hong Kong based on rockfall inventory. Rock Mechanics and Rock Engineering, 36(5), 383-408.
- [10] Gökçe, O., Özden, Ş., Demir, A. 2008. Türkiye'de afetlerin mekansal ve istatistiksel dağılımı afet bilgileri envanteri. Bayındırlık ve İskan Bakanlığı Afet İşleri Genel Müdürlüğü, 126 s, Ankara.
- [11] Guzzetti, F., Crosta, G., Detti, R., Agliardi, F. 2002. STONE: a computer program for the three-dimensional simulation of rock-falls, Computers & Geosciences, 28, 1079-1093.
- [12] Dorren, L. K. A. 2003. A review of rockfall mechanics and modelling approaches, Progress in Physical Geography, 27, 69-87.
- [13] Liniger, M. 2000. Computer simulation von Stein- und Blockschlagen, Felsbau, 18, 64-68.
- [14] Le Hir, C., Berger, F., Dorren, L. K. A., Qu'etel, C. 2004. Forest: a natural means of protection against rockfall, but how to reach sustainable mitigation? Advantages and limitations of combining rockfall models taking the forest into account, International Congress Interpraevent, 23-28 May, Riva del Garda, Italy, 2, 59-69.
- [15] Dorren, L. K. A., Maier, B., Putters, U. S., Seijmonsbergen, A.C. 2004. Combining field and modelling techniques to assess rockfall dynamics on a protection forest hillslope in the European Alps, Geomorphology, 57, 151-167.
- [16] Dorren L.K.A. 2016. Rockyfor3D (v5.2) revealed - Transparent description of the complete 3D rockfall model. ecorisQ paper (www.ecorisq.org): 32 p.
- [17] Dorren, L.K.A., Berger, F., Putters, U.S., 2006. Real-size experiments and 3-D simulation of rockfall on forested and non-forested slopes. Natural Hazards and Earth System Sciences, 6(1), pp.145-153.
- [18] Dumont, J.F., Kerey, E., 1975. Eğirdir Gölü güneyinin (Isparta ili) temel jeolojik etüdü. Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni, 18 (2), 1-10.
- [19] Bozcu, A. 2007. Zindan Mağarası ve Çevresinin Jeolojik - Arkeolojik Özellikleri. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 11(1), 54-63.
- [20] Şenel, M., Dalkılıç, H.; Gedik, I.; Serdaroglu, M.; Bölükbaşı, A.S.; Metin, S.; Esentürk, K.; Bilgin, A.Z.; Uğuz, M.F.; Korucu, M., Özgül, N. 1992. Eğirdir-Yenişarbademli- Gebiz ve Geriş- Köprülü (Isparta- Antalya) arasında kalan alanların jeolojisi. MTA Rapor No: 9390, TPAO Rapor No: 3132 (yayımlanmamış), 559s, Ankara.
- [21] Şenel, M., Gedik, haz, Dalkılıç, H., Serdaroglu, M., Bilgin A.Z., Uğuz, M.F. Bölükbaşı, A.S., Metin, Y., Korucu, M., Özgül, N. 1996. Isparta Büklümü Doğusunda, Otokton ve Allohton Birimlerin Stratigrafisi (Batı Toroslar). Maden Tetkik Arama Dergisi, 118, 111-160.



## Ağır Metallerin Çeşitli Gözenekli Malzemeler Üzerinde Adsorpsiyonu

Ayşe Dilek ATASOY<sup>1</sup> , Benan YAZICI KARABULUT<sup>\*2</sup> 

<sup>1,2</sup>Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 63190, Şanlıurfa, Türkiye

(Alınış / Received: 17.01.2019, Kabul / Accepted: 03.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Adsorpsiyon,  
Boksit,  
Montmorillonit kili,  
Tuğla kili

**Özet:** Bu çalışma ile çevre ve insan sağlığı açısından büyük sorunlar oluşturan ağır metallerin oldukça düşük maliyetli, ekonomik ve kolay elde edilebilen malzemeler ile giderilebilirliği araştırılmıştır. Çalışmada, ekonomik ve giderim verimi yüksek bir yöntem olan adsorpsiyon yöntemi kullanılarak, sulardan  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$  ve  $Ni^{+2}$  giderimi amaçlanmıştır. Batch metoduna göre yapılan çalışmada adsorban olarak boksit, montmorillonit kili ve tuğla kili kullanılmıştır. Bakır ve çinkonun boksit ve montmorillonit kili üzerindeki adsorpsiyon denge süresine 1 saatte, kurşun ve nikel adsorpsiyonuna 20 dk'da, tuğla kili adsorbanı üzerinde kurşun adsorpsiyonuna 40 dk'da, nikel adsorpsiyonuna ise 4 saatte ulaşılmıştır. Her kil tipi için optimum adsorban dozları belirlenmiştir. Bakır, çinko, kurşun ve nikel ağır metallerinin adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonu hem Freundlich hem de Langmuir izotermi ile iyi uyum sağladığı görülmüştür.

## Adsorption of Heavy Metals with Various Porous Materials

### Keywords

Adsorption,  
Bauxite,  
Montmorillonite clay,  
Clay brick

**Abstract:** The removal alternatives of toxic heavy metals by the cheap and easy supplied materials were investigated in this study. Especially the heavy metals cause very important problems in the environment. The aim of the study was to remove  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$  and  $Ni^{+2}$  from the water by the cheap and the effective adsorption method. Batch method was used in the study and several porous materials such as bauxite, montmorillonite clay and clay brick were used as the adsorbents. To reach equilibration time, copper and zinc adsorption on montmorillonite and bauxite took an hour, lead and nickel adsorption on montmorillonite took 20 minutes, lead adsorption on clay brick took 40 minutes and nickel adsorption on clay bricks took 4 hours. Optimum adsorbent doses were determined for each clay type. Experimental data for all heavy metals adsorption on adsorbents fitted well with both Langmuir and Freundlich equations.

### 1. Giriş

Gelişen endüstrilerin çeşitli çalışma alanlarında metal ve kimyasal kullanımının artmasıyla birlikte atık sulardaki ağır metal miktarları da artmaktadır. Bu durum da insan sağlığı açısından ve doğanın dengesini korumak adına çok büyük riskler taşımaktadır. Özellikle ağır metal endüstrilerinin toprağı ve suyu kirletmesi, havaya karışan zararlı maddelerin yağmur, kar gibi doğa olaylarıyla suya ve toprağına karışması, evsel atık suların toprak ve suya karışması, denize dökülen petrol türevlerinin ve katı atık maddelerin artış göstermesi gibi pek çok örnek, doğanın dengesini bozmakta ve canlı hayatını tehdit etmektedir. Sulardan ağır metal giderim sorunu her geçen gün daha da önem kazanmaktadır. As, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Ni, Zn gibi çeşitli ağır metallerin toksik ve

kanserojen etkileri vardır. Aynı zamanda canlı organizmalarda birikme eğilimi de gösterirler. Bu birikim ağır metal konsantrasyonlarının önemini bir kat daha fazla arttırmaktadır [1].

Adsorpsiyon, atık arıtımında düşük maliyetli ve çevre dostu olması sebebiyle en çok tercih edilen ileri arıtım yöntemlerinden biridir. Aktif karbon en çok kullanılan adsorban çeşididir. Ancak pahalı ve geri kazanımının zor olması nedeniyle ucuz ve doğal adsorbanlar bulma gereksinimi doğmuştur. Ucuz ve doğal olan bentonit, zeolit gibi killer adsorpsiyon işlemlerinde çoğunlukla kullanılmaktadır [2]. Bamgbose vd. (2010), sulu çözeltilerde demir ve kadmiyum iyonlarını uzaklaştırmak için, 25 °C'de konsantrasyon ve temas süresi gibi parametreler çalışmışlardır. Deneyler batch metodu ile yapılmıştır.

\*İlgili yazar: benanyazici@harran.edu.tr

Sonuçlar metal iyonları adsorpsiyonu için kitosanın adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu ortaya koymuştur. FTIR çalışmasında kitosan ve metal kitosan komplekslerinin karakteristik pikleri incelenmiştir. Demir ve kadmiyum adsorpsiyon kinetiği tüm konsantrasyon değerleri Langmuir izotermi kullanıldığında tanımlanamamış fakat deneysel veriler Freundlich izotermi için uygun bulunmuştur [3]. Bamidele ve Emmanuel (2010), tarafından yapılan çalışmada sülfat ve fosfatla modifiye edilmiş bentonit kilinin  $Cu^{+2}$  ve  $Zn^{+2}$  için adsorpsiyon ve katyon değişim kapasitesi incelenmiş ve yüksek adsorpsiyon ve katyon değişim kapasiteleri elde edilmiştir. Parametreler Freundlich ve Langmuir izotermine göre değerlendirilmiş, Langmuir izotermine daha iyi uyduğu görülmüştür [4]. Wang ve Li (2011), tarafından yapılan çalışmada, Çin'de Songhua Nehri üzerinde toplanan yüzeysel sediment örneklerinden elde edilen kil minerallerinin adsorpsiyon kapasitesinin işlenmemiş yüzeysel tortulardan Cu ve Zn için sırasıyla 1,6 ve 2,5 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir [5]. Tümsek vd. (2012), bentonit, sepiyolit ve zeolit kullanarak sulu çözümlerden nikel iyonlarının giderimi üzerine çalışmışlardır. Çözelti pH değeri ve sıcaklığının adsorpsiyon üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izotermine göre değerlendirilmiştir. Doğal killerin adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözümlerden ağır metal giderimi üzerine ucuz ve bol bulunan bir alternatif adsorban olduğu görülmüştür [6]. Bir diğer çalışmada bakır ve çinkonun boksit ve montmorillonit tipi killer üzerinde adsorpsiyonunu incelemiştir. Yapılan çalışmada denge süresine 1 saat sonunda ulaşıldığı, bakır ve çinko adsorpsiyonunun adsorban dozu ve pH'ın artmasıyla yükseldiği bulunmuştur. Bakır ve çinko adsorpsiyonunun hem Freundlich hem de Langmuir izotermi ile iyi uyum sağladığı belirtilmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit kilinin  $Cu^{+2}$  giderimi %98,  $Zn^{+2}$  giderimi %97; boksitin ise  $Cu^{+2}$  ve  $Zn^{+2}$  giderimi %99 olarak bulunmuştur [7]. Baştuğ (2008) ise yaptığı çalışmada, palmiye kökenli aktif karbon üzerinde bakırın adsorpsiyonunu incelemiş ve en uygun çalkalama süresini 40 dk olarak belirlemiştir. Pb iyonları her iki adsorban üzerinde ilk 20 dakikada süratli adsorpsiyon eğilimi göstermişlerdir. 20 dk sonunda Pb iyonları montmorillonit üzerinde en yüksek adsorpsiyon değerine ulaştığı için dönüm noktası olarak 20 dk kabul edilmiştir. Ancak Pb iyonlarının tuğla kili üzerinde 40 dk'ya kadar adsorbe olmaya devam ettiği gözlemlenmiş olup, 40 dk sonunda dönüm noktasına ulaştığı için Pb iyonlarının tuğla kili üzerinde adsorbe olması için gereken süre 40 dk olarak kabul edilmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit üzerinde Pb iyonları yaklaşık %97,74, tuğla kili üzerinde ise yaklaşık %98,65 oranında adsorbe olmuştur [8]. Dönmez (2006), yaptığı çalışmada doğal kil minerallerinden olan fosfat kayası, klinoptilolit ve perlit ile atıksulardan  $Pb^{+2}$  iyonlarının 1 g/L adsorban

miktarlarında, 100 mg/L başlangıç  $Pb^{+2}$  çözeltisi konsantrasyonunda adsorpsiyonunu incelemiş, en uygun çalkalama süresini her üç kil minerali için 15 dk belirlemiştir [9]. Yerlikaya (2008), yaptığı çalışmada bor endüstri atığı tarafından nikel (II) ve kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemiş, bu iki ağır metalin adsorban tarafından taşınmasını 90 dk içinde dengeye ulaştığını gözlemlemiştir [10]. Benzer alanda yine bor endüstri atığı kullanılarak bakırın adsorpsiyonu incelenmiş ve en uygun adsorban miktarı 2 g/L olarak belirlenmiştir [11]. Doğal bentonit ile atıksudan  $Pb^{+2}$  iyonlarının adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada ise adsorpsiyonun 40 dk'da dengeye ulaştığı tespit edilmiştir [12]. Çevik vd. (2008), doğal bentonit minerallerinin nikel iyonlarını adsorplama kapasitesi üzerinde çalışmış, optimum bentonit miktarını 0,6 g/L olarak belirlemiştir [13]. Argun (2007) yaptığı çalışmada, HCl ile modifiye edilmiş çam kabuğu, çam kozalağı ve meşe talaşı üzerinde bakırın adsorpsiyonunu incelemiş, Freundlich izotermine uyduğunu tespit etmiştir.  $K_f$  değerlerini sırasıyla; 2,65, 2,42 ve 0,61 olarak bulmuştur [14]. Türkyılmaz (2011), yaptığı çalışmada kurşunun, mordenit kullanılarak sulu çözümlerden adsorpsiyon prosesi ile gideriminin optimizasyonunu Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Toth izotermine uygulayarak değerlendirmiş; kurşun adsorpsiyon verilerinin en iyi Freundlich izotermine uygunluk gösterdiği bulunmuştur [2].

Adsorpsiyon üzerinde pH etkisi de önemlidir. Bu konuda yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. Çirakoğlu (2008), yaptığı çalışmada, valeks tanin reçinesi üzerinde çinkonun adsorpsiyonunu incelemiş ve en uygun pH değerini 4 olarak belirlemiştir. Pb adsorpsiyon çalışmasında pH etkisi tam olarak gözlemlenmemiştir. Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde yapılan Ni adsorpsiyon çalışmasında ise en uygun pH değeri her iki adsorban için 9 olarak kabul edilmiştir. Bunun nedeni artan pH ile adsorban yüzeylerinin daha negatif yüklü hale gelmesi ve nikel ile adsorbanların daha kolay etkileşime girebilmesidir [15].

Bu çalışmada amaç; boksit, montmorillonit kili ve tuğla yapımında kullanılan islahiye kili ile bakır, çinko, kurşun ve nikelin adsorpsiyon ile giderim oranlarını belirlemek ve optimum adsorban miktarları ve temas sürelerini ortaya çıkarmaktır. Böylece bölgede bol bulunan, ucuz ve kolay elde edilebilir materyallerin sulardan ağır metal gideriminde kullanım imkânları araştırılacaktır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Numunelerin hazırlanması

Boksit minerali, Seydişehir Alüminyum İşletmelerinden temin edilerek İTÜ maden fakültesi laboratuvarlarında kil boyutunda öğütülmüştür. Saf

su ile yıkanarak etüvde 105 °C'de kurutulmuş ve tekrar ufalanarak kil boyutunda elenmiştir. Yapısında %32,4 böhmite, %26 kaolinite, %24,1 kalsite ve %21,1 hematite bulunduğu belirlenmiştir. Montmorillonit kili, Kanada Saskatchewan Üniversitesi'nde safsızlıklarından arındırılmış ve Çevre Mühendisliği laboratuvarlarına getirilmiştir. Montmorillonit 2:1 tipi kil sınıfına dahildir. Yapısal olarak, oktahedral bir tabaka ile birlikte bulunan alüminyum tabakayı çevreleyen iki tetrahedral yapı silika levhalarından oluşmaktadır. Net yüzey yükü izomorfik yer değiştirme nedeniyle negatiftir. Mineral içeriği %28,6 kalsiyen montmorillonit, %15,1 albit, %13 kuvars ve %8,1 trioktahedral illit yüzdelere sahiptir. Tuğla kili ise Gaziantep ili İslâhiye ilçesi Türkbahçe Köyü'nde faaliyet gösteren İstuk Tuğla Kiremit San. ve Tic. A.Ş. tarafından tuğla imalatı sırasında hammaddenin olarak kullanılmak üzere aynı adreste bulunan kil ocağından temin edilmiştir. %15,2 düşük kuvars, %34,2 muskovit, %25,6 dolomit ve %21,5 kaolinit içeriğinden oluşmaktadır. Tüm materyaller öğütülüp elendikten sonra 0.02 mm'den küçük boyutlarda hazırlanmış ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır.

## 2.2. Çözeltilerin hazırlanması

Cu ve Zn çözeltilerini hazırlamak için (100 mg/L), CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O bileşiminden 392,8 mg; ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O bileşiminden 439,74 mg alınarak 1 L saf suda çözünmüş ve 1'er L'lik Cu ve Zn çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra istenen konsantrasyonlarda seyreltilmiştir. Pb ve Ni çözeltilerini hazırlamak için de (100 mg/L), Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bileşiminden 0,16 g; Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O bileşiminden 0,5 g alınarak 1 L saf suda çözünmüş ve 1'er L'lik Pb ve Ni çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra istenen konsantrasyonlarda seyreltilmiştir. Adsorpsiyon testleri Batch metoduna göre yürütülmüştür yani proses kesikli olarak işletilmiştir. Deneylerde 50 ml'lik polipropilen tüpler kullanılmıştır. Adsorpsiyon yüzdeleri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$\text{Adsorpsiyon oranı (\%)} = (C_0 - C_t) \times 100 / C_0 \quad (1)$$

C<sub>0</sub>: (mg/L) başlangıç metal konsantrasyonu, C<sub>t</sub>: (mg/L) ise çözeltideki metal konsantrasyonunu göstermektedir. Temas süresini belirlemek için adsorban dozu 10 g/L olarak seçilmiştir. Boksit, montmorillonit ve tuğla kili ile yapılan çalışmalarda 25 ml çözelti ile çalışılmıştır (0,25 g adsorban/25 ml çözelti).

## 2.3. Optimum temas süresi ve adsorban dozu

Zaman çalışmasında Cu ve Zn başlangıç konsantrasyonu 20 mg/L, Pb ve Ni başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L olarak seçilmiştir. Çalkalama işlemleri 150 rpm ayarlı çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Ortam sıcaklığında ve doğal pH değerlerinde çalışılmıştır (Cu+boksit için pH: 5,65,

Zn+boksit için pH: 5,6; Cu+montmorillonit için pH: 5,45, Zn+montmorillonit için pH: 6,30, Ni+montmorillonit için pH: 6,68, Ni+islâhiye tuğla kili için pH: 6,86; Pb+montmorillonit için pH: 6,51, Pb+islâhiye tuğla kili için pH: 6,83). Çalkalama sonrasında çözelti şırınga filtrelerden geçirilmiş ve elde edilen sıvıda Cu ve Zn analizleri Harran Üniversitesi Merkez Laboratuvarındaki Perkin Elmer Optima 5300 DV Optik Emisyon marka ICP cihazında yapılmıştır.

Adsorban miktarlarının etkisini belirlemek için başlangıç metal konsantrasyonları 77,6 mg/L Cu, 70 mg/L Zn, 100 mg/L Pb ve 100 mg/L Ni alınarak optimum temas süresince çalkalama yapılmıştır. Tüm kil tipleri için 1 ila 30 g/L aralığında farklı adsorban dozları denenmiştir.

## 2.4. Veri analizi

Adsorpsiyon verilerinin analizleri Langmuir ve Freundlich izotermine göre yapılmıştır:

$$(C_e/C_s) = (1/Q_0 \times b) + (C_e/Q_0) \quad (2)$$

$$\log C_s = \log K_f + (1/n_f) \times \log C_e \quad (3)$$

Bu denklemlerde b değeri Langmuir sabiti, Q<sub>0</sub> adsorbe edilebilecek olan maksimum Cu, Zn, Pb ve Ni miktarıdır. Denklem C<sub>e</sub>/C<sub>s</sub> ve C<sub>e</sub> değerleri arasında bir doğru belirttiği için, doğrunun eğimi 1/Q<sub>0</sub> değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta ise 1/Q<sub>0</sub>\*b değerini vermektedir. K<sub>f</sub> ve 1/n<sub>f</sub> deneysel Freundlich sabitleri, C<sub>s</sub> (mg/g) kile adsorbe olan miktar, C<sub>e</sub> (mg/ml) ise çözeltideki Cu, Zn, Pb ve Ni miktarı olarak verilmiştir. Denklem log C<sub>e</sub> ve log C<sub>s</sub> arasındaki bir doğruyu belirttiği için doğrunun eğimi 1/n<sub>f</sub> değerini, doğrunun y ekseninde kestiği nokta, log K<sub>f</sub> değerini verecektir.

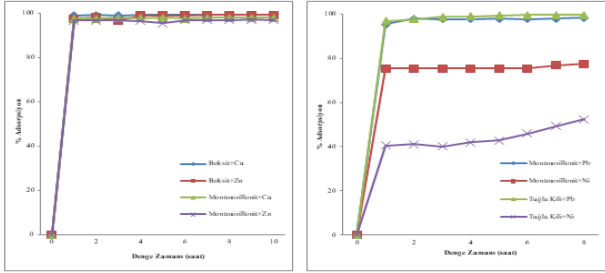
## 3. Bulgular

### 3.1. Adsorpsiyonda çalkalama süresinin etkisi

Cu ve Zn iyonları boksit ve montmorillonit üzerinde ilk 15 dakikada süratli adsorpsiyon eğilimi göstermişlerdir. 1 saat sonra en yüksek adsorpsiyon değerlerine ulaşıldığı için dönüm noktası olarak 1 saat kabul edilmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit ve boksit üzerinde başlangıç Cu konsantrasyonunun sırasıyla yaklaşık %98 ve %99'u adsorbe olmuştur. Zn konsantrasyonunun ise yine sırasıyla montmorillonit ve boksit üzerinde %97 ve %99'u adsorbe olmuştur. 1 saatten sonra adsorpsiyon değerlerinde değişme olmamıştır (Şekil 1).

Pb iyonları montmorillonit üzerinde ilk 20 dakikada süratli adsorpsiyon eğilimi göstermiş olup tuğla kili üzerinde 40 dk'ya kadar adsorbe olmaya devam ettiği gözlemlenmiştir. 20 dk. sonunda Pb iyonları montmorillonit üzerinde en yüksek adsorpsiyon değerine ulaştığı için dönüm noktası olarak 20 dk.,

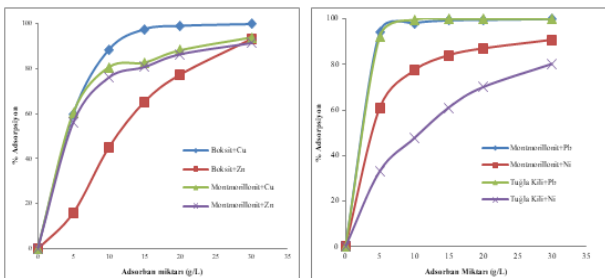
tuğla kili için dönüm noktası 40 dk. olarak kabul edilmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit üzerinde Pb iyonları yaklaşık %97,74, tuğla kili üzerinde ise yaklaşık %98,65 oranında adsorbe olmuştur. Ni iyonlarının montmorillonit üzerinde çalkalama süresi 20 dk. olarak kabul edilmiştir. Ni iyonlarının tuğla kili üzerinde adsorbe olması için geçen süre de 4 saat olarak kabul edilmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit üzerinde Ni iyonlarının yaklaşık %75,30'unun, tuğla kili üzerinde ise yaklaşık %45,89'unun adsorbe olduğu görülmüştür (Şekil 1).



Şekil 1. Boksit, montmorillonit ve tuğla kili üzerinde zamana bağlı Cu, Zn, Pb ve Ni adsorpsiyon değerleri

### 3.2. Adsorpsiyonda adsorban miktarının etkisi

Başlangıç Cu, Zn, Pb ve Ni konsantrasyonları sırasıyla 77,55, 69,90, 103,2 mg/L ve 92,29 mg/L olarak çalışılmıştır. Adsorpsiyon değerleri tüm killer için artan kil dozu ile belirli oranlarda artmıştır. Bu durum, artan adsorban konsantrasyonu ile birlikte adsorpsiyon için gereken spesifik yüzey alanının da artması ile açıklanabilir. Ancak, belirli bir değerden sonra bir dönüm noktasına ulaşılmıştır (Şekil 2). Montmorillonit üzerinde Cu ve Zn adsorpsiyonu ve boksit üzerinde Cu adsorpsiyonu 10 g/L dozu için %70'in üzerinde iken, boksit üzerinde Zn adsorpsiyonu %45 düzeyinde kalmıştır. Her iki kil için 30 g/L adsorban miktarlarında maksimum adsorpsiyona ulaşılmıştır, ancak bu değer ekonomik olmayacağı düşünülmüştür.



Şekil 2. Adsorban miktarlarına bağlı olarak Cu, Zn, Pb ve Ni adsorpsiyon değerleri

Montmorillonit üzerinde Pb adsorpsiyonu adsorban miktarı arttıkça yükselmiş ancak 10 g/L adsorban miktarında %98,12 adsorpsiyon düzeyinde iken daha sonra pek fazla değişim olmamıştır. Montmorillonit üzerinde Ni adsorpsiyonu için en uygun adsorban miktarı %84,03 adsorpsiyon verimini veren 15 g/L değeri kabul edilmiştir. Tuğla kili üzerinde Pb

adsorpsiyonu için adsorban miktarı montmorillonit kili gibi 10 g/L, Ni adsorpsiyonu için %61,04 adsorpsiyon verimini veren 30 g/L adsorban miktarı kabul edilmiştir. Farklı kil ve metaller ile yapılan çalışma sonuçlarına göre belirlenen ve en yüksek adsorpsiyonun sağlandığı "optimum adsorban miktarları" Tablo 1'de sunulmuştur. Bundan sonra yapılan çalışmalarda bu optimum dozlar kullanılmıştır.

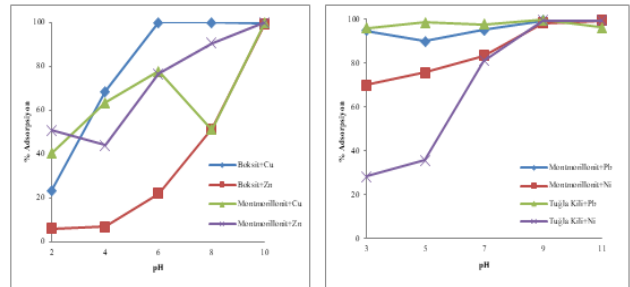
Tablo 1. Farklı killer için belirlenen optimum adsorban miktarları

Çalışmanın yapıldığı kil ve metal ikilisi	Optimum adsorban miktarı (g/L)
Montmorillonit+Pb	10
Montmorillonit+Ni	15
Montmorillonit+Cu	10
Montmorillonit+Zn	10
Boksit+Cu	10
Boksit+Zn	30
Tuğla kili+Pb	10
Tuğla kili+Ni	30

### 3.3. Adsorpsiyonda pH etkisi

Üç kil tipi üzerinde ağır metal adsorpsiyonunda pH etkisi Şekil 3'te görülmektedir. pH 2 iken boksit ve montmorillonit üzerinde Cu adsorpsiyonu sırasıyla, %23 ve %40, Zn adsorpsiyonu ise %6 ve %21 bulunmuştur. Cu ve Zn adsorpsiyonu, boksit ve montmorillonit üzerinde pH değeri yaklaşık olarak 11 seviyelerinde maksimum düzeye ulaşmıştır. Cu ve Zn'nin özellikle boksit üzerindeki adsorpsiyon kapasiteleri pH artışından büyük oranda etkilenmişlerdir. pH değeri 2'den 11'e yükselirken Cu %41'den %98'e, Zn adsorpsiyonu ise %6'dan %100'e yükselmiştir. Bu durum iyon yüklerinin, adsorban yüzeyindeki elektriksel çekim kuvvetini büyük oranda etkilediğini ve değiştirdiğini ortaya koymaktadır (Şekil 3).

Hem montmorillonit hem de tuğla kili için Ni ve Pb adsorpsiyonunda pH etkisi beklenildiği gibi gerçekleşmiş olup, pH değeri 3'ten 11'e yükselirken, Ni iyonlarının adsorpsiyonunun montmorillonit için adsorpsiyon yüzdesi %70,24'ten %99,59'a, tuğla kili üzerinde ise %28,37'dan %99,59'a yükseldiği görülmektedir. Pb iyonlarının adsorpsiyonunun montmorillonit için adsorpsiyon yüzdesi %95,08'den %99,53'e, tuğla kili için ise %96,09'dan %96,47'ye yükseldiği görülmüştür (Şekil 3).



Şekil 3. Boksit, montmorillonit ve tuğla kili üzerinde Cu, Zn, Pb ve Ni adsorpsiyonunun pH ile değişimi

**Tablo 2.** Bakır, Çinko, Kurşun ve Nikel adsorpsiyonuna ait Freundlich katsayıları ve adsorpsiyon dağılım sabitleri

Adsorban	$K_f$ (mL/g)	$\log K_f$ (mL/g)	$n_f$	$1/n_f$	$R^2$
Boksit (Cu)	4,179	0,6211	4,098	0,244	>0,97
Montmorillonit (Cu)	1,978	0,2964	2,088	0,4788	>0,96
Boksit (Zn)	2,882	0,4597	6,230	0,1605	>0,95
Montmorillonit (Zn)	1,868	0,2715	2,037	0,4907	>0,98
Montmorillonit (Pb)	7,967	0,9013	2,911	0,3435	>0,86
Tuğla Kili (Pb)	9,729	0,9881	5,637	0,1774	>0,90
Montmorillonit (Ni)	1,548	0,1898	2,045	0,4891	>0,97
Tuğla Kili (Ni)	1,029	0,0126	3,341	0,2993	>0,98

**Tablo 3.** Bakır, Çinko, Kurşun ve Nikel adsorpsiyonuna ait Langmuir katsayıları ve adsorpsiyon dağılım sabitleri

Adsorban	$Q_0$ (mg/g)	$1/Q_0$ (g/mg)	$b$ (L/mg)	$1/Q_0*b$ (g/L)	$R^2$
Boksit (Cu)	9,115	0,1097	0,757	0,1448	0,98
Montmorillonit (Cu)	8,136	0,1229	0,402	0,3052	0,96
Boksit (Zn)	5,197	0,1924	1,095	0,1756	0,99
Montmorillonit (Zn)	4,290	0,1298	0,386	0,3356	0,95
Montmorillonit (Pb)	37,313	0,0268	0,252	0,1064	0,98
Tuğla Kili (Pb)	25,062	0,0399	7,634	0,0983	0,98
Montmorillonit (Ni)	24,938	0,0401	0,028	1,4469	0,97
Tuğla Kili (Ni)	3,398	0,2943	0,169	1,734	0,97

### 3.4. Freundlich izotermine göre değerlendirilmesi

Bakır ve çinko adsorpsiyonu tüm adsorbanlar için Freundlich adsorpsiyon eşitliğine uymaktadır ( $R^2>0,95$ ). Boksit üzerinde, bakır ve çinkonun adsorpsiyonu  $K_f$  değeri 4,179 ve 2,882 ile montmorillonit kilinden daha yüksek bulunmuştur (Tablo 1). Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde nikel adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeline uyduğu ve montmorillonit üzerinde nikel adsorpsiyonunun  $K_f$  değerinin 1,548, tuğla kili üzerinde nikel adsorpsiyonunun  $K_f$  değerinden 1,029 yüksek bulunmasıyla Ni adsorpsiyonunda montmorillonitin tuğla kiline göre adsorplama kapasitesi daha yüksek olduğu görülmüştür. Kurşununun (Pb) tuğla kili ve montmorillonit üzerindeki Freundlich adsorpsiyon katsayıları sırasıyla 9,729 ve 7,967 olarak bulunmuştur. Kurşun adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyumu  $R^2=0,98$  ile daha yüksek olmuştur (Tablo 2).

### 3.5. Langmuir izotermine göre değerlendirilmesi

Bakır ve çinko adsorpsiyonu tüm adsorbanlar için Langmuir adsorpsiyon eşitliğine uymaktadır ( $R^2>0,95$ ). Boksit üzerinde, bakır ve çinkonun adsorpsiyonu  $Q_0$  değeri 9,115 ve 5,97 ile montmorillonit kilinden daha yüksek bulunmuştur (Tablo 3). Kurşun ve nikel adsorpsiyonunun her iki adsorban üzerinde Langmuir izotermine uygunluk sağladığı; montmorillonit üzerinde, kurşun ve nikel adsorpsiyonu sırasıyla  $Q_0$  değeri 37,313 ve 24,938 ile tuğla kilinden daha yüksek bulunarak montmorillonitin kurşun ve nikeli adsorplamada tuğla kilinden daha yüksek kapasitede olduğu anlaşılmaktadır.

## 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, bakır çinko, kurşun ve nikelin adsorpsiyonu araştırılmıştır. Bu amaçla, düşük

maliyetli birer malzeme olan montmorillonit, tuğla kili ve boksit kullanılarak en yüksek adsorpsiyon verimi elde edilmeye çalışılmıştır. Cu ve Zn için kinetik testlerin sonucunda elde edilen çalkalama süreleri 1 saat olarak esas alınmıştır.  $Pb^{+2}$  iyonları montmorillonit üzerinde en yüksek adsorpsiyon değerine ulaştığı için dönüm noktası 20 dk, tuğla kili üzerinde adsorbe olması için gereken süre ise 40 dk olarak kabul edilmiştir.  $Ni^{+2}$  iyonlarının montmorillonit üzerinde çalkalama süresi 20 dk, tuğla kili üzerinde adsorbe olması için gereken süre ise geçen süre 4 saat olarak belirlenmiştir. Adsorban miktarını belirlemek için yapılan deneylerde ise, 10 g/L'lik adsorban dozunda Cu, Zn ve Pb konsantrasyonlarının yaklaşık büyük bir kısmı adsorbe olduğundan, sonraki çalışmalar da adsorban miktarları 10 g/L olarak seçilmiştir. Montmorillonit üzerinde nikel adsorpsiyonu için dönüm noktası pek belirgin olmadığı için en uygun adsorban miktarı %84,03 adsorpsiyon verimini veren 15 g/L, tuğla kili üzerinde nikel adsorpsiyonunda 30 g/L adsorban miktarı kabul edilmiştir. Optimum adsorban dozları belirlendikten sonra bu miktarların üzerinde malzeme kullanımı önerilmemektedir. Giderim maliyetlerini arttıracığı ve kirlenmiş adsorban malzemenin son bertarafında yaşanacak sıkıntılar da göz önünde bulundurularak optimum dozların uygulanması önem arz etmektedir. Adsorpsiyonda pH'nın etkisini ve en uygun değeri belirlemek için yapılan deneylerde, pH değeri boksit üzerinde Cu ve Zn için sırasıyla 7,5 ve 10,9, montmorillonit kili üzerinde ise 10,9 ve 10,6 olarak tespit edilmiştir. Montmorillonit ve tuğla kili üzerinde yapılan nikel adsorpsiyon çalışmasında en uygun pH değeri her iki adsorban için 9 olarak kabul edilmiştir. Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit ve boksit üzerinde başlangıç Cu konsantrasyonunun sırasıyla yaklaşık %98 ve %99'u adsorbe olmuştur. Zn konsantrasyonunun ise yine sırasıyla montmorillonit ve boksit üzerinde %97 ve %99'u adsorbe olmuştur.

Adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı anda montmorillonit kilinin  $Pb^{+2}$  giderimi %97,74,  $Ni^{+2}$  giderimi %75,30; tuğla kilinin  $Pb^{+2}$  giderimi %98,65,  $Ni^{+2}$  giderimi ise %45,89 olarak bulunmuştur. Boksit ve montmorillonit kili üzerinde Cu ve Zn adsorpsiyonunun Langmuir ve Freundlich izotermine göre değerlendirilmesi yapılmış ve çıkan değerler ( $R^2 > 0,95$ ) adsorpsiyonun her iki izoterm de uyduğunu göstermiştir. Boksit üzerinde, bakır ve çinkonun adsorpsiyonu montmorillonit kilinden daha yüksek bulunmuştur. Montmorillonit üzerinde, kurşun ve nikel adsorpsiyonu tuğla kilinden daha yüksek çıkmıştır.

#### Kaynakça

- [1] Fırat, B., 2007. Atık sulardan kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının yumurta kabuğu ile uzaklaştırılması ve optimum koşulların belirlenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 154s, Ankara.
- [2] Türkyılmaz, H., 2011. Kurşun iyonlarının kesikli adsorpsiyon prosesi ile gideriminin cevap yüzey yöntemiyle optimizasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 85s, Isparta.
- [3] Bamgbose, J. T., Adewuyi, S., Bamgbose, O., Adetoye, A. A., 2010. Adsorption kinetics of cadmium and lead by chitosan. African Journal of Biotechnology, 9(17): 2560–2565.
- [4] Bamidele, I., Unuabonah, I. E., Olu-Owolabi, B. I., 2010. Adsorption of  $Zn^{+2}$  and  $Cu^{+2}$  onto sulphate and phosphate-modified bentonite. Applied Clay Science, 51: 170-173.
- [5] Wang, X., Li, Y., 2011. Measurement of Cu and Zn adsorption onto surficial sediment components: New evidence for less importance of clay minerals. Journal of Hazardous Materials, 189(2011): 719–723.
- [6] Tümsek, F., Karabacakoğlu, B., 2012. Nikel (II) iyonunun sulu ortamdan Granül Aktif Karbon (GAK) ile giderilmesi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 14(2):1-6.
- [7] Bilgiç, B., 2013. Bakır ve çinkonun boksit ve montmorillonit tipi killer üzerinde adsorpsiyonu. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 78s, Şanlıurfa.
- [8] Baştuğ, F., 2008. Palmiye kabuğu kökenli aktif karbon adsorpsiyonu ile ağır metal giderimi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 92s, Isparta.
- [9] Dönmez, R., 2006. Doğal kil mineralleri kullanarak atık sulardan kurşun (II) iyonunun adsorpsiyonu. Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 117s, Manisa.
- [10] Yerlikaya, E., 2008. Atık sulardan nikel (II) ve kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon metoduyla uzaklaştırılması. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 69s, Kütahya.
- [11] Karakaya, G., 2008. Atık sulardan bakır (II) ve kobalt (III) iyonlarının adsorpsiyon metoduyla uzaklaştırılması. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 55s, Kütahya.
- [12] Özcan, A. S., 2010. Doğal bentonitin karakterizasyonu ve kurşun (II) iyonlarını adsorpsiyon yeteneği. BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 12(2): 85-97.
- [13] Çevik, T., Top, S., Sekman, E., Yazıcı, R., BİLGİLİ, S., 2008. Nikelin bentonitle adsorpsiyonunun izoterm, kinetik ve termodinamik analizi, Üniversite Öğrencileri III. Çevre Sorunları Kongresi, İstanbul.
- [14] Argun, M. E., 2007. Kimyasal olarak modifiye edilmiş adsorbanlar kullanarak ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 170s, Konya.
- [15] Çırakoğlu, S., 2008.  $Zn^{+2}$ 'nin valeks tanin reçinesiyle adsorpsiyonu ve geri kazanılması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 106s, Sakarya.



## Effects of Some Entomopathogen Fungi on *Apis mellifera* L. and *Bombus terrestris* L.

Sultan AKKOÇ<sup>1</sup> , İsmail KARACA<sup>2</sup> , Gürsel KARACA\*<sup>3</sup> 

<sup>1,2,3</sup>Isparta Applied Sciences University, Faculty of Agricultural Sciences and Technologies, Plant Protection  
Department, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 02.11.2018, Kabul / Accepted: 05.08.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Keywords

*Beauveria bassiana*,  
*Metarhizium anisopliae* var.  
*anisopliae*,  
*Verticillium lecanii*,  
Honey bee,  
Bombus bee,  
Toxic effect

**Abstract:** Bees are essential elements of agricultural production because of their role in pollination. However, some practices during production, especially pesticide applications have negative effects on bee life and behaviours. In order to decrease the side effects of pesticides, alternative methods, especially biological control, gained importance. In this study, effects of preparations containing; *Beauveria bassiana*, *Verticillium lecanii* and *Metarhizium anisopliae* var. *anisopliae*, and also Chlorpyrifos-ethyl for comparison, on *Apis mellifera* and *Bombus terrestris*, were investigated. Preparations were applied with two different methods; directly as food and by spraying, with concentrations recommended by the producer companies. In the first method, bees were fed with 5 ml solutions of the preparations mixed with sucrose solution and antenna, wing, leg and abdomen movements of the bees were controlled and scored 4 hours after applications. In the second method, bees were sprayed with the preparations and mortality rates were found. As a result of feeding method, entomopathogen preparations slightly affected the movement of the honey bees, while Chlorpyrifos-ethyl, almost totally inhibited their movement. Similarly, entomopathogens had no harmful effect on the movement of bombus bees, but the insecticide totally inhibited their movement. In the spraying method, the insecticide killed all the individuals of both bee species, while entomopathogens caused the death of only a few individuals.

## Bazı Entomopatojen Fungusların *Apis mellifera* L. ve *Bombus terrestris* L.'e Etkileri

### Anahtar Kelimeler

*Beauveria bassiana*,  
*Metarhizium anisopliae* var.  
*anisopliae*,  
*Verticillium lecanii*,  
Bal arısı,  
Bombus arısı,  
Toksik etki

**Özet:** Arılar tozlaşmadaki önemli rolleri nedeniyle bitkisel üretimin vazgeçilmez unsurlarıdır. Ancak üretim sırasındaki bazı işlemlerin, özellikle de pestisit uygulamalarının arıların canlılığı ve davranışları üzerinde olumsuz etkileri bulunmaktadır. Pestisitlerin istenmeyen etkilerini azaltmak amacıyla alternatif yöntemler, bunlar arasında da biyolojik mücadele önem kazanmıştır. Bu çalışmada *Beauveria bassiana*, *Verticillium lecanii* ve *Metarhizium anisopliae* var. *anisopliae* ile karşılaştırma ilacı olarak Chlorpyrifos-ethyl etken maddeli preparatların, *Apis mellifera* ve *Bombus terrestris*'e etkisi incelenmiştir. Preparatlar yedirme ve püskürtme şeklinde iki yöntemle, önerilen dozlarda uygulanmıştır. İlk yöntemde, sukroz çözeltisi ile karıştırılarak hazırlanmış preparatlar arılara 5'er ml yedirilmiş ve 4 saat sonra anten, kanat, bacak ve abdomen hareketleri kontrol edilerek puanlanmıştır. İkinci yöntemde ise preparatlar arılara püskürtülmüştür. Çalışma sonucunda, entomopatojenlere ait preparatlar ağız yoluyla uygulandığında bal arılarının hareketleri üzerinde çok düşük seviyede etkili olurken, Chlorpyrifos-ethyl arı hareketlerini neredeyse tamamen engellemiştir. Aynı şekilde, bombus arılarının hareketleri üzerinde entomopatojenlerin hiçbir olumsuz etkisi olmazken insektisit bunların hareketini de tamamen engellemiştir. Püskürtme yönteminde ise insektisit her iki arı türüne ait bireylerin tamamını öldürürken, entomopatojenler çok az sayıda bireyin ölümüne neden olmuştur.

\* Corresponding author: gurselkaraca@isparta.edu.tr

## 1. Introduction

Honey bees and bumble bees have important role in the pollination of plants [1,2]. Albert Einstein mentioned that human can live only 4 years if bees disappear. Actually he meant that human and animal life will be distressed by the absence of pollination without the activity of bees [3]. Recently bumble bees gained importance in greenhouse production to obtain high and qualified yield [4,5]. Bees have been negatively affected by the human activities, especially from pesticide applications in agriculture. There are many studies on the harmful effects of agricultural chemicals both on honey bees and bumble bees [6-13]. In U.S.A. 121 different pesticides and their metabolites were determined in bee products such as pollen, beeswax and honey [14]. Pesticides have various effects on bees. Besides direct lethal effect, they shorten bee life [15,16], cause disorientation [17], disrupt memory and brain metabolism, decrease learning performance [18,19], and disrupt motor functions [20,21].

In recent years, environmentally friendly methods, especially biological control, have increasingly been used as an alternative to pesticides. Among the beneficial organisms used in the biocontrol of pests, entomopathogenic fungi have important role and their usage have gradually been increasing [22-25]. Now there are 750-1000 described entomopathogenic fungus species. In addition, from 1960's 171 fungus preparations, most of which contains *Beauveria bassiana* (Bals.-Criv.) Vuill., *Metarhizium anisopliae* (Metchnikoff) Sorokin and *Isaria fumosorosea* Wize, have been used in the biocontrol of agricultural pests [26]. Although there are many studies on the effects of entomopathogens on harmful organisms mainly insects, there are less report on their effects on beneficial insects and bees [27-30]. Conflicting results were obtained in the studies performed to determine the effects of entomopathogens on bees. It was reported that high concentrations ( $10^6$ - $10^8$  spore/bee) of *B. bassiana* shortened the lifespan of honey bees [31]. In another study, *M. anisopliae* was found to be more pathogenic for bees than *B. bassiana* [32]. In contrast, when bees were fed with sucrose solution containing *M. anisopliae*, *B. bassiana* and *V. lecanii*, mortality rates were higher than controls when bees were fed with the latter two entomopathogens, while *M. anisopliae* did not significantly affect the mortality rates of the bees [33]. In another study, it was determined that the infestation of a dust formulation of *B. bassiana* on bees significantly decreased average lifespan of the bees [34]. Similarly, *M. anisopliae* and *B. bassiana* commercial preparations were compared in terms of their effects on vitality of honey bees. It was found that both preparations decreased the rates of alive individuals and the latter entomopathogen was more effective [35]. In a study performed both under laboratory conditions and on beehives, it was found

that *B. bassiana* and *M. anisopliae* caused slight infection on the bees but they didn't cause any change in bee behaviour, larval development and colony features [36]. Furthermore, some researchers mentioned that bumble bees could be used as a vector for the dissemination of entomopathogen fungus *B. bassiana* in greenhouses [37].

In this study, effects of three entomopathogen fungus preparations and an insecticide with active ingredient Chlorpyrifos-ethyl for comparison, on vitality and motor functions of honey bees and bumble bees, were investigated.

## 2. Material and Method

The main materials of the study were *Apis mellifera* L. and *Bombus terrestris* L. Honey bees were obtained from a beekeeper (Ümit Ferahzade, Beyşehir, Konya) and bumble bees from Koppert® company in Turkey. Two entomopathogens used in the study; *Beauveria bassiana* (Bals.-Criv.) Vuill. and *Verticillium lecanii* (Zimm.) Viegas (Syn.: *Lecanicillium lecanii* R. Zare & W. Gams) were obtained from Agrobrest company. The third entomopathogen isolate used in the study was *Metarhizium anisopliae* (Metsch.) Sorokin var. *anisopliae* Strain F52 (Syn.: *M. brunneum* Petch) isolated from *Cydia pomonella* and was obtained from Swansea University (UK). Insecticide Chlorpyrifos-ethyl produced by Dow AgroSciences company was also used for comparison. Commercial names, rates of active ingredients, formulation types and doses of the preparations were given in Table 1.

**Table 1.** Preparations used in the experiments

Active Ingredient	Commercial Name	Rate and Formulation	Doses
<i>Beauveria bassiana</i> strain Bb-1	Nostalgist BL®	1.5% SL	0.25 ml/l
<i>Verticillium lecanii</i> strain V1-1	Nibortem®	1.5% SL	0.25 ml/l
<i>Metarhizium anisopliae</i> var. <i>anisopliae</i>	Strain F52	9X10 <sup>11</sup> cfu/kg G	0.10 gr/l
Chlorpyrifos-ethyl	Dursban4®	480 g/l EC	1.50 ml/l

Preparations were applied to the bees by two methods; feeding and spraying. At first 2 M sucrose solution in 5 cm Petri dishes were placed 10 m away from the beehives in the field and bees visiting the dishes were picked in small plastic boxes. Bees were brought to the laboratory and kept at -18°C for a few minutes [38]. When they become inactive, they were fixed to plastic syringe from their thorax, without preventing the movement of their head, legs and abdomen. After a few minutes, they were checked if they were healthy or not, by touching a small cotton with sucrose solution to their antenna and inspecting their response. Each bee was fed by sucrose solution

until they become full and checked again after 24 hours and healthy bees were selected. Then 5 µl solutions of the entomopathogen and insecticide formulations were prepared, mixed with 5 µl sucrose solutions and bees were fed with the solutions dropped in petri dishes. After the bees finished all the solutions, they were kept in the laboratory for 4 hours and then they were scored according to the movement of their proboscis, antenna, legs and abdomen. Bees which couldn't move any of their body parts were given 0 point, bees moving their proboscis, antenna, legs or abdomen slowly and irregularly were given 1 point, and bees moving their body parts normally were given 2 points for each of their body parts. Thus, bees normally moving all of their body parts were given 8 points, while those totally paralysed were given 0 point [39]. Experiments were performed with 5 replicates and 5 bees were used for each replicate. Bees in the control group were fed only with 2M sucrose solution.

Applications were changed a little bit for bombus bees, since they have different behaviour and response. Beehives with about 60-70 bombus bees were kept under red light and bees were transferred to falcon tubes in groups of 5 bees. Tubes were kept at -18°C for 3-4 minutes and after the bees became inactive, they were fixed onto plastic syringe from their thorax. Bees were then fed with preparations mixed with sucrose solution and scored for their motor functions 4 hours after feeding, similar with honey bees experiment.

For the spraying method, honey bees were put into plastic boxes (10x10x10 cm) and preparations with recommended doses were applied on them by using a simple hand sprayer. Bees in the control group were sprayed with distilled water and 5 replications, and 5 bees in each replicate, were used in the experiment. Dead and alive honey bees were recorded 4, 12 and 24 hours after spraying. Preparations were applied to bombus bees in beehives and bees were checked one week after the applications. Three beehives were used each with 60-70 bees.

JMP (Ver. 8) program was used to evaluate the results. Data were subjected to analyses of variance and Tukey's multiple comparison test was used to compare the means. Efficacy of the preparations were calculated by Abbott's formula [40].

### 3. Results

As a result of feeding method, there was no significant difference among the movements of the body parts of honey bees fed with entomopathogen preparations and controls. This result showed that the entomopathogens had no negative effect on motor functions of honey bees. In contrast, movement scores of the bees fed with Chlorpyrifos-ethyl were statistically different and formed another

group. This meant that the insecticide significantly inhibited the motor functions of honey bees. Similar results were obtained with the bombus bees. All the individuals fed with the entomopathogen preparations were scored with 8 point as in control group showing that entomopathogens had no inhibitory effect on bombus bee's motor functions. Bombus bees fed with Chlorpyrifos-ethyl became motionless and it was observed that all were dead 4 hours after the application (Table 2).

**Table 2.** Effects of feeding with the entomopathogens and Chlorpyrifos-ethyl on motor functions of the bees (Mean ± SE)

Applications	Body Movement Scores	
	Honey bee	Bombus bee
Control	7.96±0.04 a*	8.0±0.00 a*
<i>Beauveria bassiana</i>	7.36±0.39 a	8.0±0.00 a
<i>Verticillium lecanii</i>	7,04±0.39 a	8.0±0.00 a
<i>Metarhizium anisopliae</i> var. <i>anisopliae</i>	7.36±0.39 a	8.0±0.00 a
Chlorpyrifos-ethyl	0.36±0.22 b	0.0±0.00 b

\* Means in the same column shown by the same letter were not significantly different from each other according to Tukey's test (p≤0.05)

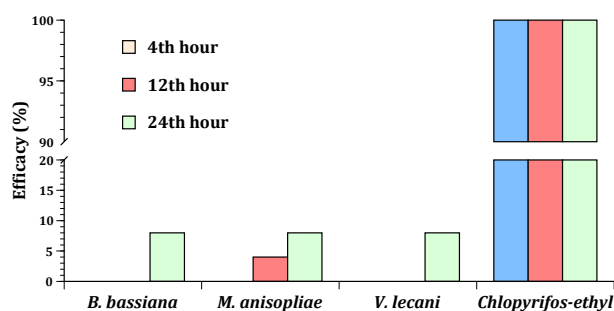
As a result of spraying method, it was determined in the first observation made 4 hours after the application, Chlorpyrifos-ethyl caused death of all the bees, while in the control and entomopathogen applications, all bees were alive. In the second observation made 12 hours after the application, it was observed that all the bees in the control group and those in *B. bassiana* and *V. lecanii* applications were still alive, while a few bees were dead in the group sprayed with *Metarhizium anisopliae* var. *anisopliae*. In the third observation made 24 hours after the application, all entomopathogens caused death of a few bees, but means were not significantly different from the control group where all the bees were alive (Table 3).

**Table 3.** Effects of spraying with the entomopathogens and Chlorpyrifos-ethyl on the number of alive *Apis mellifera* individuals (Mean ± SE)

Applications	Mean Number of Alive Bees		
	4. hour	12. hour	24. hour
Control	5.0 ± 0.0 a*	5.0 ± 0.0 a	5.0 ± 0.0 a
<i>Beauveria bassiana</i>	5.0 ± 0.0 a	5.0 ± 0.0 a	4.6 ± 0.2 a
<i>Verticillium lecanii</i>	5.0 ± 0.0 a	5.0 ± 0.0 a	4.6 ± 0.2 a
<i>Metarhizium anisopliae</i> var. <i>anisopliae</i>	5.0 ± 0.0 a	4.8 ± 0.2 a	4.6 ± 0.4 a
Chlorpyrifos-ethyl	0.0 ± 0.0 b	0.0 ± 0.0 b	0.0 ± 0.0 b

\* Means in the same column shown by the same letter were not significantly different from each other according to Tukey's test (p≤0.05)

According to the results obtained 24 hours after the applications, the insecticide showed 100% efficacy on both bee species (Figure 1, 2).



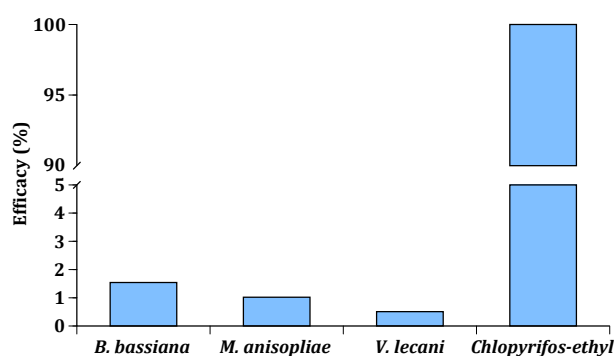
**Figure 1.** Efficacy of the entomopathogens and Chlorpyrifos-ethyl on *Apis mellifera*, 4, 12 and 24 hours after spraying (%)

Similar results were obtained in the observation made one week after the application of preparations by spraying method, on the beehives containing *B. terrestris* individuals. Chlorpyrifos-ethyl caused death of all the bees when applied by spraying method, while entomopathogen applications caused death of a small number of bees and statistically arranged in the same group with control (Table 4). When the results were evaluated by Abbott's formula, the efficacy of the entomopathogen preparations on bumble bees were less than 2%, while spraying the insecticide had 100% efficacy (Figure 2).

**Table 4.** Effects of spraying with the entomopathogens and Chlorpyrifos-ethyl on the number of alive *Bombus terrestris* individuals (Mean  $\pm$  SE)

Applications	Mean Number of Alive Bees
Control	65.00 $\pm$ 0.00 a*
<i>Beauveria bassiana</i>	64.00 $\pm$ 1.00 a
<i>Verticillium lecani</i>	64.33 $\pm$ 0.66 a
<i>Metarhizium anisopliae</i> var. <i>Anisopliae</i>	64.67 $\pm$ 0.33 a
Chlorpyrifos-ethyl	0.00 $\pm$ 0.00 b

\* Means shown by the same letter were not significantly different from each other according to Tukey's test ( $p \leq 0.05$ )



**Figure 2.** Efficacy of spraying with the entomopathogens and Chlorpyrifos-ethyl on *Bombus terrestris* (%)

#### 4. Discussion and Conclusion

In this study, entomopathogen *B. bassiana*, *V. lecani* and *M. anisopliae* var. *anisopliae* preparations were applied to honey bees and bumble bees by feeding and spraying methods. As a result, both on honey bees and bumble bees, no harmful effect of the

entomopathogens were determined and mean numbers of alive bees were not significantly different from the control group. Conversely, a commonly used insecticide Chlorpyrifos-ethyl which was used in the study as a comparison pesticide, was found to be very effective and caused death of all the individuals of both bee species. It was previously shown that Chlorpyrifos-ethyl had toxic effect on bees. In a study made in South Italy, it was mentioned that this chemical was one of the most commonly used insecticides and was responsible from the bee losses. Residues of this insecticide were found on 32% of the dead bee samples taken from the areas where bee losses were observed [41]. In a risk evaluation report on pesticide residues and bees, it was indicated that Chlorpyrifos was one of the most risky chemicals for bees and that besides its direct effect, it caused harm by its residues in pollen and beeswax [42]. Results of this study were in harmony with the previous records on the toxic effects of this chemical on bees.

There are conflicting reports on the effects of entomopathogens on bees. Some researchers had found them harmless for bees. Furthermore, some of them declared that entomopathogen fungi could be used against bee parasites [43,44], while some others stated that bees could be used to spread entomopathogens in greenhouses [37]. However, there are also some reports on the pathogenic effects of entomopathogens on bees. It was found that high concentrations ( $10^6$ - $10^8$  spores/bee) of *Beauveria bassiana* shortened life span of bees [31]. In another study, *M. anisopliae* were found to be more pathogenic for bees than *B. bassiana* [32]. Similarly, it was determined that *B. bassiana* and *M. anisopliae* caused infection and death of bees even in lower rates under laboratory conditions. But it was reported that the fungi caused no change in the behaviour, larval development and colony features [36]. Effects of commercial preparations of *M. anisopliae*, *B. bassiana* and *Isaria fumosorosea* on three bee species were investigated and two latter fungi caused less than 30% death on all three bee species, while the effect of *M. anisopliae* was higher and changed among 38.9-94.2% depending on the species [45]. In a research, different isolates of *M. anisopliae* were used against bees and it was found that some isolates had high toxic effect while some were less effective [46]. These reports showed that there were virulence differences among species and also among the isolates belonging to same species and indicated the cause of conflicting results obtained in similar studies.

In a recent study, effects of *M. anisopliae*, *B. bassiana* ve *V. lecani* on honey bees were investigated by three methods. When the spore suspensions of the fungi were sprayed on paper strips coated with starch, placed between the frames in front of the beehives, mortality rate was higher than others in the beehive where *V. lecani* was applied. When the fungi were

sprayed on marked areas of the beehive, *M. anisopliae* and *V. lecani* caused higher rates of death, but there were no statistically significant difference among the mortality rates. When bees were fed with sucrose solutions mixed with the fungi, *M. anisopliae* had no significant effect on bee mortality, while mortality rates of bees fed with *B. bassiana* and *V. lecani* were higher than controls [33]. In a similar research, four methods were used to apply *M. anisopliae* and *B. bassiana* commercial preparations on honey bees. *B. bassiana* decreased the rates of alive bees in all methods, while *M. anisopliae* were less effective [35]. These results indicated that the application methods could also change the efficacy of entomopathogens.

It was determined in the present study that honey bees were more susceptible to entomopathogens than bumble bees. Efficacy of the entomopathogens on honey bees reached 8% in the observation made 24 hours after the applications, while on bumble bees it was less than 2% one week after application. In a research made in Finland, it was found that *M. anisopliae* could infect bumble bees, but it would cause no risk if the fungus was applied in soil or on plants not attractive for bumble bees [47]. Conversely, application of a dust formulation of *B. bassiana* on bumble bees decreased the longevity of bees [34]. These reports indicated that the effects of entomopathogens on bumble bees changed depending on the isolates and application methods.

In the previous studies, effects of entomopathogens on bees were only evaluated in terms of bee mortality. While the present study investigated the effects of entomopathogens both on mortality and also on motor functions of honey bees and bumble bees. The results of the study showed that the effects of entomopathogens on bees were relatively low. However, detailed field and greenhouse studies using different application methods will be better to understand the possible long-term effects of entomopathogens on bees. Then entomopathogens can safely be used against insect pests causing harm on agricultural crops, as part of integrated pest management strategies.

### Acknowledgment

The authors want to thank to Ümit Ferahzade and Koppert company who supplied the honey bees and bumble bees, respectively. Also special thanks to Tariq Butt from Swansea University for sending *M. anisopliae* preparation.

### References

- [1] Özbek, H. 1992. Balarısı (*A. mellifera* L.)'nin bitkilerin tozlaşmasında kullanılması. Doğu Anadolu Bölgesi I. Arıcılık Semineri, 3-4 Haziran, Erzurum, 30-47.
- [2] Gösterit, A., Gürel, F. 2005. *Bombus terrestris* (Hymenoptera: Apidae) Arılarının Yayılmasının Ekosistem Üzerine Etkileri. Uludağ Arıcılık Dergisi, 5, 115-121.
- [3] Kandemir, İ. 2007. Amerika Birleşik Devletleri'nde Toplu Arı Ölümleri ve Koloni Çökme Bozukluğu (KÇB) Üzerine Bir Derleme. Uludağ Arıcılık Dergisi, 7(2), 63-69.
- [4] Genç, F. 1995. Bombus Arıları, *Bombus* spp., ve Türk Tarımı İçin Önemi. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 26(4), 557-568.
- [5] Tüzün, A. 2013. Türkiye'deki Vespidae Türlerinin (Hymenoptera: Insecta) Önemi. Arıcılık Araştırma Dergisi, 5(10), 2-6.
- [6] Özbek, H. 1983. Arıların Zirai Mücadele İlaçlarından Etkilenmeleri ve Alınacak Önlemler. Zirai Mücadele ve Zirai Karantina Genel Müdürlüğü Yayınları, Ankara, 46s.
- [7] Özbek, H. 1985. Pestisitlerin Faydalı Böcek Faunasına Olumsuz Etkileri. Ulusal Çevre Sempozyumu Tebliğ Metinleri, 12-15 Kasım, Adana, 766-775.
- [8] Iwasa, T., Motoyama, N., Ambrose, J.T., Roe, M.R. 2004. Mechanism for the Differential Toxicity of Neonicotinoid Insecticides in the Honey Bee, *Apis mellifera*. Crop Protection, 23, 371-378.
- [9] Johnson, R.M., Ellis, M.D., Mullin, C.A., Frazier, M. 2010. Pesticides and Honey Bee Toxicity. Apidologie, 41, 312-331.
- [10] Rasuli, F., Rafie, J.N., Sadeghi, A. 2015. The Acute Oral Toxicity of Commonly Used Pesticides in Iran, to Honey Bees (*Apis mellifera meda*). J. Apic. Sci., 59 (1), 17-26.
- [11] Van Engelsdorp, D., Hayes Jr., J., Underwood, R.M., Pettis, J. 2010. A Survey of Honey Bee Colony Losses in the U.S., Fall 2008 to Spring 2009. Journal of Apicultural Research, 49(1), 7-14.
- [12] Ünal, H.H., Oruç, H.H., Sezgin, A., Kabil, E. 2010. Türkiye'de 2006-2010 Yılları Arasında, Bal Arılarında Görülen Ölümler Sonrasında Tespit Edilen Pestisitler. Uludağ Arıcılık Dergisi, 10(4), 119-125.
- [13] Stoner, K. A., Eitzer, B.D. 2012. Movement of Soil-Applied Imidacloprid and Thiamethoxam into Nectar and Pollen of Squash (*Cucurbita pepo*). Plos One, 7(6), 1-6.
- [14] Mullin, C.A., Frazier, M., Frazier, J.L., Ashcraft, S., Simonds, R., vanEngelsdorp, D., Pettis, J.S. 2010. High Levels of Miticides and Agrochemicals in North American Apiaries: Implications for Honey Bee Health. PlosOne, 5(3), 1-17.
- [15] Mackenzie, K.E., Winston, M.L. 1989. The Effects of Sublethal Exposure to Diazinon, Carbaryl and

- Resmethrin on Longevity and Foraging in *Apis mellifera* L. *Apidologie*, 20(1), 29-40.
- [16] Karahan, A., Gül, A., Kutlu, M.A., Karaca, İ. 2017. Thiamethoxam'ın Yaban Arısı (*Vespa* sp.) Üzerine Etkisi. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 8 (Ek Sayı 1), 221-227.
- [17] Schricker, B., Stephen, W.P. 1970. The Effect of Sublethal Doses of Parathion on Honey Bee Behaviour. *Journal of Apicultural Research*, 9, 141-153.
- [18] Decourtye, A., Armengaud, C., Renou, M., Devillers, J., Cluzeau, S., Gauthier, M., Pham-De'le'gue, M.H. 2004. Imidacloprid Impairs Memory and Brain Metabolism in the Honeybee (*Apis mellifera* L.). *Pest. Biochem. Physiol.*, 78, 83-92.
- [19] Williamson, S.M., Wright, G.A. 2013. Exposure to Multiple Cholinergic Pesticides Impairs Olfactory Learning and Memory in Honeybees. *Journal of Experimental Biology*, 216 (10), 1799-1807.
- [20] Bovi, T.S., Zaluski, R., Orsi, R.O. 2018. Toxicity and Motor Changes in Africanized Honey Bees (*Apis mellifera* L.) Exposed to Fipronil and Imidacloprid. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 90(1), 239-245.
- [21] Karahan, A., Gül, A., Kutlu, M.A., Karaca, İ. 2018. Imidacloprid'in Bal Arılarının (*Apis mellifera anatoliaca* ve *Apis mellifera caucasica*) Vücut Fonksiyonları Üzerine Etkisinin Araştırılması. *Tr. Doğa ve Fen Derg.*, 7(1), 24-28.
- [22] Öncüler, C. 1984. Zararlı Böceklerle Karşı Biyolojik Savaşta Entomopatojen Funguslar. *Türkiye Bitki Koruma Dergisi*, 8, 177-189.
- [23] Groden, E. 1999. Using *Beauveria bassiana* for Insect Management. *Proceedings. New England Vegetable and Berry Growers Conference and Trade Show*, Sturbridge, MA, 313-315.
- [24] Goettel, M.S., Koike, M., Kim, J.J., Aiuchi, D., Shinya, R., Brodeur, J. 2008. Potential of *Lecanicillium* spp. for Management of Insects, Nematodes and Plant Diseases. *J. Invertebr. Pathol.*, 98, 256-261.
- [25] Demirci, F., Mustu, M., Kaydan, M.B., Ülgentürk, S. 2011. Laboratory Evaluation of the Effectiveness of the Entomopathogen; *Isaria farinosa*, on Citrus Mealybug, *Planococcus citri*. *J. Pest. Sci.*, 84, 337-342.
- [26] Mora, M.A.E., Castilho, A.M.C., Fraga, M.E. 2017. Classification and Infection Mechanism of Entomopathogenic Fungi. *Arq. Inst. Biol.*, 84, 1-10, e0552015.
- [27] Ginsberg, H.S., Lebrun, R.A., Heyer, K., Zhioua, E. 2002. Potential Nontarget Effects of *Metarhizium anisopliae* (Deuteromycetes) Used for Biological Control of Ticks (Acari: Ixodidae). *Environmental Entomology*, 31(6), 1191-1196.
- [28] Thungrabeab, M., Tongma, S. 2007. Effect of Entomopathogenic Fungi, *Beauveria bassiana* and *Metarhizium anisopliae* on Non Target Insect. *KMITL SCI. Tech. J.*, 7, 8-12.
- [29] Roy, H.E., Brown, M.J., Rothery, P., Remy, L., Michael, W., Majerus, E.N. 2008. Interactions Between the Fungal Pathogen *Beauveria bassiana* and Three Species of Coccinellid: *Harmonia axyridis*, *Coccinella septempunctata* and *Adalia bipunctata*. *Bio Control*, 53, 265-276.
- [30] Roy, H.E., Cottrell T.E. 2008. Forgotten Natural Enemies: Interactions Between Coccinellids and Insect-Parasitic Fungi *Eur. J. Entomol.*, 105, 391-398.
- [31] Vandenberg, J.D. 1990. Safety of Four Entomopathogens for Caged Adult Honey Bees (Hymenoptera: Apidae). *Econ. Entomol.*, 83(3), 755-759.
- [32] Butt ,T.M., Ibrahim, L., Ball, B.V., Clark, S.J. 1994. Pathogenicity of Entomogenous Fungi *Metarhizium anisopliae* and *Beauveria bassiana* Against Crucifer Pests and the Honey Bee. *Biocontrol Science and Technology*, 4, 207-214.
- [33] Soni, J., Thakur, M. 2011. Effect of Biopathogens on Honey Bees. *Pest Technology*, 5(1), 86-90.
- [34] Karise, R., Muljar, R., Smagghe, G., Kaart, T., Kuusik, A., Dreyersdorff, G., Williams, I.H., Mand, M. 2015. Sublethal Effects of Kaolin and the Biopesticides Prestop-Mix and BotaniGard on Metabolic Rate, Water Loss and Longevity in Bumble Bees (*Bombus terrestris*). *Journal of Pest Science*, DOI 10.1007/s10340-015-0649-z.
- [35] Potrich, M., da Silva, R.T.L., Maia, F.M.C., Lozano, E.R., Rossi, R.M., Colombo, F.C., Tedesco, F.G., de Gouvea, A. 2018. Effects of Entomopathogens on Africanized *Apis mellifera* L. (Hymenoptera: Apidae). *Revista Brasileira de Entomologia*, 62(1), 23-28.
- [36] Alves, S.B., Marchini, L.C., Pereira, R.M., Baumgratz, L.L. 1996. Effects of Some Insect Pathogens on the Africanized Honey Bee, *Apis mellifera* L. (Hym., Apidae). *Journal of Applied Entomology*, 120(9), 559-564.
- [37] Al-mazra'awi, M.S., Shipp, L., Broadbent, B., Kevan P. 2006. Biological Control of *Lygus lineolaris* (Hemiptera: Miridae) and *Frankliniella occidentalis* (Thysanoptera: Thripidae) by *Bombus impatiens* (Hymenoptera: Apidae) vectored *Beauveria bassiana* in Greenhouse Sweet Pepper. *Biological Control* 37, 89-97.
- [38] Hranitz, J.M., Abramson, C.I., Carter, R.P. 2010. Ethanol Increases HSP70 Concentrations in Honeybee (*Apis mellifera* L.) Brain Tissue. *Alcohol*, 44(3), 275-282.



- [39] Duell, E. M. 2012. Honeybee Stress: Behavioral & Physiological Effects of Orally Administered Flumethrin. Bloomsburg University of Pennsylvania, Honors Program, Thesis, 46p, Pennsylvania.
- [40] Abbott, W.S. 1925. A Method of Computing the Effectiveness of an Insecticide. *Journal of Economic Entomology*, 18, 265-267.
- [41] Porrini, C., Caprio, E., Tesoriero D., Prisco, G.D. 2014. Using Honey Bee as Bioindicator of Chemicals in Campanian Agroecosystems (South Italy). *Bulletin of Insectology*, 67 (1), 137-146.
- [42] Sanchez-Bayo, F., Goka, K. 2014. Pesticide Residues and Bees - A Risk Assessment. *PLoS ONE* 9(4), e94482.
- [43] Kanga, L.H.B., Jones, W.A., James, R.R. 2003. Field Trials Using the Fungal Pathogen, *Metarhizium anisopliae* (Deuteromycetes: Hyphomycetes) to Control the Ectoparasitic Mite, *Varroa destructor* (Acari: Varroidae) in Honey Bees, *Apis mellifera* (Hymenoptera: Apidae) Colonies. *Journal of Economic Entomology*, 96, 1091-1099.
- [44] Muerrle, T.M., Neumann, P., Dames, J.F., Hepburn, H.R., Hill, M.P. 2006. Susceptibility of Adult *Aethina tumida* (Coleoptera: Nitulidae) to Entomopathogenic Fungi. *Journal of Economic Entomology*, 99, 1-6.
- [45] Toledo-Hernández, R.A., Ruíz-Toledo, J., Toledo, J., Sánchez, D. 2016. Effect of Three Entomopathogenic Fungi on Three Species of Stingless Bees (Hymenoptera: Apidae) Under Laboratory Conditions. *Journal of Economic Entomology*, 109(3), 1015-1019.
- [46] Shaw, K.E., Davidson, G., Clark, S.J., Ball, B.V., Pell, J.K., Chandler, D., Sunderland, K. 2002. Laboratory Bioassays to Assess the Pathogenicity of Mitosporic Fungi to *Varroa destructor* (Acari: Mesostigmata), an Ectoparasitic Mite of the Honey Bee *Apis mellifera* L. *Biological Control*, 24, 266-276.
- [47] Hokkanen, H.M.T., Zeng, Q.Q., Menzler-Hokkanen, I. 2003. Assessing the Impacts of *Metarhizium* and *Beauveria* on Bumblebees. ss 63-71. Hokkanen, H.M.T., Hajek, A.E., ed. 2003. *Environmental Impacts of Microbial Insecticides*. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers. 269p.

## Acıgöl Grabeni Kuzeyindeki Pliyo-Kuvaterner Yaşlı Karasal Çökellerin Fasiyes Özellikleri ve Bölgenin Paleoortamsal Gelişimi, GB-Türkiye

Ezher TAGLIASACCHI\*<sup>1</sup>, Fuzuli YAĞMURLU<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 20070, Denizli, Türkiye

<sup>2</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 21.09.2018, Kabul / Accepted: 07.08.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Litofasiyes,  
Karasal tortullar,  
Pliyo-Kuvaterner,  
Acıgöl Grabeni,  
GB-Türkiye

**Özet:** Denizli'nin 65 km kuzeydoğusundaki Pliyosen ve Kuvaterner yaşlı karasal çökellerin sedimentolojik özellikleri ve bu çökellerin tektono-sedimenter gelişimi bu çalışmanın ana konusunu oluşturmaktadır. Çalışma alanında yüzlek veren bu tortullar, Acıgöl Grabeni'nin kuzeyinde Oligosen yaşlı molas karakterindeki kaba kırıntılı tortulları uyumsuz bir şekilde üzerlemektedir. Pliyo-Kuvaterner yaşlı bu karasal sedimanlar, kahverengimsi kırmızı renkli, kaba kırıntılı çakıltaşı, kumtaşı ve çamurtaşı ara katkılarından oluşan alüvyal yelpaze çökelleri, sarımsı kahverenkli çakıllı kumtaşı ve su altı kayma-oturma yapılarının belirgin olarak gözlemlendiği kilttaşı-silttaşından oluşan delta çökelleri ve beyazımsı gri renkli killi kireçtaşları, marn ve travertenlerden oluşan gösel çökellerden oluşmaktadır. Bu çalışmada, 8 litofasiyes birimi tanımlanmıştır. Çalışma alanının güney kesiminde Acıgöl grabeni'ni sınırlayan KD-GB gidişli düşey atımlı Maymundağı Fayı "Çardak Fayı", GB- Anadolu'daki Neotektonik dönemi yansıtan en belirgin yapısal unsurlardan biridir. Bu ana faya paralel sentetik ve antitetik faylar sonucu yüzeye ulaşan termal sular, beyaz, masif ve sıkı dokulu, yer yer kırıklı ve çatlaklı traverten oluşumuna neden olmuştur. Ayrıca, bölgede en genç çökeller olarak yüzlek veren alüvyal yelpazelerin yanıl ve düşey yöndeki gelişimi, grabeni sınırlayan genç faylar tarafından günümüze dek denetlenmektedir.

## The Facies Properties of Plio-Quaternary Terrestrial Sediments in North of the Acıgöl Graben and Palaeoenvironmental Evolution of the Region, SW-Turkey

### Keywords

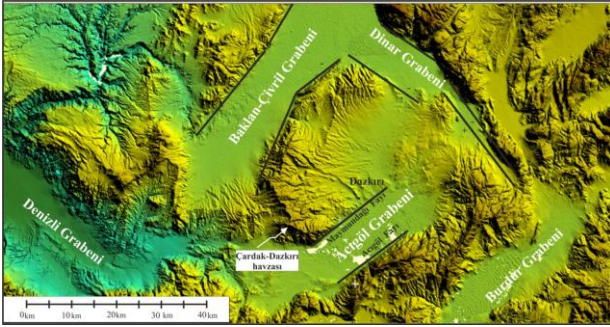
Lithofacies,  
Terrestrial deposits,  
Plio-Quaternary,  
Acıgöl Graben,  
SW-Turkey

**Abstract:** The sedimentological properties and tectono-sedimentary evolution of Pliocene and Quaternary continental deposits which is located at 65km's northeastern of Denizli, constitute the subject of this study. These sediments were disconformably overlies on Oligocene molasse deposits located on the north of Acıgöl graben. These terrestrial sediments deposited during the Pliyo-Quaternary period consist of brownish, claret coloured, coarse detrital conglomerates, sandstones and mudstones intercalated of aluvial fan deposits, yellowish brown coloured pebbly sandstones, claystones-siltstones with slump structures of deltaic deposits and whitish grey coloured clayey limestones, marls and travertines of lacustrine deposits. In this study, 8 lithofacies units have been described and interpreted. Maymundağı fault "Çardak fault" which is NE-SW trending fault in the south of the study area presents vertical displacement and this fault is one of the significant structural components representing Neotectonic period of the SW Anatolia. The white, massive and compact, locally cracked and fractured travertines were precipitated depending on the thermal water which is up to the surface from syntetic and antitetik faults of the Maymundağı fault. Moreover, the young faults occurring parallel to main fault which bounded graben cut off ancient Quaternary alluvial fan and lateral and vertical developing of the new fans controlled by them till nowadays.

\*İlgili yazar: egulbas@pau.edu.tr

## 1. Giriş

Batı Anadolu, Neotektonik dönem boyunca farklı doğrultularda gelişmiş horst ve graben sistemlerinden oluşmaktadır (Şekil 1). Acıgöl grabeni de bu sistemlerinden biri olup, Denizli-Afyon il sınırında, yaklaşık 45 km uzunluğunda ve 14 km genişliğinde KD-GB uzanımlı bir grabendir (Şekil 1). Havza KB'da Maymundağı fayı, GD'da Acıgöl fayları ile sınırlıdır. Bölgenin genişleme rejimine bağlı oluşan çöküntü sistemlerinden biri olan bu KD-GB gidişli Acıgöl grabeni, belirgin jeomorfolojik yapısı ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ca zengin gölüyle birçok araştırmacının ilgi odağını oluşturmaktadır [1, 2]. Grabenin GD'sundaki Acıgöl fayı, Likya naplarına ait kireçtaşı ve dolomitik kireçtaşlarının sınırını oluşturarak belirgin bir morfoloji ile göze çarpmaktadır. Buna karşılık, grabenin KB'sındaki Maymundağı fayı, Paleojen ve Neojen birimlerini kesmekte ancak Acıgöl fayı kadar belirgin bir yüzeylenme sunmamaktadır. Grabenin KB'sındaki Maymundağı 1689m (Domuz T.) ve GD'sundaki Yandağ'ın yükseltisi 2033m'dir. Graben havzasını sınırlayan Maymundağı yükseltisi Oligosen yaşlı Çardak formasyonu ile temsil edilmektedir. Bu birim, başlıca kumtaşı ve çamurtaşı ara düzeyleri içeren çakıltaşlarından oluşmaktadır. Grabenin GD'daki yükseltiler alanlarında ise bölgeye Kampaniyen'de yerleşen allokton konumlu ofiyolit, ofiyolit karmaşığı ve Mesozoyik karbonatları yüzeylemektedir. Bölgede yapılan jeomorfolojik veriler ışığında, graben havzasının GD kenarı boyunca, KB kenarına oranla daha yüksek bir sübidansın olduğu belirtilmiştir [3].



**Şekil 1.** KD-GB uzanımlı Acıgöl grabeni ve onu sınırlayan Acıgöl fayı ve Maymundağı fayının uydu görüntüsü. Grabene paralel gelişen Burdur ve Baklan-Çivril grabenleri ve bu grabenleri kesen Denizli ve Dinar grabenleri

Acıgöl grabeni ile ilgili olarak bugüne kadar yapılan çalışmalar, genellikle gölün hidrolojisi, grabenin tektonik yapısı ve kuzeyindeki birimlerin tektono-sedimanter özelliklerini içermektedir [1-6].

Göktaş vd. [4] bölgede yaptıkları çalışmada, çalışma alanı içinde yer alan gölsel karakterdeki Pliyosen yaşlı birime, Hasandede grubu ismini vermişlerdir. Bunun yanısıra, Acıgöl grabeninin kuzeyinde yüzeyleyen ve litoloji benzerliğinden dolayı karasal bu birim, Çameli formasyonu olarak adlandırılmış [7] ve bu formasyon, Kızılören üyesi, Çamurtaşı-marn

üyesi ve Kireçtaşı üyesi olarak üçe ayrılmıştır (Şenel, 1997).

Sözbilir [8] çalışmasında, Likya napları tarafından bağlantıları kesilen Kale-Tavas, Denizli ve Çardak-Dazkırı havzalarını ayrıntılı olarak incelemiştir.

Alçıçek vd. [9] Çameli havzasında yapmış olduğu çalışmada, havzanın Geç Miyosen'de KD-GB uzanımında bir graben olarak açılmaya başladığını ve Erken-Orta Pliyosen'de büyük bir faylanma ile havzanın ikiye ayrıldığından söz etmişlerdir. Gölsel tortullarla karakterize edilen Çameli Havzası'ndan elde edilen memeli bulguları, Orta-Geç Pliyosen yaşlarını vermiştir. Çameli formasyonu olarak adlandırılan bu birim, alttan üste doğru; sırasıyla alüvyon yelpazesi, akarsu ve gölsel depolanma sistemlerini temsil eden, Derindere üyesi, Kumafşarı üyesi ve Değne üyesi olarak ayrılmışlardır. Ayrıca havzanın gelişimi ve depolanma ortamlarındaki değişiklikler, bu çalışmada detaylı olarak incelenmiştir.

Helvacı vd. [10] Acıgöl havzasında yaptıkları sondaj verilerine göre, Acıgöl grabenini denetleyen aktif sentetik ve antitetik faylar sonucunda gölün kademeli olarak kalıcı derin bir göl ortamından geçici sığ playa tipi bir göle geçiş gösterdiğini vurgulamışlardır.

Toker [11,12] Sarıkavak-Dazkırı bölgesinde yaptığı çalışmada, Çameli Formasyonu'nun üst kesimlerinde, tektonik hareketlenmeye bağlı olarak, karbonatça zengin sıcak su çıkışları sonucu çökelen travertenlerin U/Th yöntemine göre orta Pleyistosen döneminde çökeldiğini belirtmiştir. Kuvaterner çökellerinden elde edilen radyometrik yaşlar ve duraylı izotop verileriyle bölgenin paleoklimsel değişimlerine ışık tutulmaya çalışılmıştır [12].

Bu çalışmada, Neotektonik dönemde Acıgöl grabeninin gelişimiyle eş yaşlı olarak çökelen Pliyosen yaşlı Çameli formasyonu ve onun üzerine gelen Kuvaterner yaşlı karasal çökellerin depolanma süreçleri ayrıntılı olarak incelenmiş, birimlerin lithofasiyes tanımlamaları ve fasiyes ilişkileri ortaya konmaya çalışılmıştır. Buna ek olarak, Pliyo-Kuvaterner yaşlı bu karasal tortullar diğer benzer havzalarla karşılaştırılarak yorumlanmaya çalışılmıştır.

## 2. Bölgenin Stratigrafisi

Batı Anadolu'da gelişen Tersiyer havzaları, neotektonik dönemden önce KD-GB uzanımlı bir tek havza olup, günümüzde aynı hat üzerinde birbirleriyle bağlantıları temel yükseltilerle kesilmiştir [5]. Bu havzalar, bölgenin güneybatısında yeralan Kale-Tavas havzası ile hemen doğusunda yeralan Denizli ve Çardak-Dazkırı havzalarıdır ve doğudan batıya doğru gençleşerek çökelmişlerdir [5] (Şekil 2). Paleojen-Neojen yaşlı çökeller, kuzey-

kuzeybatı yönünden bölgeye yerleşen Likya naplarının üzerinde uyumsuz olarak depolanmışlardır. Çalışma alanı içinde bulunan, Çardak- Dazkırı havzası, Acıgöl grabeni'nin kuzeyinde çökelen, erken Oligosen (Rupeliyen) yaşıyla bölgedeki en yaşlı Tersiyer havzası olarak bulunmaktadır [5,13].

Oligosen dönemi, GB Anadolu'da büyük çaplı ofiyolit nap yerleşimlerinin devam ettiği ve bindirme tektoniğine bağlı olarak bölgesel yükselmelerin egemen olarak geliştiği bir zaman aralığını simgeler [14]. Genel olarak, Çardak ve çevresini de içine alan GB-Anadolu bölgesinde yükselen dağ kuşaklarının çoğunlukla güneyinde ve batı bölümlerinde Oligosen döneminde ortaya çıkan havzalarda molas tipinde oldukça kalın ve kaba kırıntılı tortullar depolanmıştır [15,16]. Çardak ve Dazkırı molası olarak tanımlanmış olan kaba kırıntılı bu tortullar, batıda yer alan Kale-Tavas ve Denizli havzalarının devamı olarak düşünülebilir (Şekil 2). Batı Anadolu'da çekme tektoniğine bağlı olarak farklı doğrultularda gelişen normal faylar, bu havzaları birbirinden uzaklaştırarak üç parçaya ayırmıştır. Her bir parça farklı isimler alarak Muğla'dan Dazkırı'ya kadar bir hat boyunca günümüzdeki konumuna sahip olmuştur [17].

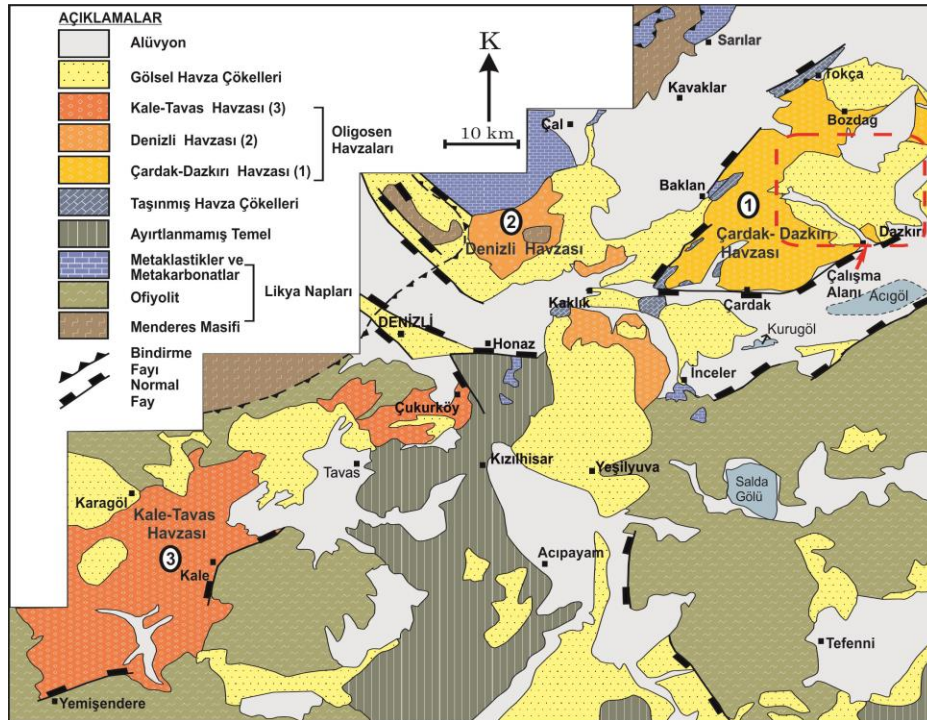
Bölgedeki genişleme rejimi altında birbirleriyle olan ilişkileri tamamen kopmuş olan bu havzalardaki tortullar, genellikle kaba taneli, kalın-çok kalın, yer yer masif bir görünüm sunan, çoğunlukla kireçtaşı ve

ofiyolit parçalarından türemiş, iyi yuvarlaklaşmış, tane destekli çakıltaşlarından oluşmuşlardır.

## 2.1. Paleojen çökelleri

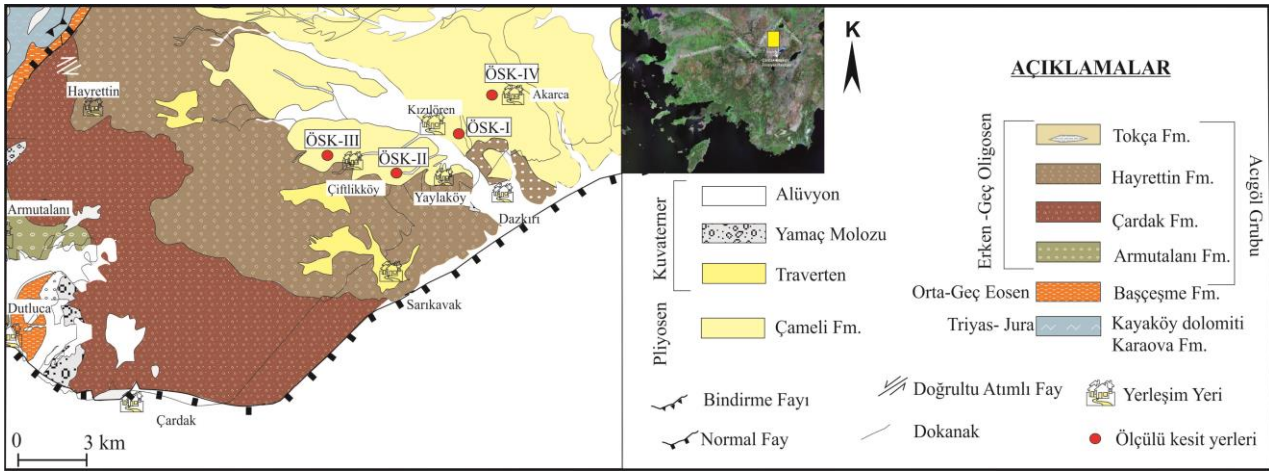
Paleojen yaşlı birimler, çalışma alanı ve çevresinde, Likya naplarının üzerine uyumsuz olarak gelen kalın bir istiften oluşmaktadır (Şekil 2). Likya naplarını oluşturan kaya birimleri, Baklan ilçesinin doğusunda Baklan grabenini sınırlayan, genellikle kahverengimsi sarı, kirli sarı ve yeşilimsi gri renkte metakonglomera, kuvarsit, kuvarsitüst, sist gibi metamorfik kayalardan oluşan Alt Triyas yaşlı Karaova Fm. [18, 19] ile masif, orta-kalın tabakalı, siyahımsı gri, yer yer açık gri renkli dolomit ve dolomitik kireçtaşlarından oluşan Kayaköy Dolomitinden oluşmaktadır [19].

Çalışma alanında Likya naplarının üzerine uyumsuz olarak, çakıltaşları ve kumtaşlarından oluşan, orta-geç Eosen yaşlı Başçeşme Formasyonu gelmektedir [4,20]. Acıgöl Grubuna ait bu Oligosen tortulları, Acıgöl'ün kuzey kesiminde yüzlek vermekte ve molas karakterinde kalın katmanlı çakıltaşı-kumtaşı ve çamurtaşı bileşenlerinden oluşmaktadır [21] (Şekil 3). Acıgöl grubu, alttan üste doğru; Armutalanı, Çardak, Hayrettin, Tokça ve Bozdağ olmak üzere beş formasyona ayrılmıştır [4]. Eosen yaşlı Başçeşme formasyonu ve üzerine uyumsuz olarak gelen Oligosen yaşlı Acıgöl grubu, genellikle karasal ve yer yer sığ denizel ortamlarda depolanmış çökellerdir. Bu çökellerin üzerine, Pliyosen yaşlı Çameli formasyonu uyumsuz olarak gelmektedir [4].



Şekil 2. GB Anadolu'daki Oligosen havzalarını gösteren basitleştirilmiş jeoloji haritası ve Pliyosen yaşlı gölsel tortullardan oluşan çalışma alanı ([5,6,7]'den değiştirilerek hazırlanmıştır)





Şekil 3. Çardak-Dazkırı Havzasında yer alan litostratigrafik birimlerin jeolojik haritası ve ölçülü stratigrafik kesitlerin lokasyon yerleri ([7]'den değiştirilerek hazırlanmıştır)

SİSTEM	SERİ	GRUP	FM.	ÜYE	(m)	LİTOLOJİ	TANIMLAMA
KUVATERNER	HOLOSEN				25	Alüvyon	Alüvyon
	PLEYİSTOSEN					Yamaç molozu	Yamaç molozu
NEOJEN	PLİYOSEN	Çameli	Tokça	Üç Tepeler Resifi	650	Traverten/tufa	Traverten/tufa
						Hayrettin	Sarıkavak Resifi
OLİGOSEN	ACIĞÖL	Hayrettin	Sarıkavak Resifi	1500	Kırmızımsı-kahverengimsi konglomera-kumtaşı ardalanması		
					Çardak	Maymındağı	<i>Laevigatosporites haurdi</i> , <i>Pityosporites microalatus</i> , <i>Pityosporites labdacus</i> , <i>Inaperturopollenites</i>
EEOSEN	Başçeşme	Armutalanı	Asar	300			Kömür mercekli konglomera-kumtaşı-çamurtaşı
					Karaklık	Besparmak reef	800
TRİYAS-JURA	Kayaköy	Karaova	Dolomit rekrystalize kct. Metaçakıltı	600			
					Karaova	Dolomit rekrystalize kct. Metaçakıltı	300
Karaova	Dolomit rekrystalize kct. Metaçakıltı	Karaova	Dolomit rekrystalize kct. Metaçakıltı	300			
					Karaova	Dolomit rekrystalize kct. Metaçakıltı	Karaova
Karaova	Dolomit rekrystalize kct. Metaçakıltı	Karaova	Dolomit rekrystalize kct. Metaçakıltı	300			
					Karaova	Dolomit rekrystalize kct. Metaçakıltı	Karaova
Karaova	Dolomit rekrystalize kct. Metaçakıltı	Karaova	Dolomit rekrystalize kct. Metaçakıltı	300			
					Karaova	Dolomit rekrystalize kct. Metaçakıltı	Karaova
Karaova	Dolomit rekrystalize kct. Metaçakıltı	Karaova	Dolomit rekrystalize kct. Metaçakıltı	300			
					Karaova	Dolomit rekrystalize kct. Metaçakıltı	Karaova
Karaova	Dolomit rekrystalize kct. Metaçakıltı	Karaova	Dolomit rekrystalize kct. Metaçakıltı	300			
					Karaova	Dolomit rekrystalize kct. Metaçakıltı	Karaova

Şekil 4. Çalışma alanının genelleştirilmiş stratigrafik sütun kesiti (7'den değiştirilerek hazırlanmıştır)

## 2.2. Neojen çökelleri

### 2.2.1. Pliyosen birimleri (Çameli formasyonu)

Dazkırı ilçesinin kuzey ve kuzey batısında, ayrıca Baklan Graben havzasında Paleojen tortul istifinin üzerine, genellikle ince ve kaba kırıntılılardan oluşan Çameli Formasyonu uyumsuz olarak gelmektedir [22]. Bu formasyon, Denizli'nin güneyindeki Çameli ilçesinde gözlenen göslen karakterdeki ince kırıntılılar için de kullanılmıştır [9]. Bu formasyon, Acıgöl grabeninin güney kesiminde geniş bir alanda yayılım göstermesine rağmen grabenin kuzey kesiminde sadece Dazkırı, Kızılören ve Akarca köylerinde tipik olarak gözlenmektedir (Şekil 3). Formasyonu oluşturan tortullar, kahverengimsi sarı, beyazımsı sarı renkte olup, egemen olarak çakıltı, kumtaşı, çamurtaşı, killi kireçtaşı birimlerinden oluşmaktadır (Şekil 4). Çalışma alanındaki kalınlığı toplam 1000m'ye ulaşmaktadır.

### 2.2.2. Kuvaterner birimleri

Çalışma alanı ve çevresinde, Kuvaterner birimleri, killi kireçtaşı ve traverten/tufa gibi karasal karbonatlardan, dolgu tortullarından ve genç alüvyal yelpazelerden oluşmaktadır (Şekil 4). Yapılan önceki çalışmalarda traverten, tufa gibi karasal karbonatların çökme yaşı, stratigrafik konumundan dolayı Pliyosen yaşı Çameli formasyonuna dahil edilmiştir [7]. Ancak traverten ve tufa çökelleri üzerinde yapılan ayrıntılı sedimentolojik çalışmalar sonucunda Acıgöl Grabeni kuzeyinde (Sarıkavak köyü) yer alan karasal karbonatların orta-geç Pliyosen yaşında olduğu bulunmuştur [23]. Bu bölgede yüzeyleyen karasal karbonatlar, yer yer hidrotermal çıkışların olduğu traverten çökelleri ve graben kenarına doğru akış yönüne sahip dere yatakları boyunca ortam sıcaklığında çökelen, bol gözenekli, organik maddece zengin tufa oluşumlarıdır [23].

Kuvaterner (Holosen) çökelleri, Acıgöl Graben'inin KB'sında alüvyal yelpazeleri olarak yüzlek verirken, GD kenarında kolüvyon konileri şeklinde belirgin bir morfoloji sunmaktadır [6,8,10].

Grabenin kuzey kenarında yüzlek veren alüvyal yelpazeler, Maymundağı'nın Acıgöl'e bakan yamaç tabanlarında çok sayıda birbirine girik şeklinde gözlenmektedirler. Alüvyon yelpazeleri kuzeydeki Oligosen yaşlı Çardak Formasyonu'na ait ofiyolitik kayalardan türemiş çakıltaşlarından beslenmiştir.

Son yıllarda, Çardak- Dazkırı arasındaki yol yapım çalışmaları sırasında bazı alüvyon yelpazeleri kazılmış ve böylece iç yapıları ortaya çıkmıştır. Birbiri ile yanal yönde girişim yapan yelpazelerin boyları 20 ile 40m arasında değişir. Çardak ilçe merkezine yakın bazı yelpazelerin kazı yüzeylerinde açık renkli volkanik kül ara düzeyleri görülmektedir.

### 3. Bulgular

İnceleme alanında gözlenen Pliyo-Kuvaterner yaşlı tortulların litofasiyes özellikleri, fasiyes birlikleri ve çökme koşulları ayrıntılı olarak çalışılmıştır. Bu amaçla, depolanma ortamlarını iyi karakterize eden, tortul çökellerinin net bir şekilde gözlemlendiği lokasyonlardan ölçülü stratigrafik kesitler alınmıştır (Şekiller 6 ve 7). Arazide yapılan, ayrıntılı sedimentolojik çalışmalar ve elde edilen ölçülü stratigrafik kesitler sonucunda, çalışma alanındaki Pliyo-Kuvaterner yaşlı birimlerin litofasiyesleri belirlenerek depolanma süreçleri ve ortamları hakkında önemli ipuçları elde edilmiştir. Bu çalışmada yapılan fasiyes tanımlamaları Miall'in çalışması [24] temel alınarak hazırlanmıştır.

#### 3.1. Pliyosen tortullarının litofasiyes özellikleri

*Matriks destekli çakıltaşı fasiyesi (F-1):* Sarımsı kahverengi renkli yer yer kiremit kırmızısı renğinde, çoğunlukla matriks (hamur) destekli bağlayıcıya sahiptir. Fasiyes içerisindeki çakıllar, genellikle ofiyolitik kayaç parçalarından ve kireçtaşlarından türemişlerdir. Çakıllar, orta-kötü yuvarlaklaşmış ve sıkı tutturulmuşlardır. Tane boyları maksimum 40cm blok boyutuna varan bloklar içermektedir. Aşınmalı bir tabana sahip bu çakıltaşları içinde herhangi bir katmanlanma ve iç yapı gözlenmemektedir (Şekil 6a). Biyoturbasyon izlerine ve fosil bulgularına bu fasiyes içinde rastlanılmamıştır. Çakıltaşlarında kırmızımsı rengin egemen olması, hiçbir fosil bulgularına ve biyoturbasyon izlerine rastlanılmaması, bu çökellerin karasal bir ortam ürünü olduğuna işaret etmektedir. Çakıltaşları içinde boylanmanın kötü olması, çakıltaşı-kumtaşı oranının 1'den büyük olması ve çakıltaşlarının aşınmalı (erozif) bir tabana sahip olmaları ortamın enerjisinden kaynaklanmaktadır. Fasiyesin karmaşık bir yapı sunması ve herhangi bir sediment yapı sunmaması, birimin kütleli hareketlere bağlı olarak hızlı bir şekilde, kaynağa

yakın bir yerde depolanan moloz akma çökelleri olduğunu göstermektedir.

*Çapraz tabakalanmalı kumtaşı fasiyesi(F-2):* Bu fasiyes, egemen olarak sarımsı kahverengi, kırmızımsı renkli, tane destekli kumtaşları ve ince çakıltaşlarından oluşmaktadır. Birim, hemen hemen yatay konumlu veya çok düşük açılı (~6°), çapraz katmanlanmalıdır. Kızılören Köyünde tipik olarak gözlenen bu fasiyes, altta bulunan kırmızı renkli çakıltaşlarının yanal devamı şeklinde gözlenmektedir. İnce-orta tabakalı kumtaşları, çapraz katmanlanmalı, orta- kötü boylanmalı ve iyi tutturulmamıştır (Şekil 6a). Çapraz katmanlı bu kumtaşları genellikle aşınmalı bir tabana sahiptir. Kumtaşları içinde herhangi bir fosil bulgusuna ve canlı izine rastlanılmamıştır. Kumtaşları ile ardalanmalı olarak bulunan çakıltaşları genellikle orta-iyi boylanmalı, iyi yuvarlaklaşmış ve iyi tutturulmuştur. Kumtaşı-çakıltaşı oranı 1'den küçüktür. Çakıltaşları içinde de çok fazla belirgin olmayan küçük çapraz katmanlanmalar gözlenmektedir. Bu fasiyeye ait tortullarda kırmızı renk en önemli ayırtmanlardan biridir ve bu fasiyeye ait birimlerin karasal ortamda çökmiş olduğunu göstermektedir. Ayrıca kumtaşlarında yaygın olarak görülen çapraz katmanlanma, enerjinin çok düşük olmadığına işaret etmekte ve bu çapraz tabakalı kumtaşı birimi, alüvyal yelpazenin ortaç kesimini yansıtmaktadır.

*Paralel laminasyonlu çakıllı kumtaşı fasiyesi (F-3):* Bu fasiyes, açık kahverengimsi renkte, çakıltaşları ve kumtaşlarından oluşmaktadır. Kumtaşları, paralel laminasyonlu olup, içlerinde mm boyutunu geçmeyen çakıl mercikleri belirgin olarak gözlenmektedir (Şekil 6b). Çakıltaşları, iyi yuvarlaklaşmış, orta-kötü boylanmalı ve bol kırıklı çatlaklıdır. Çakıllar, karbonat çimentolu ince kumtaşlarından oluşan matriksle tutturulmuşlardır. Çakıltaşları, kireçtaşı ve ofiyolitik kaya kırıntılarında türemişlerdir. Çakılların tane boyu, birkaç mm'den başlayıp 10cm'ye kadar değişmektedir. Çakıllarda herhangi bir iç yapı gelişmemiştir. Bu fasiyeye ait tortulların, yüksek yoğunluklu akışın egemen olduğu bir ortamda çökmiş olma olasılığı yüksektir. Ancak çakıllı kumtaşlarında gözlenen paralel laminasyon yapısı, akışın ara ara belli bir hızda sabitlenerek devam ettiğini göstermektedir. Fasiyeye ait çökeller, transgresif bir aşmayla havza kenarlarında depolanmış, kalıntı çökelleri (lag deposit) olarak düşünülebilir. Delta üstü (düzlüğü) tortulları genellikle temiz kumlardan oluşur ancak kanallarda gecikme çökeli tortulları bulunabilir. Fasiyeste görülen bu çakıllar da, kanallarda bulunan tortullara işaret etmektedir.

*Deformasyon yapıllı kumtaşı-çamurtaşı fasiyesi (F-4):* Bu fasiyeye ait çamurtaşları, gri, mavimsi gri renkte, ince- orta tabakalıdır. Çamurtaşları içinde deformasyon yapıları belirgin olarak gözlenmektedir (Şekil 6b). Siltaşları, sarımsı kahverengi renkte,



ince-çok ince tabakalıdır. Silttaşı içinde kayma-oturma yapıları oldukça belirgindir. Silttaşı-çamurtaşı fasiyesinin üzerine açık kahverenkli, hemen hemen yatay konumlu, ince-orta tabakalı, normal derecelenmeli, amalgasyon izleri belirgin, yer yer mercek şeklinde çakıllı seviyelerin görüldüğü, kırıklı çatlaklı kumtaşları gelmektedir. Herhangi bir fosil içeriğine rastlanılmayan bu deformasyon yapıları (oturma-kayma) ince taneli tortulların, delta önü (prodelta) ortamını yansıttığı düşünülmektedir. Silttaşı-çamurtaşı birimlerinde görülen kayma-oturma yapısı, ortamın yamaç duraysızlığı nedeniyle su içi kütle hareketleri sonucunda gelişmiştir.

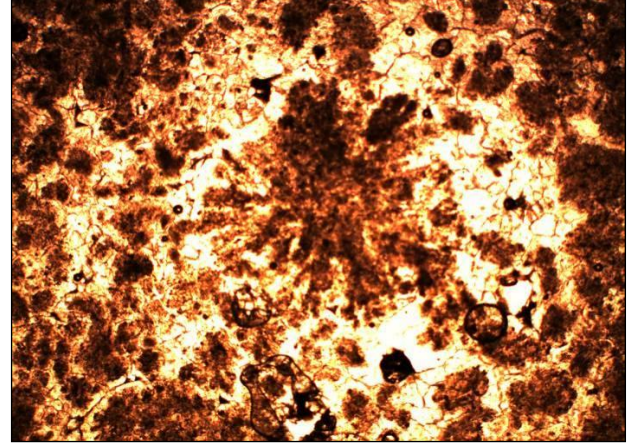
*Biyoturbasyonlu kiltası-marn fasiyesi (F-5):* Yanal yönde yüzlerce metre devamlılığı olan paralel laminanlanmalı beyaz renkli killi karbonat ve marnlardan oluşan bu birim, yapısal deformasyon nedeniyle yer yer bol kırıklı olarak göze çarpmaktadır. Marnlar genellikle az tutturulmuş ve dağılgandır. Kiltaları içinde paralel tabakalanma ve yer yer biyoturbasyon izlerine rastlamak mümkündür. Havzanın ortalarına doğru karbonat miktarında bir artış görülmektedir. Bu fasiyeye ait tortullar, asılı halde bulunan, akıntı enerjisinin oldukça düşük olduğu bir göl ortamının çökelleri olduğu düşünülmektedir.

### 3.2. Kuvaterner tortullarının litofasiyes özellikleri

*Laminallı traverten (F-6):* Bu fasiyes, beyazımsı bej, sarımsı gri renkli, paralel laminallı, masif görünümlü travertenden oluşmaktadır. Araziye belirgin bir görünüm sunan bu birimin ölçülü stratigrafik kesitlerde yaklaşık 10 metre görünür kalınlığa sahiptir. Travertenlerde açılma tektoniği sonucu faylara bağlı olarak gelişen kırık ve çatlak sistemleri mevcuttur. Kalsit dolguları oldukça yaygındır ve iç yapısız, organik maddece zengin çamurtaşı seviyeleri (F-9) görülmektedir. Faylara bağlı olarak sıcak su çıkışları sonucu oluşmuş bu traverten fasiyesi, gölsel kırıntılılarla (F-5) yanall geçişlidir. Travertenlerin kalınlıkları, traverten seviyesini ve oluşumlarını denetleyen bu faylardan uzaklaştıkça azalmakta ve gölsel marn, killi kireçtaşı birimine geçiş göstermektedir. Buna ek olarak, sadece lokal olarak Sarıkavak Köyü'nde yüzlek veren tufa çökelleri, karbonatça zengin, ortam sıcaklığında, akarsular boyunca taşınan, stromatolit, fitoklast, briyofit ve makrofitlerin yoğun olarak gözlemlendiği karasal karbonatlar olarak bulunmaktadır [11]. Ancak bu çalışmada, incelenen lokasyonlarda sadece traverten çökelleri görülmüştür ve herhangi bir tufa oluşumuna rastlanılmadığı için tufa lithofasiyesleri belirlenmemiştir.

*Biyomikritik traverten (F-7):* Traverten birimi içinde, mikritik dokuya sahip, peloidal görünümlü, algal oluşuklar gözlenmektedir (Şekil 5). Peloidal görünüme mikritik malzemenin suyunu kaybedip

kuruması ve topaklanması sebep olmaktadır. Boşluklar sparikalsit dolguludur. Boşlukların kenarından merkeze doğru sparikalsit kristallerinin boyu irileşmektedir. Alglerin oluşturduğu boşluklar yoğun şekilde görülmektedir. Bazı alglerin içyapıları da spartile doldurulmuştur. Mikritik malzemenin esas kökeni alglerdir. Parçalanmış organik madde kalıntıları yersel olarak görülmektedir. İncelenen traverten örnekleri, (25)'ye göre algal biomikrit, (26)'e göre tanetaşı olarak adlandırılabilir. Oluşum ortamı olarak bu sıkı dokulu traverten fasiyesi için, göl kenar seviyelerindeki faylara bağlı olarak gelişen su çıkışları sonucu oluştuğu söylenebilir.



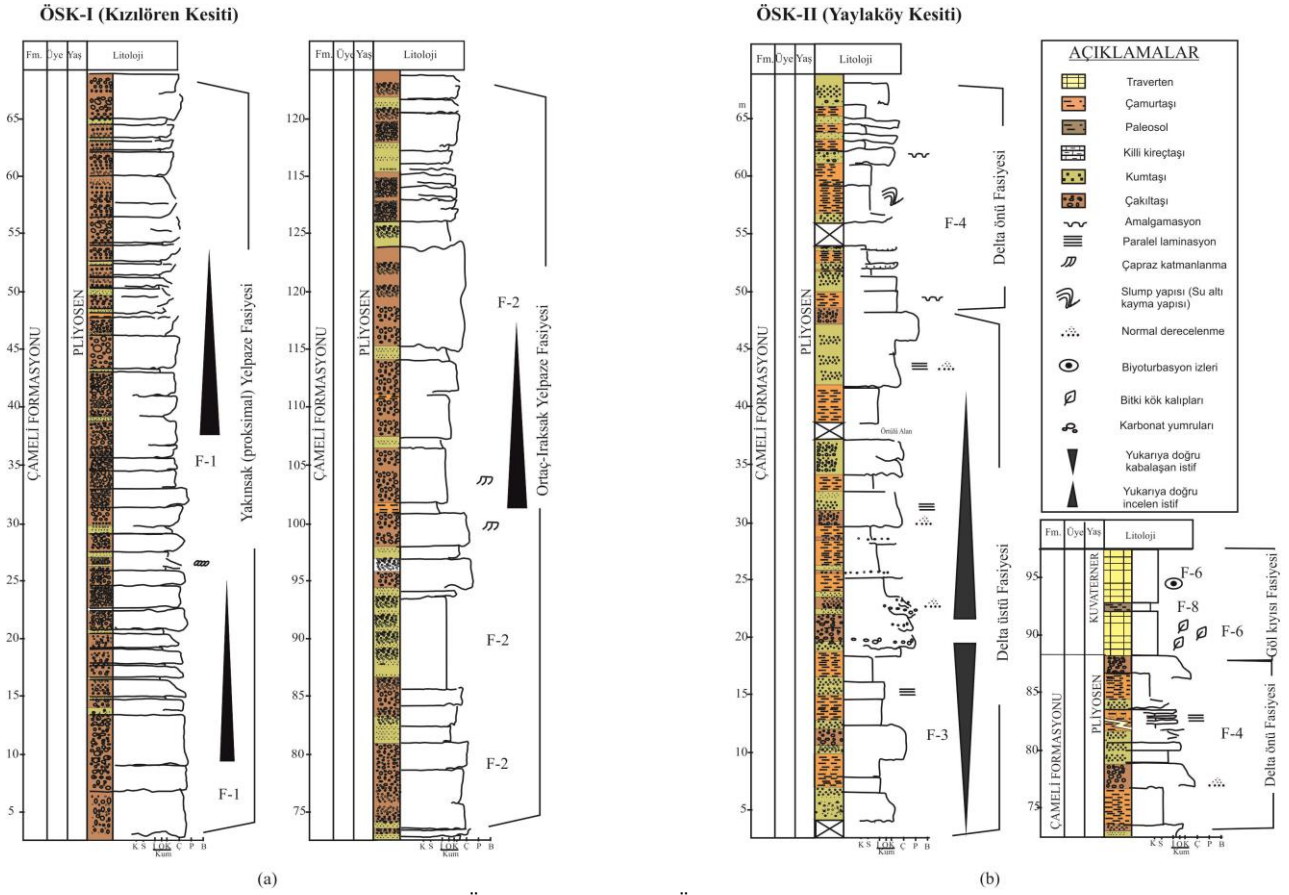
Şekil 5. Biyomikritik traverten fasiyesine ait ince kesit örneği. Alglerin traverten içindeki mikritik dokusu

*Paleosol (F-8):* Bu fasiyes, kahverengimsi gri renkli, organik maddece zengin, yaklaşık 60cm kalınlığında çamurtaşlarından oluşmaktadır. Laminallı traverten fasiyesinin (F-6) üst kesimlerinde görülmektedir. Paleosol seviyeleri, traverten çökelinin durduğu veya çeşitli sebeplerle (sıcak su gelimindeki azalma veya iklimsel değişimler) duraksadığı dönemlerde, çevreden gelen silt, kil gibi kırıntılıların depolanması sonucu oluşur.

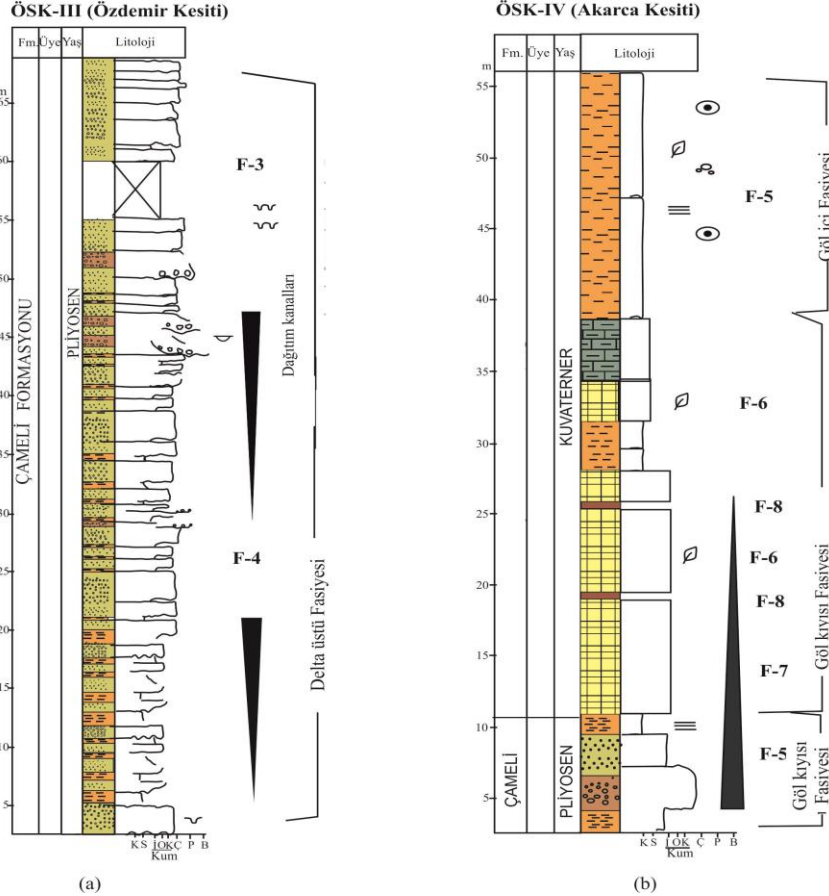
### 3.3. Fasiyes birlikleri

#### 3.3.1. Alüvyal yelpaze çökelleri

Çameli formasyonunun taban kesimlerinde gözlenen ve egemen olarak çakıltı-kumtaşı-çamurtaşı araldanmasından oluşan bu tortullar, matriks destekli çakıltı fasiyesi (F-1) ve çapraz tabakalanmalı kumtaşı fasiyesinde (F-2) görülmektedirler (Şekiller 6 ve 7) (Tablo 1). Kırmızımsı, kahverengi renkte yüzeyleyen kaba kırıntılı bu çökeller, Kızılören Köyü ve çevresinde tipik olarak gözlenmektedir. Kızılören üyesinde yer alan alüvyal yelpaze çökelleri, yelpazenin yakınsak ve ortaç kesimlerini karakterize eden tortul yapılar sunmaktadır (ÖSK-I) (Şekil 6a). Beyaz renkli, killi kireçtaşı gibi gölsel çökeller, kırmızı rengin egemen olduğu ve herhangi bir canlı izine rastlanmayan alüvyal yelpaze tortullarıyla yanall yönde geçiş göstermektedir.



Şekil 6. Çalışma alanında yer alan Kızılören (ÖSK-I) ve Yaylaköy (ÖSK-II) mevkieinden alınan Pliyosen ve Kuvaterner çökellerine ait ölçülü stratigrafik kesitler (Kesit yerleri için Şekil 3'e bakınız)



Şekil 7. Çalışma alanında yer alan Özdemir (ÖSK-III) ve Akarca (ÖSK-IV) lokasyonlarından alınan Pliyosen ve Kuvaterner çökellerine ait ölçülü stratigrafik kesitler (Kesit yerleri için Şekil 3'e bakınız)

### 3.3.2. Delta çökelleri

Pliyosen yaşlı kahverengimsi kırmızı renkli çakıltaşı-kumtaşlarının üzerine gelen delta çökelleri, paralel laminasyonlu çakıltaşı-kumtaşı fasiyesi (F-3) ve deformasyon yapılı çamurtaşı-kumtaşı fasiyesinden (F-4) oluşmaktadır (Şekiller 6 ve 7) (Tablo 1). Gri renkli, sarımsı gri renkli bu ince taneli kırıntılılar, özellikle Çiftlikköy ve Sarıkavak Köylerinde tipik olarak gözlenmektedir (Şekil 8b). Bu çökeller, su altı kayma-oturma yapılarının görüldüğü ince taneli kırıntılılar ile kalıntı çökelleri olarak tanımlanan çakıllı kumtaşları ile temsil edilmektedir (ÖSK-II) (Şekil 8b). Delta çökelleri, Çameli formasyonunun Kızılören üyesi içinde görülen alüvyal yelpaze çökellerinin devamı şeklinde yorumlanabilir. Killi kireçtaşı, marn ve travertenler ile temsil edilen gölsel çökeller, delta çökellerinin üzerine gelmektedir (Şekil 8c-d).

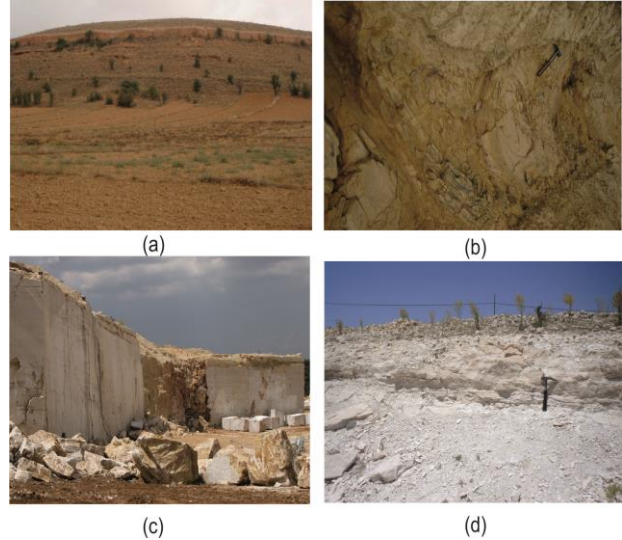
Delta çökellerinin, delta üstü ve delta önü çökelleri olarak iki alt ortamlarda depolanmış olduğu söylenebilir. Delta üstü tortulları, özellikle Sarıkavak Köyü ve çevresinde tipik olarak gözlenmekte olup genellikle paralel laminasyonlu çakıllı kumtaşlarından oluşmaktadır (ÖSK-II). Bu kumtaşları üzerine gelen traverten çökelleri, altında bulunan diğer birimlerin katmanlanma yapısını bozmuştur. Delta önü çökelleri, yerçekimine veya tektonik hareketlenmeye bağlı olarak gelişen kayma-oturma deformasyon yapılarının görüldüğü silttaşı-çamurtaşı tortulları, özellikle Çiftlikköy Köyü'nün doğusunda, Yaylaköy kesitinde belirgin olarak gözlenmektedir (ÖSK-II) (Şekil 6).

### 3.3.3. Göl çökelleri

Çameli formasyonu içinde gözlenen karbonatça zengin gölsel çökeller, biyoturbasyonlu kiltası-marn fasiyesi (F-5), Laminallı traverten (F-6), Biyomikritik traverten (F-7) ve Paleosol (F-8) fasiyeslerinden oluşmaktadır (ÖSK-IV) (Şekiller 6 ve 7) (Tablo 1). Karbonat çökellerinin egemen olarak bulunduğu bu tortullar, özellikle Akarca ve Sarıkavak Köylerinde tipik olarak görülmektedir (Şekil 8d). Göl çökelleri; bej renkli, sıkı dokulu masif traverten fasiyesi ve beyaz renkli kiltası-marn fasiyesi olmak üzere iki kısımda incelenmiştir. Beyaz renk dağılımının baskın olarak görüldüğü marnlı seviyeler, Akarca Köyü ve çevresinde yoğun olarak gözlenmektedir. Bundan dolayı, Akarca Köyü ve çevresi, Pliyosen dönemindeki göl havzasının orta kesimlerine denk geldiğini söylemek mümkündür. Traverten fasiyesi, Hayrettinköy Köyü'nün doğusunda ve Sarıkavak Köyü'nde yüzlek vermektedir [6,11]. Traverten fasiyesine ait tortullar, kalıntı çökelleriyle beraber Hayrettin formasyonunun üzerine uyumsuz olarak gelmektedir.

Göl tortullarını; göl kıyısı çökelleri ve göl içi çökeller olarak ikiye ayırmak mümkündür. Buna göre göl

kıyısı (kenar) çökelleri, çalışma alanı içerisinde Hayrettinköy Köyü'nün doğusunda ve Sarıkavak Köyü'nde belirgin olarak gözlenmektedir. Sıkı dokulu traverten çökellerinden oluşan bu birim, kirli beyaz, sarımsı gri ve bej renkli, bitki kök ve kalıpları içeren, paralel laminasyonlu belirgin ve masif görünümlüdür (ÖSK-IV). Göl içi çökelleri ise, beyaz renkli kiltası-marnlardan oluşmakta ve özellikle Akarca ve Özdemirci Köyü'nün güneyinde tipik olarak gözlenmektedir (Şekil 8d). Akarca Köyü ve çevresinde yoğun olarak gözlenen bu tortullar, gölsel çökelim koşullarının denetiminde depolanmıştır.



**Şekil 8.** Çalışma alanında farklı depolanma ortamlarında çökemiş tortulların arazideki görünüşleri. (a) Kızılören köyü civarında gözlenen kahverengimsi kırmızı renkli karasal çökeller, (b) Çiftlikköyü mevkinde gözlenen sulatı kayma yapılarının gözlemlendiği siltli-killi birim, (c) Çiftlikköyü kuzeyinde gözlenen sıcak su çıkışlı traverten oluşumları, (d) Akarca ve Özdemir köyleri arasında gözlenen beyaz renkli marn, killi kireçtaşı birimi

**Tablo 1.** Çalışma alanında gözlenen Pliyosen yaşlı Çameli formasyonu ve Pliyo-Kuvaterner yaşlı çökellerin fasiyesleri ve fasiyes ilişkileri

Fasiyes	Açıklamalar	Depolanma Sistemi
Matriks destekli çakıltaşı fasiyesi (F-1)	Moloz akma çökelleri	Alüvyal Yelpaze
Çapraz tabakalanmalı kumtaşı fasiyesi (F-2)	Ortaç yelpaze çökelleri	
Paralel laminasyonlu çakıllı kumtaşı fasiyesi (F-3)	Delta üstü çökelleri	Delta
Deformasyon yapılı kiltası-çamurtaşı fasiyesi (F-4)	Delta önü (prodelta) çökelleri	
Biyoturbasyonlu kiltası-marn fasiyesi (F-5)	Göl içi	Göl
Laminallı traverten (F-6)	Göl kıyısı çökelleri	
Biyomikritik traverten (F-7)		
Paleosol (F-8)	Göl kıyısı	



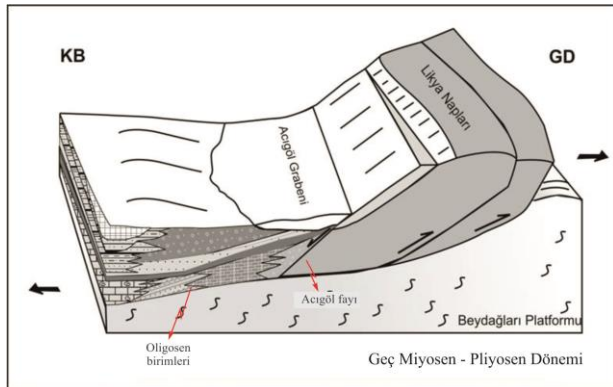
## 4. Tartışma ve Sonuçlar

### 4.1. Tektono-sedimanter evrimi

#### 4.1.1. Geç Miyosen-Pliyosen dönemi

Acıgöl Grabeni, Güneybatı Anadolu'nun günümüzdeki konumunu almasında etkili olan sıkışma ve genişleme rejimine bağlı, tektonik hareketler sonucu gelişmiş yarı simetrik bir grabendir (Şekil 11). Geç Miyosen süresince Neotektonik dönem, önceki sıkışmaların aksine bir genişleme rejimiyle açıklanmaktadır [27-33]. Batı Anadolu'da Oligosen Dönemindeki karasallaşmayla beraber gelişen sıkışma yerini günümüzdeki KD-GB grabenlerin oluşumuna neden olan KB-GD yönündeki genişleme tektoniğine bırakmıştır (Şekil 9). Bu genişleme süreci günümüze kadar sürmüştür (Şekil 11).

Çalışma alanında bu dönemi yansıtan en belirgin yapısal unsurlar, Acıgöl Grabenini sınırlayan KD-GB gidişli düşey atımlı "Maymundağı Fayı (Çardak Fayı)" ile grabenin güneyindeki sol yönlü bir bileşene sahip "Acıgöl Fayı"dır (Şekil 9). Erken Tortoniyen'de GD yönünde çökerek Acıgöl çöküntüsünü oluşturan bu faylar, basamak faylar oluşturarak günümüze kadar etkinliğini sürdürmüştür. Acıgöl Fayı'nın gelişimiyle yarı graben özelliği kazanan Acıgöl grabeni, daha sonra gelişen Maymundağı Fayı ile grabenin kuzey kenarını da hareketlendirmiştir.



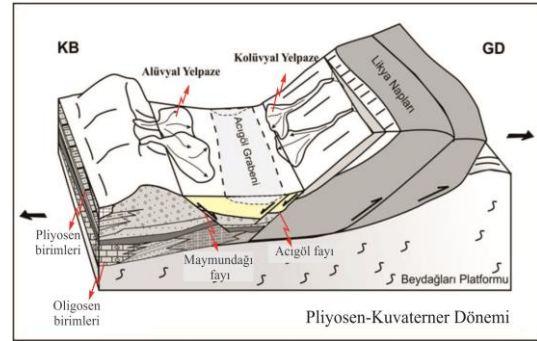
**Şekil 9.** Çalışma alanında Geç Miyosen-Pliyosen dönemi ve bu dönemdeki çökellerini gösteren blok diyagram. Bu dönemde Acıgöl grabenini oluşturan KB-GD yönünde bir açılma rejimi başlamış ve grabenin güney kenarını faylandırmıştır

#### 4.1.2. Pliyosen-Kuvaterner Dönemi

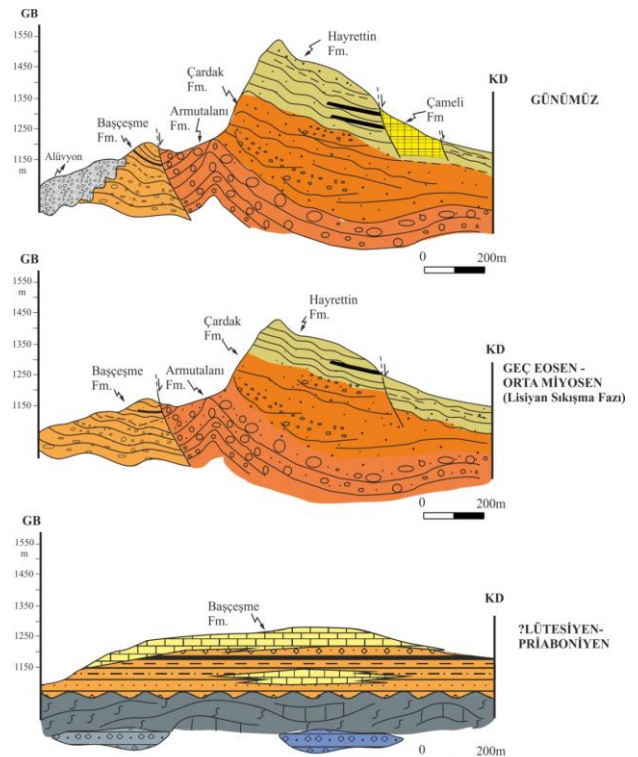
Pliyosen dönemindeki bölgesel genişleme tektoniğine bağlı olarak oluşan traverten çökellerinde orta ölçekte normal faylanmalar gözlenmekte ve bu da travertenlerde bol kırıklı çatlaklı bir görünüm sunmaktadır. Maymundağı Fayı boyunca ve bu faya paralel ve dik olarak gelişen fay sistemlerine bağlı olarak yüzeye doğru hareket eden termal sular, beyaz, bej renkli, bol kırıklı ve çatlaklı, yer yer paleosol seviyelerinin yoğun olarak gözlemlendiği travertenleri çöktürmüştür. Sarıkavak Köyü kuzeyinde görülen bu traverten çökelleri, Sarıkavak

Köyü'nde, Acıgöl çöküntüsüne doğru boşalan akarsuların etrafında biriktirdiği gözenekli, kahverengimsi akarsu tufa çökellerine geçiş göstermektedir. Benzer traverten oluşumları, çalışma alanının kuzey batısında yer alan Hayrettin Köyü'nün doğusunda da görülmektedir [11].

Bu dönem boyunca açılma tektoniğine bağlı olarak gelişen yarı asimmetrik Acıgöl Grabeni'nin orta kesimleri NaSO<sub>4</sub>'ca zengin sularla dolmaya başlamış, sıg-plyaya tipi göl olarak günümüze kadar varlığını devam ettirmiştir [1,2,6,10] (Şekil 10).



**Şekil 10.** Çalışma alanının günümüzdeki modeline benzer Pliyosen-Kuvaterner dönemi gösteren blok diyagram



**Şekil 11.** Çalışma alanı ve çevresindeki Paleojen ve Neojen birimlerin Eosen'den günümüze tektono-sedimanter gelişimi

Bununla beraber, Kuvaterner döneminde Acıgöl graben havzasının güney kenarındaki aktif tektonik hareketlenmeye bağlı olarak kolüvyal yelpazeler gelişmiştir [2,6,10] (Şekil 10). Gölün suyunun giderek çekilmesinden dolayı Yandağ Kireçtaşlarının eteklerinde Acıgöl Fayının önünde, gölsel killi

kireçtaşı- silttaşı- kıltaşı araldanması görülmektedir. Grabenin kuzey kenarında gelişen alüvyal yelpazeler, Maymundağı konglomeralarının üzerini yer yer kapatarak belirgin bir morfoloji sunmaktadırlar. (Şekil 10). Acıgöl graben havzasının güney kesimi, kuzey kesimine nazaran daha aktiftir ve daha dik bir topografya sunmaktadır [6,10]. Kolüvyal yelpazelerin varlığı da bu savı desteklemektedir [2,6].

Acıgöl Grabeni gibi benzer oluşumlar, özellikle Batı Anadolu'da oldukça belirgin tektonik çöküntüler olarak yer almaktadırlar [1,2,3,5,6]. Acıgöl Grabeni gibi KD-GB uzanımlı komşu grabenler olan Burdur ve Baklan grabenlerin Pliyosen çökelleri, benzer depolanma sistemleriyle temsil edilmektedir [34]. Bu tortullar, Neotektonik dönem ile başlayan genişleme rejimi sonucunda, alüvyal yelpazeden, delta depolanma sistemine ve göl ortamına geçiş gösteren karasal çökeltme sistemleri içinde oluşmuşlardır [34].

Bununla beraber, Batı Anadolu'da özellikle Denizli Havzası gibi, Neojen döneminde açılma tektoniğine bağlı olarak gelişen havzalarda, kırık ve çatlaklar boyunca yüzeye çıkan, karbonatça zengin termal suların göl ortamlarını doldurmaya başlamasıyla bölgede kalın geniş yayımlı traverten istiflerinin oluşmasına neden olmuştur [33,34].

Doğu Akdeniz coğrafyası içinde yer alan bazı Pliyosen havzaları da benzer depolanma sistemleri içinde oluşmuşlardır [35]. Orta İtalya'da Geç Miyosen dönemindeki açılma tektoniği sonucu KB-GD yönünde gelişen Valdelsa Havzası'nın Pliyosen dönemi, alüvyal yelpaze ortamından delta ortamına ve delta çökellerinden şelf ortamına doğru geçiş gösteren karasal ve denizel birimlerle karakterize edilmektedir [35]. Orta İtalya'da travertenleriyle ünlü Siena Havzası'nın Pliyosen dönemi denizel birimlerle karakterize edilirken Kuvaterner dönemi karasal kırıntılılar ve travertenler ile temsil edilmektedir [36,37]. Travertenlerin oluşumunda havzayı sınırlayan Rapolano Fayı'nın rolü oldukça önemlidir ve faya bağlı olarak çıkan kalsiyum karbonatça zengin termal suların bir göl veya havuz içinde çökeltilmeleriyle kalın traverten istifleri gözlenmektedir [37,38].

Bu çalışma, Acıgöl Grabeni'nin kuzeyindeki Pliyo-Kuvaterner yaşlı birimlerin ayrıntılı sedimentolojik incelemesinden oluşmaktadır. Elde edilen veriler ışığında toplam 8 litofasiyes birimi tanımlanmıştır. Bu lithofasiyes birimleri, alüvyal yelpaze, delta ve göl olmak üzere 3 farklı depolanma sistemi içinde karakterize edilmektedirler.

Bölgede aktif tektonik hareketlenmenin varlığı, grabeni sınırlayan ana fayın (Maymundağı Fayı) sentetik ve antitetik faylarına bağlı olarak karbonatça zengin sular, kırık ve çatlaklardan yüzeye çıkarak Çameli formasyonunun üst kesimlerinde görülen traverten ve tufa gibi Kuvaterner yaşlı karasal

karbonatları oluşturmuşlardır. Bu çalışmada yer alan travertenler üzerine yapılacak ayrıntılı sedimentolojik ve palinolojik çalışmalar, bölgenin geniş kapsamlı paleoiklimsel ve paleovejetasyonel gelişimine ışık tutacaktır.

## Teşekkür

Bu çalışma, Ezher Toker'in Doktora çalışma konusuyla başlayan ve ilerleyen zamanlarda Kuvaterner yaşlı karasal karbonat çökellerinin ayrıntılı çalışmalarıyla devam eden araştırmaların bir kısmını içermektedir. Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP, Proje No: 2014HZL010) ile desteklenen bu çalışmanın makale aşamasında değerlendirmelerini yapan, görüş ve önerilerini yapıcı bir şekilde sunan tüm hakemlere katkılarından dolayı sonsuz teşekkür ederiz.

## Kaynakça

- [1] Mutlu, H., Kadir, S., Akbulut, A. 1999. Minerology and Water chemistry of the Lake Acıgöl, Denizli, Turkey. Carbonates and Evaporites 14 (2) 191-199.
- [2] Koçyiğit, A. 2005. The Denizli graben-horst system and the eastern limit of western Anatolian continental extension: basin fill, structure, deformational mode, throw amount and episodic evolutionary history, SW Turkey. Geodinamica Acta 18, 167-208.
- [3] Price, S, P., Scott, B. 1994. Fault-block rotations at the edge of a zone of continental extension, southwest Turkey. Journal of Structural Geology, 16, 381-392.
- [4] Göktaş, F., Çakmakoğlu, A., Tan, E., Sütçü, Y.F., Sarıkaya, H. 1989. Çivril-Çardak Arasının Jeolojisi. MTA Rap. No: 8701, 109s., Ankara.
- [5] Sözbilir, H. 2005. Oligocene-Miocene extension in the Lycian orogen: evidence from the Lycian molasse basin, SW Turkey. Geodinamica Acta 18, 255-282.
- [6] Toker, E. 2009. Acıgöl-Çardak (Denizli) Grabeninin Kuzeyindeki Tersiyer Çökellerinin Tektono-Sedimanter Gelişiminin İncelenmesi, Doktora Tezi, 242, Isparta.
- [7] Şenel, M. 1997. Denizli-J9, 1/100.000 Ölçekli Jeoloji Haritası ve Açıklamalı Kitapçığı. MTA Yayınları, 18s., Ankara.
- [8] Sözbilir H. 2002. Revised stratigraphy and facies analysis of the Palaeocene-Eocene supra-allochthonous sediments and their tectonic significance (Denizli, SW Turkey). Turkish Journal of Earth Sciences 11, 1-27.
- [9] Alçiçek, M.C., Kazancı, N., Özkul, M., Şen Ş. 2004. Çameli (Denizli) Neojen havzasının tortul

- dolgusu ve jeolojik evrimi. MTA Dergisi, 128, 109-123.
- [10] Helvacı, C., Alçiçek, M. C., Gündoğan, İ., Gemici, Ü. 2013. Tectonosedimentary development and palaeoenvironmental changes in the Acıgöl shallow-perennial playa-lake basin, SW-Anatolia, Turkey. Turkish Journal of Earth Science, 22, 285-291.
- [11] Toker, E. 2015. Preliminary Results of the Quaternary Sarıkavak Tufa Deposits as Palaeoenvironmental and Palaeoclimatic Indicators (Denizli-SW Turkey). 31st IAS Meeting of Sedimentologists, 22-25 June, Krakow, Poland.
- [12] Tagliasacchi (Toker) E., Kayseri-Özer, M.S. 2018. Palaeoclimate Changes in the Afyon Province, SW-Turkey, During the Middle-Late Pleistocene: Signals From Calcareous Tufa Pollen and Stable Isotope Records. Alpine and Mediterranean Quaternary, Vol. 31 (Quaternary: Past, Present, Future - AIQUA Conference, Florence, 13-14 June 2018), 161 - 164.
- [13] Akkiraz, M. S., Akgün, F. 2005. Palynology and age of the Early Oligocene units in Çardak-Tokça basin, southwest Anatolia: paleoecological implications. Geobios-Lyon 38: 283-299.
- [14] Koçyiğit, A. 1984. Güneybatı Türkiye ve Yakın Dolayında Levha İçi Yeni Tektonik Gelişimi. T.J.K. Bült., 27,1-15.
- [15] Miall, A.D. 1978. Tectonic Setting and Syndepositional Deformation of Molasse and Other Nonmarine-Paralic Sedimentary Basins, Canadian J.Earth Science, 15, 1613-1632.
- [16] Yağmurlu, F., Bozcu, M., Şentürk, M. 2005. Burdur-Fethiye arasındaki bölgede Burdur fayının sismotektonik özelliklerinin araştırılması. TÜBİTAK Raporu, 80s., Isparta.
- [17] Sözbilir, H. 1997. Stratigraphy and Sedimentology of The Tertiary Sequences in The Northeastern Denizli Province (Southwest Turkey), Doktora Tezi, 195s., İzmir.
- [18] Philipson, A. 1915. Reisen und Forshuhgen in Westlichen Kleinasien. Pett. H.,167.
- [19] Şenel, M., Akdeniz, N., Öztürk, E.M., Özdemir, T., Kadıncık, G., Metin, Y., Öcal, H., Serdaroğlu, M., Örçen, S. 1994. Fethiye (Muğla)-Kalkan (Antalya) ve Kuzeyinin Jeolojisi, MTA Rap. 9761, 121 s., Ankara.
- [20] Akkiraz, M.S., Akgün, F., Örçen, S., Bruch, A. A., Mosbrugger, V. 2006. Stratigraphic and Palaeoenvironmental Significance of Bartonian-Priabonian (Middle-Late Eocene) Microfossils from the Başçeşme Formation, Denizli Province, Western Anatolia. Turkish Journal of Earth Science, 15, 155-180.
- [21] Şahbaz, A., Görmüş, S. 1992. Çardak (Denizli) Kuzeyindeki Eosen-Oligosen Yaşlı Konglomeraların Stratigrafik ve Sedimentolojik İncelemesi. Türkiye 9. Petrol Kongresi ve Sergisi, 62-74s., Ankara.
- [22] Erakman, B., Meşhur, M., Gül, M.A., Alkan, H., Öztaş, Y., Akpınar, M. 1982. Fethiye-Köyceğiz-Tefenni-Elmalı-Kalkan Arasında Kalan Alanın Jeolojisi. Türkiye Altıncı Petr. Kong. Tebl. Nisan, 23-31, Ankara.
- [23] Toker, E. 2017. Quaternary fluvials tufas of Sarıkavak area, southwestern Turkey: Facies and depositional systems. Quaternary International, Nonmarine Carbonates, Special Issue, 437, 37-50.
- [24] Miall, A.D. 1984. Principles of Sedimentary Basin Analysis, University of Toronto, Department of Geology, Toronto, M5s 1a1, 490p., Canada.
- [25] Folk, R.L., 1962. Spectral Subdivision of Limestone Types. (Ham, W.E., -eds.). Classification of Carbonate Rocks. Am. Ass. Petrol. Geologist Mem. 1, 62-84.
- [26] Dunham, R.J., 1962. Classification of Carbonate Rocks According to Depositional Texture. (Ham, W.E., -eds.). Classification of Carbonate Rocks. Am. Ass. Petrol. Geol. Mem.1, 108-121, Ulsa.
- [27] Seyitoğlu, G., Scott, B.C., Rundle, C.C. 1992. Timing of Cenozoic extensional tectonics in west Turkey. Journal of the Geological Society, London, 149, 533-538.
- [28] Şengör, A.M.C. 1982. Ege'nin tektonik evrimini yöneten etkenler. Batı Anadolu'nun Genç Tektoniği ve Volkanizması Paneli, s.59-72.
- [29] Şengör, A.M.C., Yılmaz, Y. 1983. Türkiye'de Tetis'in Evrimi: Levha Tektoniği Açısından Bir Yaklaşım. Türkiye Jeoloji Kurumu, Yerbilimleri Özel Dizisi,1.
- [30] Gürer, Ö.F., Sarıca-Filoreau, N., Özburan, M., Sangu, E., Doğan, B. 2009. Progressive development of the Büyük Menderes Graben based on new data, western Turkey. Geol Mag 146: 652-673.
- [31] Gürer, Ö.F., Yılmaz, Y. 2002. Geology of Ören and surrounding areas, SW Anatolia. Turkish Journal of Earth Science. vol 11, 1-13.
- [32] Price, S. P., Scott, B., 1991. Pliocene Burdur Basin, SW-Turkey: tectonics, seismicity and sedimentation. Journal of the Geological Society, London, Vol. 148, 1991, pp. 345-354,
- [33] Toker, E., Kayseri-Özer, M.S., Özkul, M., Kele, S. 2015. Depositional system and palaeoclimatic interpretations of Middle to Late Pleistocene travertines: Kocabaş, Denizli, south-west Turkey. Sedimentology, 62, 5, 1360-1383.



- [34] Özkul, M., Kele, S., Gökgöz, A., Shen, C., Jones, B., Baykara, M.O., Fòrizz, I., Németh, T., Chang, Y. and Alçiçek, M.C., 2013. Comparison of the Quaternary travertine sites in the Denizli extensional basin on their depositional and geochemical data. *Sed. Geol.*, 294, 179–204.
- [35] Benvenuti, M., Degli Innocenti, D., 2001. The Pliocene Deposits in the Central Eastern Valdelsa Basin (Florence, Italy) Revised Through Facies Analysis and unconformity-Bounded Stratigraphic units. *Rivista Italiana di Paleontologia e Stratigrafia*. Vol. 107, 2, 265-286.
- [36] Guo, L., Riding, R. 1998. Hot-spring travertine facies and sequences, Late Pleistocene Rapolano Terme, Italy. *Sedimentology* 45, 163–180.
- [37] Brogi, A., Capezzuoli, E. 2009. Travertine deposition and faulting: the fault-related travertine fissure-ridges at Terme S. Giovanni, Terme, Italy. *International Journal of Earth Sciences* 98, 931–947.
- [38] Brogi, A., Capezzuoli, E., Aqué, R., Branca, M. Voltaggio, M. 2010. Studying travertines for neotectonics investigations: Middle-Late Pleistocene syn-tectonic travertine deposition at Serre di Rapolano (Northern Apennines, Italy). *Int. J. Earth Sci.*, 99, 1383–1398.

## Tıbbi Adaçayı (*Salvia officinalis* L.)'nda Klon Seleksiyonu ile Geliştirilmiş B-Klonlarının Tarımsal ve Teknolojik Özellikleri

Ümmü TUĞLU<sup>1</sup>, Hasan BAYDAR<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Tarım Bilimleri ve Teknolojileri Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 18.01.2019, Kabul / Accepted: 24.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Tıbbi adaçayı,  
*Salvia officinalis* L.,  
Klon seleksiyonu,  
B-klonları,  
Drog verimi,  
Uçucu yağ bileşenleri

**Özet:** Bu araştırma, tıbbi adaçayı (*Salvia officinalis* L.)'nda klon seleksiyonu ile elde edilmiş 60 adet A-klonu arasından seçilmiş 10 adet B-klonu ve 1 adet standart çeşidin (Extracta) tarımsal ve teknolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yürütülmüştür. Tesadüf blokları deneme deseninde üç tekerrürlü olarak kurulan tarla denemesinde her bir B klonunda taze herba verimi (kg/da), drog herba verimi (kg/da), drog yaprak verimi (kg/da), drog yaprak oranı (%), uçucu yağ oranı (%) ve uçucu yağ bileşenleri (%) tespit edilmiştir. Tıbbi adaçayında taze herba verimi 701 kg/da (14. klon) ve 1285.7 kg/da (41. klon), drog herba verimi 176.1 kg/da (27. klon) ve 368.8 kg/da (8. klon), drog yaprak verimi 89 kg/da (27. klon) ve 202.3 kg/da (41. klon), drog yaprak oranı %43.9 (35. klon) ve %58.6 (41. klon), uçucu yağ oranı %0.90 (27. klon) ve %1.72 (8. klon) arasında değişim göstermiştir. Tıbbi adaçayı klonlarının uçucu yağ kompozisyonunu oluşturan en önemli bileşenlerin 1,8-sineol (%16.48-33.86),  $\alpha$ -tuyon (%1.85-31.01),  $\beta$ -tuyon (%3.99-17.51) ve kafur (%0.74-14.94) olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre drog yaprak verimi, uçucu yağ oranı ve uçucu yağ kalitesi yüksek olan 8, 11, 21 ve 41 nolu klonların tıbbi adaçayı çeşit geliştirme ıslahında öncelikli olarak değerlendirilebileceği öngörülmüştür.

## Agronomic and Technological Properties of B-Clones Developed by Clonal Selection of Common Sage (*Salvia officinalis* L.)

### Keywords

Common sage,  
*Salvia officinalis* L.,  
Clonal selection,  
B-clones,  
Drug yield,  
Essential oil compounds

**Abstract:** This research was carried out to determine the agricultural and technological properties of 10 B-clones selected from 60 A-clones derived from the clone selection together with standard variety (Extracta) in common sage (*Salvia officinalis* L.). The experiment was laid out in a randomized *complete block design* with *three replications*. In each B clone, fresh herb yield (kg/da), drug herb yield (kg/da), drug leaf yield (kg/da), drug leaf ratio (%), essential oil ratio (%), and essential oil compounds (%) were investigated. Fresh herb yield between 701 kg/da (Clone 14) and 1285.7 kg/da (Clone 41), drug herb yield between 176.1 kg/da (Clone 27) and 368.8 kg/da (Clone 8), drug leaf yield between 89 kg/da (Clone 27) and 202.3 kg/da (Clone 41), drug leaf ratios between 43.9% (Clone 35) and 58.6 (Clone 41), essential oil ratio between 0.90% (Clone 27) and 1.72% (Clone 8) were changed in the common sage clones. The most important essential oil compounds of the clones were determined as 1,8-cineole (16.48-33.86%),  $\alpha$ -thujone (1.85-31.01%),  $\beta$ -thujone (3.99-17.51%) and camphore (0.74-14.94%). According to the results obtained, it was decided that the clones 8, 11, 21 and 41 would be considered to be priority in common sage breeding with their high drug yield, volatile oil ratio and high volatile oil quality.

### 1. Giriş

Türkiye, tıbbi ve aromatik bitkiler bakımından dünyanın en zengin ülkelerinden birisidir. Türkiye florasında 154 familya ve 1.220 cinsine ait toplam

9.753 tür doğal olarak yayılış göstermektedir. Türkiye florasını değerli kılan diğer önemli bir özelliği de çok sayıda endemik takson içermesidir. Ülkemizdeki endemik bitki takson sayısı 3.649, endemizm oranı ise %31.8'dir [1]. Endemikler başta

olmak üzere Türkiye bitkilerinin tıbbi ve aromatik değeri çok yüksektir. Bu nedenle Anadolu, geleneksel tıp uygulamaları ve modern tıp bilimi için çok zengin bir etnobotanik araştırma kaynağıdır. Türkiye’de 500-1000 arasında bitki türünden halk hekimliği veya geleneksel tıp uygulamaları kapsamında faydalandığı, doğadan toplanarak iç ve dış ticareti yapılan 347 kadar tür bulunduğu ve bunlardan da %30’unun dış ticareti yapıldığı bildirilmiştir [2].

Türkiye’de hem doğadan yabancı olarak toplanarak hem de tarım alanlarında kültürü yapılarak üretilen en değerli tıbbi ve aromatik bitkilerden birisi de adaçayıdır. Adaçayı (*Salvia*), Lamiaceae (Labiatae) familyasından olup dünyada 900’ün üzerinde türü yayılış göstermektedir. Ancak ticari değeri en yüksek olan türler tıbbi adaçayı (*Salvia officinalis* L.), Anadolu adaçayı (*S. fruticosa* Mill., syn. *S. triloba* L.), elma adaçayı (*S. pomifera* L.), İspanyol adaçayı (*S. lavandulaefolia* Vahl.) ve misk adaçayı (*S. sclarea* L.)’dır [3]. Türkiye florasında *Salvia* genusuna ait %51’i endemik olan toplam 97 tür doğal yayılış göstermektedir [4]. Bunlar arasında tıbbi adaçayı (*S. officinalis* L.) yer almamaktadır. Bunun yerine bilhassa Akdeniz ikliminin etkili olduğu bölgelerimizde “Anadolu adaçayı” olarak adlandırılan *S. fruticosa* türü ile “şalba/çalba” olarak adlandırılan ve *S. tomentosa* türleri doğadan yoğun olarak toplanmaktadır [5].

Tıbbi ve aromatik bitkilerden üretici ve tüketici taleplerine göre yüksek verimlilik ve kalitede üretim yapılabilmesi için her şeyden önce ıslah edilerek geliştirilmiş çeşitlerine ve standartlara uygun tohumluk materyaline ihtiyaç vardır [6]. Yabancı tozlaşma döllenene, hem generatif hem de vejetatif olarak üretilen tıbbi adaçayının da çeşit ıslahında “klon seleksiyonu” metodunun oldukça başarılı ve etkili bir ıslah yöntemi olduğu açıklanmıştır [7].

Tıbbi adaçayı ıslahı üzerinde yapılan çalışmalara bakıldığında, yetiştiriciliği için yüksek drog yaprak verimi üreten, yüksek oranda uçucu yağ içeren ve uçucu yağ bileşenleri uluslararası standartlara uygun olan çeşitlerin geliştirilmesinin temel alındığı görülmektedir. Bu çalışmada, tıbbi adaçayı (*Salvia officinalis* L.) populasyonundan klon seleksiyonu ile elde edilmiş 60 adet A-klonu arasından seçilmiş 10 adet B-klonunun tarımsal ve teknolojik özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Bu araştırmanın tarla denemesi 2017 yılında Isparta ili (37° 50’ K ve 30° 32’ D, 1008 m) Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümünde yürütülmüştür. Deneme tarlası toprağı; tekstür bakımından killi-kalkerli, alkali (pH 8.1), kation değişim kapasitesi %36 ve toplam tuz içeriğı %0.025 olan, kireççe zengin (%25.5), alınabilir fosfor (3.55 kg/da P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) bakımından fakir, potasyum bakımından zengin (75.4 kg/da K<sub>2</sub>O) ve organik

madde bakımından fakir (%1.34) olup yarıyışlı nem (%8.35) bakımından da yetersiz bir topraktır. Tıbbi adaçayı bitkisi özellikle kireççe zengin ve alkali topraklarda çok iyi gelişme gösterdiğinden deneme alanı toprağı adaçayı tarımı için oldukça uygundur.

Çalışmada materyal olarak açıkta tozlaşma ürünü olan tıbbi adaçayı (*Salvia officinalis* L.) populasyonu tohumları kullanılmıştır. Tohumlar, SDÜ Ziraat Fakültesi Araştırma Uygulama Çiftliği’nde 4 Nisan 2005 tarihinde örtü altında torf içeren multipodlara ekilmiş ve sağlıklı gelişen toplam 600 fide araştırma tarlasına 100x50 cm sıklıkla dikilmiştir. 2010 yılına kadar düzenli bakım işlemleri yapılmış ve fenolojik gözlem altında tutulmuşlardır. Büyüme ve gelişme özellikleri ile morfolojik karakterleri yönüyle bitkiler arasında geniş bir fenotipik ve genotipik varyasyon olduğu gözlenmiştir. Bu varyasyonun içinden tarımsal değeri yüksek olduğu düşünülen 60 bitki klon anacı olarak etiketlenmiştir. Her bir klon anacının kök tacı bölgesinden sökülerek alınan 12 köklü sürgün 23 Nisan 2010 tarihinde 100x50 cm sıklıkta dikilerek klon hattı sıraları oluşturulmuştur. Böylece açıkta tozlaşarak elde edilmiş adaçayı populasyonundan seçilmiş 60 klon hattına (A-klonları) ait toplam 720 bitkiden oluşan bir deneme tarlası kurulmuştur.

A-klonları arasında, drog yaprak verimi, uçucu yağ oranı ve uçucu yağ kalitesi yüksek olan 10 adet B-klonu (3, 8, 11, 14, 21, 26, 27, 35, 41 ve 51 nolu klonlar) belirlenmiş, bu klonların B-klonları olarak seçilip tekerrürlü verim denemelerine alınmasına karar verilmiştir [7].

Bu çalışmada, 3, 8, 11, 14, 21, 26, 27, 35, 41 ve 51 nolu 10 adet B-klonu ile kontrol çeşit olarak KÜTAŞ Tarım Ürünleri ve Dış Ticaret A.Ş.’den temin edilen ve bu firma tarafından Ege Bölgesi’nde sözleşmeli olarak üretimi yaptırılan Extracta tıbbi adaçayı çeşidi (Johnny Seed Company, USA) kullanılmıştır. 5 Mayıs 2013 tarihinde tesadüf blokları deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak oluşturulmuş deneme parselleri üzerine 100x50 cm sıklıkta dikim yapılmıştır. Dikim materyali olarak A-klonlarının ve kontrol (standart) çeşidin köklü sürgünleri kullanılmıştır. Her bir tekerrürde her bir deneme parseli 6 m uzunluğunda olup, her bir parselde her bir klon 12 bitki ile temsil edilmiştir. Deneme alanının en dış iki kenarına ayrıca kenar tesiri olarak standart çeşit yerleştirilmiştir. Böylece, her bir tekerrürde birer sıralık parsellerde 10 adet B-klonu ve 1 adet standart çeşit rastgele dağıtılmıştır.

B-klonlarının yer aldığı deneme tarlası düzenli olarak yabancı otlardan temizlenmiş ve yaz mevsiminde aşırı kurak ve sıcak geçen günlerde damlatıcı borular yardımıyla sulama yapılmıştır. Çalışmada spontan melez tıbbi adaçayı populasyonundan klon seleksiyonu yöntemi ile geliştirilmiş 10 adet B-klonunun 2017 yılı yetiştirme sezonunda tarımsal ve teknolojik özellikleri belirlenmiştir. Klonlar %50

çiçeklenme devresinde toprak yüzeyinden 15 cm yukarıdan biçilerek hasat edilmişlerdir. Biçilen taze herba kurutma rafları üzerinde oda koşullarında kurutulmuş ve kuru herbada saplar ve yapraklar birbirinden ayrılarak drog yapraklar elde edilmiştir. Böylece her bir B-klonunda kenar tesiri dışında kalan 10 bitkide taze herba verimi (kg/da), drog herba verimi (kg/da), drog yaprak verimi (kg/da), drog yaprak oranı (%) belirlenmiştir.

Her bir klona ait tıbbi adaçayı yaprakları kurutulduktan sonra içerdikleri uçucu yağ oranları belirlenmiştir. Uçucu yağ elde etmek için Clevenger tipi hidro-distilasyon cihazında 3 saat süreyle damıtma işlemi yapılmış, elde edilen uçucu yağların miktarları ml olarak ölçülerek % oranları (v/w) belirlenmiştir.

Her bir klon hattını temsil eden uçucu yağ numuneleri GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry) cihazında analiz edilerek uçucu yağ bileşenleri ve oranları belirlenmiştir. Cihaz: QP-5050 GC/MS, Kapiler kolon: CP-Wax 52 CB (50 m x 0.32 mm, 0.25 µm), Fırın sıcaklık programı: dakikada 10°C artarak 60°C'den 220°C'ye ulaşılmış ve 220°C'de 10 dakika beklemiştir; Toplam koşturma süresi: 60 dakika, Enjektör sıcaklığı: 240°C, Detektör sıcaklığı: 250°C, Taşıyıcı gaz: He (20 ml/dak.).

### 2.1. Verilerin değerlendirilmesi

Elde edilen veriler tesadüf blokları deneme deseninde 3 tekerrürlü olarak varyans analizi yapılmış ve incelenen özelliklere ilişkin ortalamalar arasındaki istatistiksel farklılıklar Duncan çoklu karşılaştırma testi ile belirlenmiştir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

Tıbbi adaçayı klonlarına ait taze herba, drog herba ve drog yaprak verimleri ile drog yaprak oranı ve uçucu yağ oranına ilişkin varyans analizi Tablo 1'de sunulmuştur. Varyans analiz sonuçlarına göre taze herba, drog herba ve drog yaprak verimleri ile uçucu yağ oranı arasındaki farklılıklar istatistiksel olarak %1 (p<0.01), drog yaprak oranı %5 (p<0.05) seviyesinde önemli bulunmuştur (Tablo 1).

Tıbbi adaçayı klonları 2017 yılında 20 Mayıs tarihinden itibaren çiçeklenmeye başlamışlar, bu ay sonuna kadar %50 çiçeklenmelerini tamamlayarak hasat (biçim) dönemine girmişlerdir. Klonların çiçeklenme tarihleri dikkate alındığında bütün

klonların Extracta çeşidinden daha erken ilk ve tam çiçeklenme tarihine ulaştıkları tespit edilmiştir. Çiçeklenme tarihi itibarıyla 35, 11, 21, 26, 27 ve 8 nolu klonlar daha erken 3, 41 ve 51 numaralı klonlar daha geç çiçeklenmeye başlamışlardır.

Tıbbi adaçayı klonlarında taze herba verimi 701.0 kg/da (14 nolu klon) ve 1285.7 kg/da (41 nolu klon) arasında (ortalama 990 kg/da), drog herba verimi 176.1 kg/da (27 nolu klon) ve 368.8 kg/da (8 nolu klon) arasında (ortalama 292.1 kg/da), drog yaprak verimi 89.0 kg/da (27 nolu klon) ve 202.3 kg/da (41 nolu klon) arasında (ortalama 156.6 kg/da), drog yaprak oranı %43.9 (35 nolu klon) ve %58.6 (41 nolu klon) arasında (ortalama %51.9) değişim göstermiştir. Drog yaprak verimi bakımından 14 ve 35 nolu klonlar dışındaki klonların tamamı Extracta çeşidinden daha yüksek ortalama değerlere sahip olmuşlardır (Tablo 2).

Dünyada ticari değeri yüksek tıbbi adaçayı çeşitlerinde uçucu yağ oranının en az %1.5, mümkünse %2'nin üzerinde olması istenmektedir. Bu kapsamda araştırmada %1.5'dan daha fazla uçucu yağ içerdikleri tespit edilen 8, 11, 14, 21, 41 ve 51 numaralı klonlar olarak belirlenmiştir. Klonlar arasında en düşük uçucu yağ oranı %0.90 ile 27 numaralı klonda, en yüksek uçucu yağ oranı %1.72 ile 8 numaralı klonda tespit edilmiştir (Tablo 2).

Bir uçucu yağın karakteristik kokusunu kendisini meydana getiren koku molekülerinin kompozisyonu belirler. Bu kompozisyon aynı zamanda uçucu yağın kalitesiyle doğrudan ilişkilidir. Tıbbi adaçayı uçucu yağı başlıca asiklik, monosiklik ve bisiklik karbon iskeletlerinden oluşan monoterpenlerden oluşmaktadır. GC-FID/MS analizlerine göre tıbbi adaçayı klonlarının uçucu yağlarında toplam 31 farklı bileşen tespit edilmiştir. Bu bileşenler arasında özellikle 1,8-sineol (%16.48-33.86), α-tuyon (%1.85-31.01), β-tuyon (%3.99-17.51) ve kafur (%0.74-14.94) yüksek oranlarda bulunan ve kalite üzerine fazla olan bileşenlerdir. Tıbbi adaçayı yağının antibakteriyal, antifungal ve antioksidan etkisini de daha çok bunlar arttırmaktadır [8]. Ancak tuyonların insanlarda hem beyin hem de ciğer hücreleri üzerinde toksik etkisi olabileceği, özellikle α-tuyonun, β-tuyona göre daha toksik olduğu rapor edilmiştir [9]. Bununla birlikte iyi kalitede tıbbi adaçayı yağının olabildiğince yüksek oranlarda α+β-tuyon (>%50) ve olabildiğince düşük oranda kafur (<%20) içermesi gerektiğini rapor etmişlerdir [10].

**Tablo 1.** Tıbbi adaçayı klonlarına ait taze herba, drog herba ve drog yaprak verimleri ile drog yaprak oranı ve uçucu yağ oranına ilişkin varyans analiz tablosu

VK	SD	Taze herba verimi		Drog herba verimi		Drog yaprak verimi		Drog yaprak oranı		Uçucu yağ oranı	
		HKO	F	HKO	F	HKO	F	HKO	F	HKO	F
Tekerrürler	2	43.0	0.0	1979.4	0.9	12.3	0.03	21.2	1.2	0.03	2.8
Klonlar	10	109218.7	10.9**	10753.3	5.2**	4411.2	10.0**	40.9	2.4*	0.27	19.7**
Hata	20	9948.9		2069.4		438.0		16.9		0.01	

VK: Varyasyon Kaynakları, SD: Serbestlik Derecesi, HKO: Hata Kareler Ortalaması, F: F değeri, \* P<0.05, \*\*P<0.01

**Tablo 2.** Tıbbi adaçayı klonlarına ait taze herba, drog herba ve drog yaprak verimleri ile drog yaprak oranı ve uçucu yağ oranına ilişkin ortalama değerler ve oluşan Duncan önemlilik grupları

Klonlar	Taze herba verimi (kg/da)	Drog herba verimi (kg/da)	Drog yaprak verimi (kg/da)	Drog yaprak oranı (%)	Uçucu yağ oranı (%)
3	1188.5 ab*	337.8 ab	183.4 abc	54.1 ab	1.14 cd
8	1137.5 abc	368.8 a	195.1 ab	54.0 ab	1.72 a
11	995.1 cde	306.6 abc	157.1 bcd	51.2 abc	1.68 a
14	701.0 g	221.3 cd	118.0 efg	49.9 bc	1.70 a
21	1144.4 abc	362.7 a	200.4 a	50.4 bc	1.50 ab
26	929.4 def	293.3 abc	153.7 cde	52.6 ab	1.33 bc
27	757.0 fg	176.1 d	89.0 g	50.8 abc	0.90 e
35	840.0 efg	258.0 bcd	113.0 fg	43.9 c	1.05 de
41	1285.7 a	330.1 ab	202.3 a	58.6 a	1.50 ab
51	843.4 efg	253.9 bcd	139.0 def	54.8 ab	1.52 a
Kontrol (Extracta)	1068.1 bcd	304.0 abc	171.5 a-d	50.2 bc	1.04 de

\*Aynı harflerle gösterilen ortalamalar arasındaki farklar istatistiksel olarak önemli değildir.

Tıbbi adaçayı uçucu yağ bileşenlerden  $\alpha$ -tuyon,  $\beta$ -tuyon, kafur, 1,8-sineol,  $\alpha$ -pinen, kamfen, limonen,  $\alpha$ -humulen, bornil asetat, linalol ve linalil asetat tıbbi adaçayı kalite standartlarında yer alan uçucu yağ bileşenleridir. Bu bileşenlere ilişkin kalite standardının alt ve üst sınır değerleri Tablo 3'te verilmiş ve bu sınır değerlerine uygunluk gösteren klonlar belirtilmiştir. ISO 9909 (1997)'a göre tıbbi adaçayı uçucu yağındaki bileşenlerin  $\alpha$ -tuyon %18.0-43.0,  $\beta$ -tuyon %3.0-8.5, kafur %4.5-24.5, 1,8-sineol %5.5-13.0, kamfen %1.5-7.0, limonen %0.5-3.0,  $\alpha$ -humulen <%12.0,  $\alpha$ -pinen %1.0-6.5, bornil asetat < %2.5 ve linalol + linalil asetat < %1.0 değerlerinde bulunması gerektiği belirtilmiştir [11].

ISO standartları temel alındığında  $\alpha$ -pinen bileşeninin bulunduğu %1 alt sınır ve %6.5 üst sınırında bütün klonlar ve kontrol çeşit uygunluk göstermiştir. Kamfen bileşeni için %1.5-7.0 aralığında yedi klon (8, 11, 14, 21, 26, 41, ve 51) ve kontrol çeşit yer alırken, limonen bileşeni için %0.5-3.0 aralığında altı klon (3, 8, 21, 27, 35 ve 51) yer almıştır. 1,8-sineol bileşeni bakımından bütün klonlar %13 üst sınırından daha yüksek değerler vermiştir.  $\alpha$ -tuyon bileşeninin

bulduğu %18.0-43.0 sınırında sadece iki klon (3 ve 35 nolu klonlar) yer almaktadırlar.  $\beta$ -tuyon için %3.0-8.5 aralığında sekiz klon (3, 8, 11,14, 21, 26, 41, 51 nolu klonlar) ve kontrol çeşit bulunmaktadır. Kafur bileşeni için sınır aralığı olan %4.5-24.5 arasında ise 27 numaralı klon haricince diğer klonlar ve kontrol çeşit yer almaktadır. Bornil asetat için belirtilen %0-2.5 aralığına üç klon (27, 41, 51 nolu klonlar) ve kontrol çeşit bulunurken,  $\alpha$ -humulen bileşeni için %0.0-12.0 aralığında kontrol ile birlikte dokuz klon (3, 8, 11, 14, 21, 26, 35, 41, 51) bulunmuştur. Linalol + linalil asetat için belirtilen %0-1.0 aralığına bütün klonlar uygunluk göstermiştir (Tablo 3).

Tıbbi adaçayı uçucu yağ bileşenlerinden alfa ve beta tuyonlar (+)-sabinene sentaz ile sabinen üzerinden sentezlenirken, 1,8-sineol doğrudan 1,8-sineol sentaz tarafından üretilmektedir. Diğer yandan (+)-bornil difosfat sentaz tarafından üretilen bornil difosfat hidrolize edilerek borneol ve sonra okside edilerek kafur üretilmektedir [12]. İşte spesifik uçucu yağ moleküllerinin sentezinden sorumlu genlere ve ilgili enzimlere bağlı olarak tıbbi adaçayında farklı kemotipler ortaya çıkabilmektedir.

**Tablo 3.** Tıbbi adaçayından elde edilen uçucu yağların klonlara göre içerik değerleri\*

Bileşenler	ISO (9909)		Klonlar											ISO'ya uyumlu klon sayısı
	Alt	Üst	3	8	11	14	21	26	27	35	41	51	K	
$\alpha$ -pinen	1	6.5	5.4	3.8	3.8	3.8	4.6	4.5	4.6	5.0	3.6	4.7	4.1	10
Kamfen	1.5	7	0.9	3.7	3.5	3.1	3.8	3.9	1.4	1.4	3.2	3.8	3.4	7
limonen	0.5	3	1.4	1.2	0.0	0.0	1.2	0.0	1.3	1.5	0.0	1.8	0.0	6
1,8-sineol	5.5	13	21.0	32.0	32.7	32.2	33.8	33.7	16.4	17.0	32.6	26.9	29.4	0
$\alpha$ -tuyon	18	43	31.0	14.4	13.8	10.8	13.0	14.2	1.8	21.7	12.9	10.7	12.1	2
$\beta$ -tuyon	3	8.5	6.9	4.8	4.4	4.0	4.4	4.9	17.5	10.0	4.6	3.9	4.8	8
Kafur	4.5	24.5	5.0	14.9	13.6	12.9	12.9	12.7	0.7	6.5	14.1	9.5	12.0	9
Bornil asetat	0	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0	0.5	0.8	0.8	3
$\alpha$ -humulen	0	12	3.4	0.8	0.9	2.0	1.0	0.6	15.0	5.9	1.3	2.1	1.8	9
Linalool	0	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10
+Linalil asetat	0	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10

\*ISO 9909'a göre tıbbi adaçayı uçucu yağında standartları belirtilen bileşenler verilmiştir. K: Kontrol (Extracta)

Örneğin Makedonya'da tıbbi adaçayı populasyonlarında monoterpenlerden kafur (%13.15-25.91),  $\alpha$ -tuyon (%19.25-26.33),  $\beta$ -thujone (%2.03-5.28), 1,8-sineol (%6.51-13.60),  $\alpha$ -pinen (%.93-1.47) ve borneol (%1.07-4.67) bakımından geniş bir varyasyon olduğunu, bazı populasyonların kafur, bazılarının ise tuyon tipi kemotipler barındırdığını rapor etmişlerdir [13]. Bizim araştırmamızda da ilgili bileşenler bakımından aynı popülasyondan seçilerek klonal çoğaltılan tıbbi adaçayı klonlarından bazılarının kemotip olduğu anlaşılmaktadır. Örneğin 3 nolu klon yüksek  $\alpha$ -tuyon ve 27 nolu klon düşük kafur içeren kemotipler olarak dikkati çekmektedir (Tablo 3).

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Tıbbi adaçayı, Türkiye'de kültürü yapılmaya başlanan ve üretim alanları giderek genişleyen tıbbi ve aromatik bitkilerden biridir. Ancak tıbbi adaçayı yetiştiriciliğinde her şeyden önce yüksek verimlilikte ve kalitede adaçayı çeşitlerine ihtiyaç bulunmaktadır. Bu araştırmada, klon seleksiyonu yöntemi ile yüksek drog yaprak verimi ve standartlara uygun kalitede uçucu yağ üreten tıbbi adaçayı (*Salvia officinalis* L.) klonlarının geliştirilebileceği anlaşılmıştır.

Tıbbi adaçayı klonları arasında drog yaprak verimi bakımından 41, 21, 8 ve 3 nolu klonlar, uçucu yağ oranı bakımından 8, 14, 11, 51, 21 ve 41 nolu klonlar kontrol çeşitten (Extracta) daha üstün bulunmuştur. Tıbbi adaçayı klonlarında uçucu yağı oluşturan en önemli bileşenlerin 1,8-sineol,  $\alpha$ -tuyon,  $\beta$ -tuyon ve kafur olduğu tespit edilmiş, 27 nolu klon hariç diğer klonların uçucu yağları tıbbi adaçayı kalite standardına (ISO 9909:1997) büyük ölçüde uygun oldukları tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, bu araştırmada klon seleksiyonu ile yüksek drog yaprak verimine, yüksek uçucu yağ oranına ve yüksek uçucu yağ kalitesine sahip tıbbi adaçayı klonları belirlenmiş ve bu klonlar arasında özellikle 8, 11, 21 ve 41 nolu klonların tıbbi adaçayı çeşit geliştirme ıslahında öncelikli olarak değerlendirilebileceği öngörülmüştür.

#### Teşekkür

Bu araştırmaya 4953-YL1-17 nolu proje olarak maddi destek sağlayan Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığına teşekkür ederiz.

#### Kaynakça

[1] Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M., Babaç, M.T. 2012. Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler). Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırma Derneği Yayını, İstanbul.

- [2] Özhatay, N., Koyuncu, M., Atay, S., Byfield, A. 1997. Türkiye'nin Doğal Tıbbi Bitkilerinin Ticareti Hakkında Bir Çalışma. Doğal Hayatı Koruma Derneği, İstanbul, Türkiye.
- [3] Sage, 2000. Sage: The Genus *Salvia*. Kintzios, E. (Ed.), Harwood Academic Publishers, The Netherlands.
- [4] Karık, Ü., Sağlam, C. 2017. Tekirdağ Ekolojik Koşullarında Anadolu Adaçayı (*Salvia fruticosa* Mill.) Popülasyonlarının Verim ve Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi. Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 26(2), 203-215.
- [5] Baydar, H. 2016. Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Bilimi ve Teknolojisi (Genişletilmiş 5. Baskı). SDÜ Yayın No: 51, Isparta, 339 s.
- [6] Bayram, E., Kırıcı, S., Tansı, S., Yılmaz, G., Arabacı, O., Kızıl, S., Telci, İ. 2010. Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Üretimine Arttırılması Olanakları. Türkiye Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi Bildirileri, 437-456 s.
- [7] Karakuş, M., Baydar, H., Erbaş, S. 2017. Tıbbi Adaçayı (*Salvia officinalis* L.) Populasyonundan Geliştirilen Klonların Verim ve Uçucu Yağ Özellikleri. Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 26, 99-104.
- [8] Baydar, H., Özkan G., Erbaş S., Altındal D. 2007. Yield, Chemical Composition and Antioxidant Properties of Extracts and Essential Oils of Sage and Rosemary Depending on Seasonal Variations. International Medicinal and Aromatic Plants Conference on Culinary Herbs, 826, 383-390.
- [9] Höld, K.M., Sirisoma, N.S., Ikeda, T., Narahashi, T., Casida, J.E. 2000.  $\alpha$ -thujone. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 97(8), 3826-3831.
- [10] Raal, A., Orav, A., Arak, E. 2007. Composition of the Essential Oil of *Salvia officinalis* L. from Various European Countries. Nat. Prod. Res., 21, 406-411.
- [11] ISO 9909, 1997. International Organization for Standardization. Oil of Dalmatian Sage (*Salvia officinalis* L.), Geneva (Switzerland).
- [12] Wise, M.L., Savage, T.J. Katahira, E., Croteau, R. 1998. Monoterpene synthases from common sage (*Salvia officinalis*). Journal of Biological Chemistry, 273(24), 14891-14899.
- [13] Stefkov, G., Cvetkovikj, I., Karapandzova, M., Kulevanova, S. 2011. Essential Oil Composition of Wild Growing Sage from R. Macedonia. Macedonian Pharmaceutical Bulletin, 57(1-2), 71-76.



## Tüketicilerin Yatak Seçim Davranışlarının İncelenmesi

Havva TOKGÖZ<sup>1</sup> , Sibel KAPLAN<sup>\*2</sup> 

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

(Alınış / Received: 18.01.2019, Kabul / Accepted: 11.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Yatak,  
Konfor,  
Tüketici tercihleri,  
Anket

**Özet:** Günümüzde insanların hayat standartlarının artmasıyla, günümüzün üçte birini geçirdiğimiz uyku ortamını oluşturan tekstil ürünlerinden beklentileri de artmıştır. Konfor kavramı, giysiler için olduğu gibi yatak mikroklimasını oluşturan tekstil bileşenleri için de önemlidir. Bu çalışmada, bir grup tüketicinin yatak seçiminde önem verdiği parametreler, konforlu uyku için gerekli şartlar, reklamların satın alma davranışları üzerindeki etkileri, tercih edilen yatakların kullanım süreleri, uyku sırasında yaşanan fizyolojik problemler konularındaki görüşleri anket yöntemiyle alınmıştır. Literatürde genellikle belirlenen yatakların sertlik-yumuşaklık algısı, yarattığı sağlık problemleri ile ilgili anketler ve subjektif denemeler mevcuttur. 320 kişinin katıldığı ankette kaliteli uyku için önem verilen parametreler incelendiğinde, en önemli faktörün yatak konforu olduğu, hammadde ve bitim işlemleri ile sağlanan fonksiyonelliklerin de ön planda olduğu tespit edilmiştir. Termal konforun yanında, çoğunluğun hissettiği sırt/omurga ve bel ağrılarına yönelik mekanik desteklerin de yatak tasarımında önemli olduğu tespit edilmiştir. Tüketicilerin yatak tercihinde reklamlardan özellikle ortopedik özellikler, kullanım kolaylığı ve sağlıkla ilgili özellikler konusunda etkilendikleri tespit edilmiştir.

## Investigation of Consumers' Mattress Selection Behaviors

### Keywords

Mattress,  
Comfort,  
Consumer preferences,  
Survey

**Abstract:** Nowadays, with the increase of people's living standards, the expectations from textile products constituting sleeping environment in which we spend one third of a day have increased. The concept of comfort is also vital for the textile components that create the mattress microclimate as in clothes. In this study, the opinions of a group of consumers about the parameters that they consider in mattress selection, the conditions for a comfortable sleep, the effects of advertisements on the buying behaviors, the usage periods of the preferred mattresses and the physiological problems during sleep were taken by a survey. In the literature, studies generally cover hardness-softness perception of the mattresses, questionnaires and subjective trials related to health problems. According to the results of 320 respondent; comfort, material and functional finishing applications are the parameters important for a comfortable sleep. Besides thermal comfort, mechanical supports designed to prevent back/spine and waist area pains are important points for mattress design. Moreover, consumers were influenced by advertisements in mattress preference for orthopedic properties, functional properties related to easy care and health issues.

### 1. Giriş

Uyku, zihinsel ve fiziksel sağlığımızı her gün yenilememiz için önemli bir fizyolojik bileşendir [1]. Uyku yetersizliği vücudu stres altına sokar ve gün boyunca adrenalin, kortizol ve diğer stres hormonlarının daha fazla salgılanmasına yol açar. Bu hormonlar kan basıncındaki dalgalanmaları engelleyerek kişiyi kalp damar hastalıklarına açık

hale getirir [2]. Her yıl uyku bozuklukları ABD'li yetişkin popülasyonunun %40'ını etkilemektedir [3]. İyi bir uyku normal günlük ritmi kolaylaştırır, yorgunluğu azaltır ve fiziksel yenilenmeyi sağlar. Uyku kalitesine etki eden çok sayıda çevresel, ruhsal ve fizyolojik neden bulunmaktadır. Bu etkenler; yaş, cinsiyet, ırk, fiziksel aktivite, medeni durum, yaşam dönemi (menopoz, gebelik vs.), gelir, yaşama biçimi, ilaç kullanımı, alkol ve madde kullanımı, çevre vb.

olarak sıralanabilir. Genel olarak toplam uyku süresi yaşla azalmaktadır. Yaşlanmayla beraber yavaş dalga uykusu ve bütün olarak uyku etkinliği erkeklerde kadınlardan daha fazla azalmaktadır. Fiziksel aktivite bireyin yorulmasına neden olmakta ve daha kolay uykuya dalmasını sağlamaktadır. Çalışma düzeni vardiya şeklinde olan kişilerin değişen uyku saatlerine uyum sağlaması zor olmaktadır. Bazı yiyecek ve içecekler içerikleri ve tüketim miktarları nedeniyle uykuyu etkilemektedir. Protein içeren yiyecekler uykuya dalmayı kolaylaştırırken, karbonhidratlar da serotonin düzeyini etkileyerek rahatlık ve sakinlik hissi sağlamaktadır [4]. Tüm bu etkenlerin yanı sıra uyku kalitesi, çeşitli çevresel faktörler, sıcaklık, ışık, gürültü ve yatak kalitesi tarafından da etkilenmektedir. Yatak malzemesi de uyku kalitesi üzerinde etkilidir ve uyku sorunlarının %7'si uyku sırasında omurgaya binen yükten ve rahatsız yataklardan kaynaklanmaktadır [3].

Vücudun termoregülasyonu uyku sırasında, uyanık duruma göre daha az aktiftir. İnsan vücudunun termal olarak rahat hissettiği sıcaklık aralığı olan termo-nötr alanı uyuyan kişinin giysileri ve yatak bileşenleri belirler. Ortam sıcaklığındaki değişikliklerin, uykuya dalış sürelerini etkilediği, uyku yapısı değişikliklerine sebep olduğu gözlenmiştir. Yatak mikroklima sıcaklığındaki sert değişikliklerin, uyuyanları uyanmaya daha duyarlı hale getirdiği tespit edilmiştir. Uyku grubu ürünlerinden yorganların, sadece yalıtıcı ve nem emici etkileri değil, aynı zamanda vücut şekline uyum sağlama özellikleri de önemlidir. Ayrıca, elektrikli battaniyeleri de 3° C'den düşük ortam sıcaklıklarında ve %50 ile %80'lik bağıl nemde kullanmanın uyku için yararlı olduğu bulunmuştur [5]. Doğu Çin'deki genç bir grup üzerinde yapılan çalışmada, ördek tüyü, kaz tüyü ve pamuk malzemelerinden üretilen yorganların uyku kalitesi ve termal konfora olan etkileri subjektif veriler ve fizyolojik ölçümlerle incelenmiştir. Yorgan malzemesinin uyku kalitesi üzerinde önemli bir etkisi olduğu, kaz tüyü yorganın ise genel uyku konforu ve termal his açılarından daha yüksek performansa sahip olduğu tespit edilmiştir [6]. Bir başka çalışmada, yatağın sertliğinin, yatak ile temas eden vücut yüzey alanını belirleyerek mekanik ve termal konforu etkilediği tespit edilmiştir [7].

Uykuyu bölen tipik iskelet kas şikayetleri, bel ve omuz ağrılarıdır. Ortak bir inanç, sağlam bir yatağın bel ağrısı için yararlı olduğudur ancak bu iddiaları destekleyen kanıtlar eksiktir. Ortopedi cerrahlarının yaptığı bir ankette katılımcıların %95'i sırt ağrıları üzerinde yatağın rolü olduğunu, %75'i ise sırt ağrısının giderilmesinde sağlam ve sert yatakların çözüm olduğunu belirtmişlerdir. Orta sert yatakların, klinik olarak tanı konmuş sırt ağrısı, omuz ağrısı olan kişilerde omurga sertliğini azalttığı ve uyku kalitesini olumlu yönde etkilediği bulunmuştur. Orta sert yatak sistemlerinin uygulanmasıyla, uyku bozuklukları olan ve uyku kalitesi düşük olan bireylerde uyku kalitesinde ve etkinliğinde önemli yararlar

sağlanmıştır. Kronik bel ağrısı olan hastalarla yapılan bir çalışmada, üç farklı yatak (1. su yatağı, 2. köpük yatak, 3. sert bir yatak) değerlendirilmiş ve sonuçta köpük ve su yataklarının sert yatağa tercih edildiği tespit edilmiştir [8]. Sırt ağrısı olan hastalarda düz bir yatak ile özel olarak tasarlanmış bel gövde desteği ile donatılmış yatak karşılaştırılmış ve desteğin sırt-bel ağrısını önemli ölçüde azalttığı bulunmuştur [9].

Dünyadaki yatak üretiminin % 40'ını yaylı, % 45'ini sünger yataklar oluşturmaktadır. Dünyada en fazla yatak üreten ve en fazla tüketen ülkeler arasında ABD, Çin ve Brezilya ilk 3 sırada yer almaktadır. Yatak ithalatı yapan ülkeler arasında ilk 3 sırayı Almanya, Fransa ve ABD; ihracat yapan ülkeler arasında ise ilk 3 sırayı Polonya, Çin ve Belçika alırken, ihracat ve ithalat sıralamalarında Türkiye henüz ilk 10 sırada yer alamamaktadır. Türkiye yatak pazarının yüzde 95'i yaylı, yüzde 5'i sünger yataklardan oluşmaktadır. Üretici iller arasında ilk sırayı Kayseri, İstanbul ve İzmir almaktadır. Avrupa'da ortalama 2 yıl olan yatak değiştirme süresi, Türkiye'de ise 8 yılı bulmaktadır [10].

Günümüzde üretilen yataklar kullanılan hammaddeler veya uygulanan bitim işlemleriyle farklı fonksiyonelliklere sahip olabilmektedir. Kanallı veya içi boş lif kullanımıyla yüksek yalıtım ve sıvı transferi, gümüş iplik ya da doğal antibakteriyel özelliğe sahip lif kullanımıyla antibakteriyellik ve koku oluşumunu önleme gibi uygulamalar yataklarda sıkça kullanılmaktadır. Ayrıca bitim işlemleriyle leke tutmazlık, nanoteknoloji ile kendi kendini temizleme özelliği, sivrisinek ve tahtakurularına karşı koruyuculuk, antistatik ve antistress özellikler, mikrokapsül teknolojisiyle güzel koku uygulamaları, ısıtma-soğutma fonksiyonları, elektromanyetik kalkanlama fonksiyonları da kazandırılabilir. Bunların yanında tamamen geri dönüşümlü malzemelerden yatak kumaşı üretimi de günümüzde sürdürülebilirlik kavramını destekler şekilde üzerinde çalışılan bir konudur [11-12].

Vücut bölgelerinin bölgesel ihtiyaçlarını karşılamak, uyku termal konforunu ve uyku kalitesini etkileyen kritik faktörlerden biridir. İnsan vücuduna temas eden bir yatak sisteminin yüzeyinin tasarımı, farklı uyku yüzeylerinin yatak sistemlerine entegre edilmesiyle gerçekleştirilmektedir. Termal uyarılara karşı hassasiyet vücudun farklı bölümlerinde değişkenlik gösterdiği için farklı vücut segmentlerinin ihtiyaçlarına göre uyku pozisyonları ve uyku yüzeyleri arasındaki ilişki çok önemli bir tasarım konusudur. Bir yatak tasarımının kapsamı gereken 3 tasarım ilkesi; basınç dağılımı, uyku pozisyonunun kolay değişimi ve mikroklimanın fizyolojik dengesidir. Vücuttaki kemik çıkıntılarının bulunduğu yerlerde lokal nokta basınçlarından kaçınmak için rahatsızlık durumunda uyku pozisyonu değiştirilebilmeli, vücut yüzey basınçları yeniden dağıtılarak rahatsızlık azaltılmalıdır [13]. Vücut temas basıncı, vücut ağırlığının vücuda temas eden

vücudun yüzeyine dağılımının bir ölçüsüdür. İyi tasarlanmış bir yatak sıklıkla vücuda uygulanan yüksek basınç noktalarını en aza indirme özelliğine sahip olmalıdır [3]. Bu amaçla yapılan bir çalışmada geliştirilen iki yatak üzerinde 10 katılımcı ile iki geceyi içeren, termal algıların alındığı subjektif denemeler yapılmıştır. İlk yatağın katmanları V şeklinde bağlantı ipliklerine sahip sandviç kumaş katman, X şeklinde bağlantı ipliklerine sahip ısı dağılımını artırma amaçlı malzeme kullanılan katman, havalandırma ve nem iletimi katmanı ve basınç dağılımı amaçlı sandviç kumaş katmanlarından oluşmaktadır. Benzer yapıdaki ikinci yatağın katmanlarının ilk ikisi ise I şekilli sandviç kumaştan oluşmaktadır. Sonuçta, genel olarak farklı formlarda bağlantı ipliklerine sahip sandviç kumaştan üretilen ilk yatağın konfor algısının daha yüksek olduğu, bölgesel termal konfor algısında hafif bir artışın, tüm vücut termal konfor algısını artırdığı tespit edilmiştir [13]. Basınç ülserlerinden korunmak için hafiflik, iyi geçirgenlik ve üstün basınç dağılımı performansları nedeniyle sandviç kumaşlar taşıt koltuklarının yanında, yataklarda da kullanılabilir [14]. 3D tekstil sandviç yapının sıkıştırılma davranışını etkileyen en önemli yapı parametreleri, iplik kalınlığı, bağlantı ipliği yoğunluğu ve kumaşın eğilme davranışı olarak sıralanabilir [15].

Çift kişilik yataklarda vücut tipine göre destek sağlanması ve yatak yüzeyinde hareket transferinin minimuma indirilmesi de yataktan beklenen mekanik gereksinimler arasındadır. Yatak sistemlerinin laboratuvar destekli bir yaklaşımla değerlendirildiği bir çalışmada, yatak destek yüzeyleri ve sandviç kumaşın sağladığı aktif hava dağılımı ile viskoelastik köpükten daha etkili bir ısı transferi sağladığı tespit edilmiştir [16]. Yapılan diğer bir subjektif değerlendirme çalışmasında, plasebo etkisi ile iki özdeş yatağın 41 adet kullanıcı tarafından kullanımı istenmiş, yataklardan biri daha pahalı ve kaliteli bir yatak olarak tanıtılmıştır. Sonuçta, daha pahalı ve kaliteli olarak tanıtılan yatağın katılımcılar tarafından beklenen ve algılanan konforunun yüksek çıktığı tespit edilmiştir [17]. Sırt ağrısının uyku kalitesine etkisi üzerine yapılan bir diğer çalışmada, 27 hastadan oluşturulmuş grubun, öncelikle kendi yataklarında yatarlarken 3 hafta boyunca yatış pozisyonları, (sırtüstü, yan, yüzüstü) ve ağrı verileri 7'li bir skalayla alınmış, daha sonra katılımcıların uyku pozisyonları ve antropometrik iskeletlerine göre belirlenen yataklarda 12 hafta boyunca ağrı şikayetleri tekrar incelenmiştir. Temel uyku pozisyonları olarak; %58.8 oranında yan yatış, %31.8 oranında sırt üstü yatış, % 8.4 oranında yüzüstü yatış seçilmiştir. Çalışma sonucunda, alt sırt ağrısında %64.6, sırt sertliğinde %66.2, omuz ağrısında %60.1, uyku kalitesinde %51.0 ve uyku konforunda %54.8 oranında iyileşmelerin olduğu görülmüştür [8]. Kumaş tutumuyla ilgili bir çalışmada, kumaş tutum test cihazı (Fabric Touch Tester - FTT) ile 12 yatak kumaşı değerlendirilmiştir. FTT ile kumaşların

eğilme, sıkıştırılma, termal ve yüzey özellikleri gibi tutum parametreleri ölçülmüştür. Pürüzlülük, yumuşaklık, sıcaklık ve esneklik gibi yatak kumaşları için dokunsal özellikler uzman bir grup tarafından subjektif olarak da değerlendirilmiştir ve uzmanların verdiği ortalama puanlar ile FTT kumaş indeksleri arasındaki ilişkiler incelenmiş, seçilen değişkenler arasında kumaş gramajının tüm FTT kumaş indeksleri üzerinde en büyük etkiye sahip olduğu bulunmuştur [18]. Ortam şartları kontrol altındaki bir odada örtü altına yerleştirilen termal manken sistemi kullanılarak yatak sisteminin yalıtımının incelendiği bir çalışmada, ısı kayıpları, hava akış hızı, sıcaklık dağılımları farklı koşullar altında ölçülmüş, hava sıcaklığı ve hava akış hızının, uyuyan kişilerden çevreye olan ısı kaybını önemli ölçüde etkilediği tespit edilmiştir [7]. Uyku sırasındaki termal konfor şartlarının araştırıldığı deneysel bir çalışmada, gece boyunca ortam ve yatak mikroklima şartları ölçülmüş, termal hisler ise subjektif skalalarla değerlendirilmiştir. Sonuçlara göre, yatak mikroklima sıcaklığının ortam sıcaklığına göre çok daha dar bir aralıkta değiştiği, operasyonel sıcaklık 11.3°C ile 21.9°C arasında olduğunda yüz bölgesi için termal konfor koşuluna ulaşılabildiği sonucuna varılmıştır. Yatak sisteminin 30.3°C ile 32.5°C arasında olması gerektiği, bu şartlarda yatağın 3.73 clo'luk termal dirence sahip olduğu tespit edilmiştir [19].

Yatak konfor ve kalitesinin sağlık ve performans üzerindeki etkilerinin incelendiği ve yatak özelliklerinin vücut ihtiyaçlarına göre geliştirildiği çalışmalar ışığında, bu çalışmada insanların satın aldıkları yataktan beklentileri ile sağlık ve konfor problemleri bir grup tüketiciye uygulanan anket ile incelenmiştir. Çalışma sonuçlarının, kaliteli uyku gereksinimleri, yatak kumaşına kazandırılan fonksiyonel özelliklerin ve yatak mikroklimasında sağlanan termal konforun tüketiciler için önemi konularında üretici ve araştırmacılara katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Katılımcı özellikleri

Süleyman Demirel Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümünde yürütülmekte olan bir yüksek lisans tezi kapsamında yapılan bu anket çalışmasının amacı, kişilerin yatak tercihinde önem verdikleri parametrelerin ve yatakla ilgili yaşadıkları problemlerin belirlenmesidir. Farklı özelliklere ve mesleklere sahip 320 kişilik bir grup üzerinde gerçekleştirilen anket çalışmasının katılımcılarının kişisel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Tabloda da görüldüğü gibi katılımcı grubu büyük oranda lisans eğitimine sahip genç ve orta yaşlı tüketicilerden oluşmaktadır. Yatak konfor ve gereksinimleri konusunda bilinç sahibi ve belirli bir gelir düzeyinin üzerindeki katılımcılarda kadın-erkek dengesinin de sağlanmasına özen gösterilmiştir.

**Tablo 1.** Katılımcıların kişisel bilgileri

Yaş Aralığı	%	Cinsiyet	%	Öğrenim Durumu	%
18-30	53	Kadın	52	İlköğretim	2
31-45	28	Erkek	48	Lise	15
46-60	17			Önlisans	18
60 ve üzeri	2			Lisans	53
				Yüksek lisans	12

## 2.2. Anket soruları

Anketteki ilk sorular katılımcılara ait kişisel bilgilerle ilgili olup, katılımcıların satın alma davranışları, kaliteli bir uyku için önemli parametreler, yatakta hissedilen ağrı bölgeleri, reklamların satın alma davranışları üzerindeki etkileri, satın alınan üründen memnuniyet dereceleri ve kullanılan yatak değişim süresi gibi sorulara cevap aranmıştır. Değerlendirme için 5-noktalı subjektif değerlendirme skalası kullanılmış ve değerlendirmeler '1' 'hiç önemli değil' ile '5' "olmazsa olmaz" arasında değişmektedir.

- İlk 6 soru katılımcıların kişisel bilgilerini elde etmeye yöneliktir.
- Yedinci soru, kaliteli bir uyku için önemli parametreleri belirlemeye yöneliktir.
- Sekizinci soru, varsa ağrı bölgelerinin belirlenmesine yöneliktir.
- Dokuzuncu soru, ev akarlarına karşı yaşanan sorunlara yöneliktir.
- Onuncu ve onbirinci sorularda, uyku sırasında yaşanan terlemenin uyku kalitesini etkileme durumu değerlendirilmiştir.
- Onikinci soruda, yatak seçiminde etkili özellikleri değerlendirmek için 5-noktalı subjektif değerlendirme skalası kullanılmıştır.
- On üçüncü ve on dördüncü sorularda, bebek yatakları tercih edilirken onikinci soruda verilen parametrelerden farklı bir özellik varsa eklemeler yapılması istenmiştir.
- On beşinci, on altıncı ve on yedinci sorular, yatakla ilgili reklamlarda bahsedilen fonksiyonel özelliklerin satın alma davranışı üzerindeki etkileri ve satın alınan üründen memnuniyet derecesi ile ilgilidir.
- Onsekizinci soru, katılımcıların yatak değişim süreleri hakkındadır.

Katılımcılar, anketin farklı bölümlerinde yer alan açık uçlu sorulara kişisel görüşlerini ekleyebilmişlerdir.

## 2.3 İstatistiksel yöntem

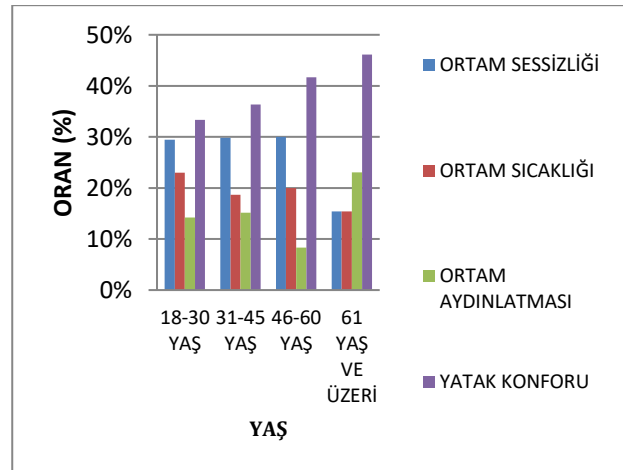
Ankette verilerin yorumlanmasında kullanılan faktör analizi yöntemi, nitelikler arasındaki ilişkileri belirleyerek farklı gruplar halinde özetleme için

kullanışlı bir araçtır. Anket sonunda katılımcıların yatak tercihinde etkili olan özellikler faktör analizi metodu ile aralarındaki ilişkilere göre faktör alt gruplarına ayrılmıştır. Bu metod ile elde edilen bileşen matrisine uygulanan döndürme (rotation) işlemi, faktörlerin pozisyonlarına göre, yani faktör ağırlıklarının yüksek (1 veya -1'e yakın) veya düşük (0'a yakın) olmasına göre grupların tekrar düzenlenmesini sağlamaktadır. Böylece bileşenlerin faktör alt gruplarına ayrılması daha anlaşılır bir hale gelmektedir [20].

## 3. Bulgular

Tüketici davranışlarının incelenmesi, özellikle pazar fırsatlarının değerlendirilmesi açısından önemli avantajlar sağlamaktadır. Tüketici istek ve ihtiyaçlarının doğru bir şekilde ortaya konması, hedef kitlenin belirlenmesi ve bu hedef kitleye yönelik olarak gerçekleştirilecek pazarlama faaliyetlerinin başarısında büyük rol oynamaktadır [21].

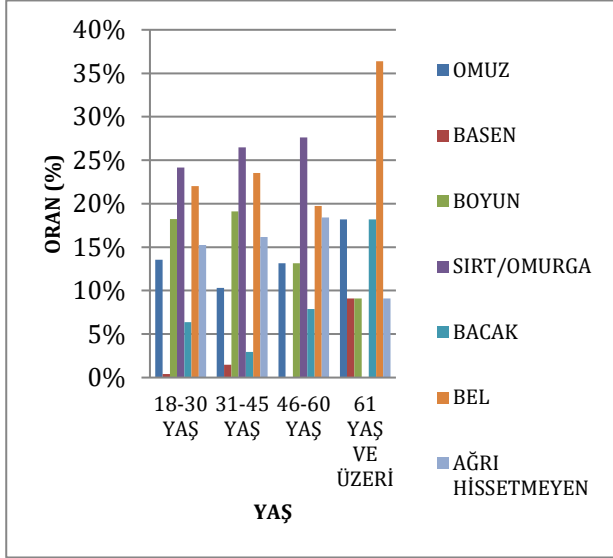
Kaliteli uyku için önem verilen parametrelerin incelendiği bölümde, önemli parametrelerin katılımcıların yaşlarına göre değişimleri Şekil 1'de görülmektedir. Şekil 1'deki yaş grupları incelendiğinde, tüm yaşlar için en önemli parametrenin 'yatak konforu' olduğu, bunu 'ortam sessizliği' ve 'ortam sıcaklığı' parametrelerinin takip ettiği ve 'ortam aydınlatması'nın en az önem verilen faktör olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak yatak konforunun yaş geçtikçe daha önemli hale geldiği de elde edilen bulgular arasındadır. Yatak seçiminde önem verilen parametreler katılımcıların boylarına ve ağırlıklarına göre incelendiğinde ise net bir eğilim elde edilememiştir.



**Şekil 1.** Kaliteli uyku için önem verilen parametrelerin yaşa göre değişimi

Katılımcıların vücutlarında özellikle yatarken hissettikleri kronik ağrıların yaşa göre değişimi Şekil 2'de verilmiştir. Ankete en çok katılımın sağlandığı 18-30 yaş grubu sırasıyla, % 24 oranla sırt/omurga, % 22 oranla bel, % 18 oranla boyun, % 14 oranla omuz, % 15 oranla ağrı hissetmeyenler, % 6 oranla

bacak ağrısı olan katılımcılardan oluşmuştur. Genel olarak tüm yaş grupları için sırt/omurga ve bel ağrılarının belirgin olduğu, sırt omurga ağrılarının yaşla birlikte arttığı tespit edilmiştir. Basen ağrısının 320 kişiden sadece 4 kişide bulunduğu, boyun ağrısının yaş ile azalış, bacak ağrısının ise artış gösterdiği tespit edilmiştir.

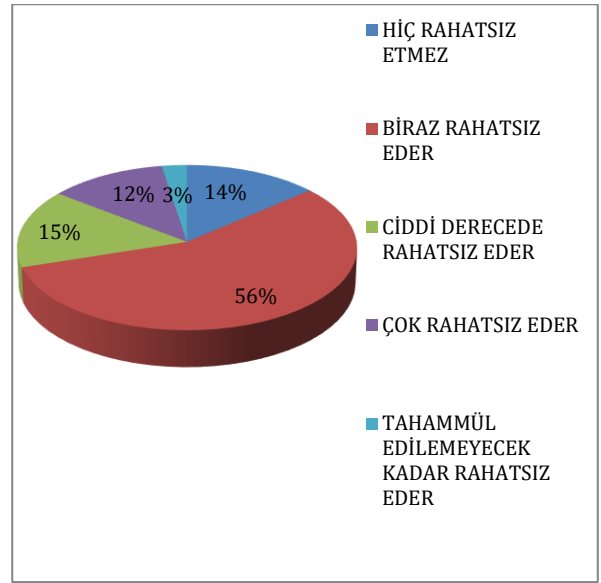


Şekil 2. Hissedilen ağrı bölgelerinin yaşa göre değişimi

Ev akarları, her türlü kumaş türünde yaşayabilen, özellikle nemli ve sıcak ortamlarda hızla çoğalan, insanların deri döküntüleri ile beslenen, insanlarda alerjiye neden olan mikroskobik canlılardır. Özellikle, yatak, yastık, yorgan, halı, kalın kumaşlı perde ve mobilya gibi üzerinde çok kolay toz tutabilen ev eşyalarında yüksek oranda bulunur [22]. Ev akarlarına karşı alerji durumu ile ilgili soruda, katılımcıların % 15'i alerjilerinin olduğunu belirtmişlerdir.

Vücuttan uzaklaştırılmaması durumunda vücut termal konforunu büyük oranda düşüren terleme, giysi sisteminde olduğu gibi yatak iklimini oluşturan tekstil yapıları açısından da oldukça önemlidir. Anket sonuçlarına göre, uyku sırasında herhangi bir sebepten dolayı terleme yaşayan katılımcıların oranı %51 olarak tespit edilmiştir. Şekil 3'te uyku sırasında terleme yaşayan katılımcıların bu durumdan rahatsızlık dereceleri görülmektedir. Görüldüğü gibi, kişilerin yaklaşık %56'sı terli durumdan az miktarda rahatsız olduklarını, % 30'u ise terden 'ciddi derecede' ile 'tahammül edilemeyecek kadar' arasında değişen oranlarda yüksek rahatsızlık duyduklarını belirtmişlerdir.

Subjektif olarak değerlendirilen yatak seçiminde etkili 20 özelliğin ortalama puanları ve standart sapmaları Tablo 2'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında, yatak tercihinde en etkili özelliğin 3.90 puanla ortopedik/mekanik destekleme, en az önem verilen özelliğin ise 2.82 puanla yay



Şekil 3. Uyku sırasında yaşanan terlemenin yaşattığı rahatsızlık dereceleri

özellikleri olduğu tespit edilmiştir. Katılımcıların yatakta en önem verdikleri diğer özellikler tasarım, kir itici ve kolay temizlenebilir olması, kumaşın yeterli geçirgenlik özellikleriyle terletmemesi, standartlara uygunluk sertifikasının olması, kumaşın ve dolgu malzemesinin hammaddeleri olarak tespit edilmiştir. Giysi tercihlerinde olduğu gibi [23] yatak seçiminde de estetik özellikler önemini korumakta, kullanım kolaylığıyla ilgili fonksiyonellik, hammadde ve buna bağlı olarak termal konfor performansını da kullanıcıların dikkat ettiği en önemli parametreler arasında yer almaktadır. Tablo 2'de görülen ortak yük değeri, her bir faktörün 0 ile 1 arasında değişen ortak varyansını göstermektedir. Yüksek ortak yük değeri, o faktörün varyansın daha fazlasını açıklayabildiğini göstermektedir [20]. Tablo 2'de görülen ortak yük değerlerinin en az 0.30 olması gerekmektedir. Aksi takdirde faktör analizinden çıkarılıp tekrar işlem yapılması gerekmektedir. Tablo 2'de görüldüğü gibi özelliklerin tümünün yük değerleri 0.30 değerinin üzerinde çıkmış, değerlendirmeden çıkarılan bir parametre olmamıştır. Ortak yük değerlerine bakıldığında, yatak kumaşında kullanılan hammadde % 78.9'luk varyans açıklama yüzdesiyle, aldığı ortalama skorla da orantılı olarak yatak seçimini etkileyen en önemli parametre olmuştur. Yine hammadde grubunda yer alan yatak dolgu malzemesi ve yay özelliği ise sırasıyla % 75.9 ve % 71.5 varyans açıklama yüzdesiyle önemli parametreler arasında yer almıştır. Bu özellikler dışında yatak yüksekliği, üst yüzey kumaşının antialerjik, antibakteriyel özellikte olması ile yatağın tasarımı, fiyatı ve markası da yatak tercihlerinde ön planda olan parametrelerdir. Buradan, yatak tercihinde tekstil bileşenlerinin yanı sıra yay, viskoelastik dolgu malzemesi gibi diğer malzemeler ile tüm ürünlerde olduğu gibi tasarım, marka ve fiyatın etkili olduğu sonucuna varılabilir.

**Tablo 2.** Yatak özellikleri

Özellikler	Ortalama	Standart Sapma	Ortak Yük Değeri
Dayanıklılık, sağlamlık	3.57	0.88	.520
Ortopedik/mekanik destekleme özellikleri	3.90	0.94	.580
Antibakteriyel özellikli olma	3.54	0.95	.645
Hava/su buharı geçirgenliği ile terletmeyen bir kumaş	3.71	0.94	.578
Antialerjik özellikli olma	3.47	1.01	.677
Antistatik özellikli olma	3.24	1.00	.629
Kir itici ve kolay temizlenebilir özellikli olma	3.75	0.94	.587
Kumaş yüzeyinde boncuklanma oluşmaması	3.45	1.00	.584
Standartlara uygunluk sertifikasının olması	3.64	1.02	.538
Çevre dostu ve geri dönüştürülebilir olması	3.40	1.06	.575
Sıcaklık/serinlik hissi oluşturmaması	3.41	0.96	.584
Bitkisel özlerin yatak kumaşına uygulanması	3.10	1.10	.610
Güç tutuşur özellikte olması	3.31	1.10	.582
Dolgu maddesinin doğal ya da sentetik olması	3.61	1.00	.759
Yatak kumaşında kullanılan hammadde	3.71	1.02	.789
Yatak yüksekliği	3.19	1.04	.660
Yay özelliği	2.82	1.09	.715
Tasarım	3.75	0.96	.676
Fiyat	3.62	0.98	.610
Marka	3.01	1.16	.618

Belirlenen 20 yatak özelliği için elde edilen subjektif skala değerlerine faktör analizi uygulandığında, özellikleri benzer skor değerlerine göre aynı gruplara koyan döndürülmüş bileşen matrisi Tablo 3'te görülmektedir. Analiz sırasında farklı faktör grup sayıları da denenmiş, fakat özelliklerin dört grup

altında toplanmasının toplam % 62.59 varyans açıklama yüzdesiyle uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Tablo 3'te görüldüğü gibi, antialerjik, antibakteriyel, antistatik, kir itici/kolay temizlenebilir özellikleri ile sıcaklık/serinlik hissi oluşturma, bitkisel özlerin yatak kumaşına uygulanması ile kazandırılan fonksiyonellikler gibi hammadde veya bitim işlemleri ile ilgili özellikler, kumaş yüzeyinde oluşan boncuklanma, hava/su buharı geçirgenliği, çevre dostu ve geri dönüştürülebilir malzeme kullanılması gibi yapısal özellikler ve standartlara uygunluk sertifikasının bulunması % 25.30' luk varyans açıklama yüzdesi ile aynı grupta yer almışlardır. Yatak kumaşında ve dolgu malzemesi olarak kullanılan hammadde ve güç tutuşurluk özelliği ise % 13.71'lik varyans açıklama yüzdesiyle ikinci faktör grubunu oluşturmuştur. Yay özelliği, marka ve yatak yüksekliği gibi tekstil dışı bileşenlerle ilgili özellikler % 11.88'lik varyans açıklama yüzdesiyle üçüncü faktör grubunu oluşturmuştur. Dördüncü ve en az öneme sahip olarak seçilen faktör grubu özellikleri ise (% 11.70 varyans açıklama yüzdesiyle), fiyat, tasarım, dayanıklılık/sağlamlık, ortopedik/mekanik destekleme özelliklerini içermiştir. Sonuçlara göre, yatağın tekstil bileşenlerinin hammaddeleri ile uygulanan bitim işlemleri ve kumaş yapısıyla sağlanan sağlık, konfor, kullanım ve çevresel etki performansını iyileştirme uygulamalarının yatak tercihinde ön planda olduğu tespit edilmiştir. Marka, fiyat, tasarım ve bileşenleri ile sağlamlık ve ortopedik/mekanik desteklerin ise kriterler arasında daha az öncelikli olduğu tespit edilmiştir. Literatürde, özellikle medikal yataklarda basınç dağılımının iyileştirilerek basınç yaralarını azaltma konusundaki çok sayıda çalışma ve katılımcıların büyük çoğunluğunun yaşadığı bel ve omurga/sırt sorunları düşünüldüğünde, ortopedik/mekanik destekleme özelliğinin öncelikli parametreler arasında yer almaması beklenmeyen bir sonuçtur.

Anketin bir diğer bölümünde, çocuğu olan katılımcıların dikkat ettikleri diğer parametreler sorulmuştur. Çoğunluk, sıralanan özellikleri yeterli bulmuş, ek olarak yine bir önceki bölümde de önem verilen hammadde başlığıyla ilgili, organik hammaddelerin kullanımı konusu belirtilmiştir.

Katılımcıların tüm ürünler için satın alma davranışlarını etkileyen reklamların yatak seçimi üzerindeki etkileriyle ilgili soruya, katılımcıların % 67'si yatakla ilgili reklamlarda iddia edilen fonksiyonel özelliklerin satın alma davranışlarını etkilediğini belirtmişlerdir. Katılımcıların cinsiyetlerine göre gruplandırma yapıldığında ise, kadınların reklamlardan etkilenme oranını % 76 iken, erkeklerin oranı % 59 olmuştur.

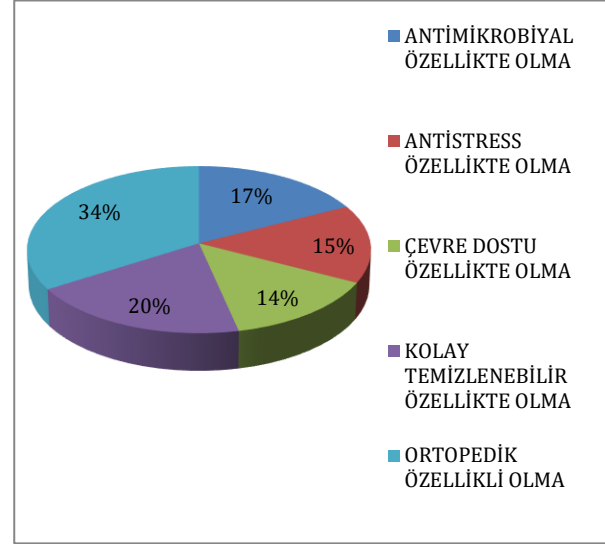
Reklamlardan etkilendiğini belirten gruba reklamda belirtilen hangi özelliğin etkili olduğu sorulduğunda, en çok % 34 oranla ortopedik özelliklerin etkili



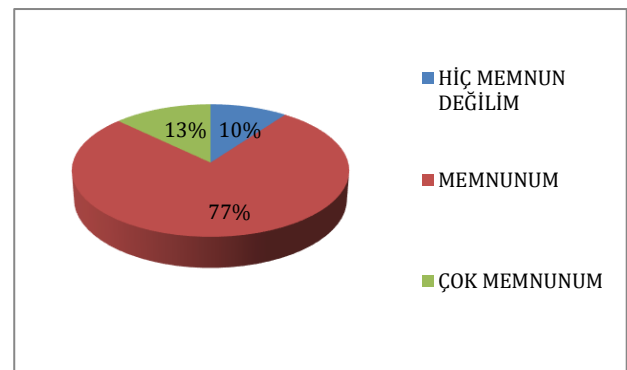
**Tablo 3.** Yatak seçiminde özelliklerin dönüştürülmüş bileşen matrisi

Özellikler	Grup1	Grup2	Grup3	Grup4
Antialerjik özellikli olma	0.749	-	-	-
Antibakteriyel özellikli olma	0.748	-	-	-
Antistatik özellikli olma	0.709	-	-	-
Kumaş yüzeyinde boncuklanma oluşmaması	0.694	-	-	-
Kir itici ve kolay temizlenebilir özellikli olma	0.682	-	-	-
Çevre dostu ve geri dönüştürülebilir olması	0.662	-	-	-
Sıcaklık/serinlik hissi oluşturmaması	0.589	-	-	-
Hava/su buharı geçirgenliği ile terletmeyen bir kumaş	0.576	-	-	-
Bitkisel özlerin yatak kumaşına uygulanması	0.565	-	-	-
Standartlara uygunluk sertifikasının olması	0.518	-	-	-
Yatak kumaşında kullanılan hammadde	-	0.826	-	-
Dolgu maddesinin doğal ya da sentetik olması	-	0.786	-	-
Güç tutuşur özellikte olması	-	0.474	-	-
Yay özelliği	-	-	0.786	-
Marka	-	-	0.694	-
Yatak yüksekliği	-	-	0.686	-
Fiyat	-	-	-	0.701
Tasarım	-	-	-	0.620
Dayanıklılık, sağlamlık	-	-	-	0.598
Ortopedik/mekanik destekleme özellikleri	-	-	-	0.536
<b>Açıklanan varsans (%)</b>	<b>25.30</b>	<b>13.71</b>	<b>11.88</b>	<b>11.70</b>

olduğu, bunu kolay temizlenebilir/kir iticilik antibakteriyellik, antistress özelliği ve çevresel etkilerinin takip ettiği tespit edilmiştir (Şekil 4). Yataklarla ilgili yapılan çok sayıda fonksiyonelliği içeren reklamların etkili olduğu, bunlar içerisinde ise yatağın ortopedik olarak omurgayı desteklemesinin diğer sağlık, kullanım kolaylığı ve çevresel özelliklerle birlikte ön planda olduğu tespit edilmiştir.

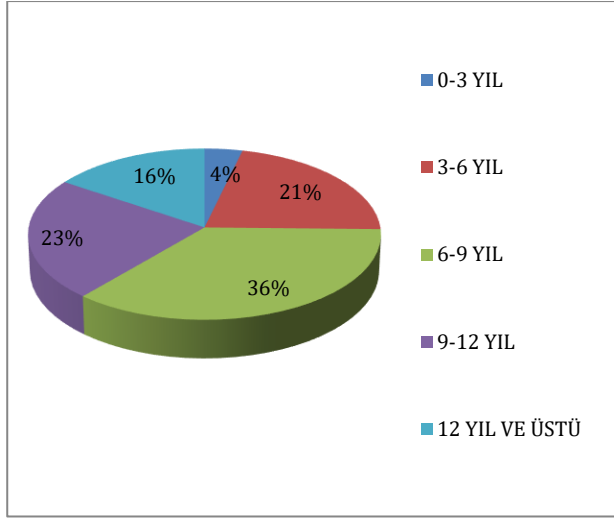
**Şekil 4.** Yatak reklamlarından etkilenecek tercih edilen özellikler

Ayrıca kişilere, reklamlardan etkilenecek satın aldıkları ürünün günlük yaşamdaki memnuniyet dereceleri sorulduğunda ise, %13 oranda çok memnun oldukları, % 77 oranında memnun oldukları, % 10 oranında memnun olmadıkları tespit edilmiştir (Şekil 5). Genel olarak yataklar için reklamlarda belirtilen özelliklerin tüketicileri memnun edecek derecede ürünlerde mevcut olduğu sonucuna varılabilir.

**Şekil 5.** Reklamlardan etkilenecek tercih edilen yatakların kullanım sırasındaki memnuniyet dereceleri

Katılımcıların yatak değişim sürelerinin sorulduğu soruya, % 36'lık en yüksek oranla 6-9 yıl aralığında yatakların değiştirildiği belirtilmiştir (Şekil 6). Bu durum daha önce markalarla ilgili yapılan bir araştırma sonucuyla da uyumludur [10]. % 39 oranındaki bir katılımcı grubunun ise yatağını 9 yıl ve daha fazla sürelerde kullandığı sonucuna dayanılarak

kişilerin satın aldıkları yatakları uzun yıllar kullanma eğiliminde oldukları belirtilebilir.



Şekil 6. Kişilerin tercih ettikleri yatak değişim süreleri

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bir yüksek lisans tezinin ilk aşaması olarak gerçekleştirilen anket çalışması; uyku konforuna etki eden faktörleri, tüketicilerin yatak tercihinde önem verdikleri parametreleri, satın alma davranışına reklamların etkisini ve tercih edilen yataklarda yaşanan problemleri belirlemek amacıyla yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, yatak üst katman hammaddeleri (kumaş ve dolgu), uygulanan fonksiyonel bitim işlemleri, termal konfor ve çevresel özellikler yatak seçiminde ön plana çıkmıştır. Uyku kalitesini etkileyen en önemli parametre yatak konforu olarak tespit edilirken katılımcıların en fazla sırt/omurga ve bel bölgelerindeki ağrılardan şikayetçi oldukları tespit edilmiştir. Literatürde daha çok vücut basınç dağılımı ile ilgili yapılmış anketler mevcut iken termal konfor bileşenlerinin de yatak konforunda etkili olduğu, buna bağlı olarak katılımcıların büyük miktarının yatakta oluşan terden olumsuz yönde etkilendikleri tespit edilmiştir. Anket çalışmasıyla ilgili bir diğer bulgu ise, katılımcıların ortopedik özellikler ile antimikrobiyellik ve kolay temizlenme özellikleri konusunda reklamlardan etkilenmeleridir. Yatak değiştirme süreleri ise büyük bir katılımcı grubu tarafından 6-9 yıl ve daha fazla olarak belirtilmiştir. Bu sonuçlar sadece ankette yer alan katılımcı grubu için geçerlidir.

#### Kaynakça

- [1] Terliksiz, S. 2012. Sandviç kumaşların termal konfor özellikleri. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 141s, İstanbul.
- [2] Lafçı, D. 2009. Müziğin kanser hastalarının uyku kalitesi üzerine etkisi. Çukurova Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 37s, Adana.

- [3] Low, F. Z., Chua, M. C. H., Lim, P. Y., Yeow, C. H. 2017. Effects of Mattress Material on Body Pressure Profiles in Different Sleeping Postures. *Journal of Chiropractic Medicine*, 16(1), 1-9.
- [4] Balcı, K. 2017. Başkent Üniversitesi Ankara Hastanesi'nde çalışan yetişkin bireylerin beslenme durumları ile uyku kalitesi arasındaki ilişkinin değerlendirilmesi. Başkent Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 10s, Ankara.
- [5] Amrit, U. R. 2007. Bedding Textiles and Their Influence on Thermal Comfort and Sleep. *AUTEX Research Journal*, 8(4), 252-254.
- [6] He, M., Lian, Z., Chen, P. 2017. Effect of Quilt Materials on Sleep Quality and Thermal Comfort for Young People in East China. *Procedia Engineering*, 205, 43-49.
- [7] Pan, D. M., Liang, X. I. A., Chan, M. Y. 2012. Experimental Study of Thermal Environment in a Room with Mixing Ventilation. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Civil, Environmental, Structural, Construction and Architectural Engineering*, 6(5), 337-341.
- [8] Jacobson, B. H., Boolani, A., Dunklee, G., Shepardson, A., Acharya, H. 2010. Effect of Prescribed Sleep Surfaces on Back Pain and Sleep Quality in Patients Diagnosed with Low Back and Shoulder Pain. *Applied Ergonomics*, 42(1), 91-97.
- [9] Derman, K. L., Derman, E. W., Noakes, T. D. 1995. A Lumbar Body Support (KBS 2000) Alters Lumbar Muscle Recruitment Patterns in Patients with Acute-upon-Chronic Lower Back Pain. *South African Medical Journal*, 85(4).
- [10] Durak, M. 2013. <http://brandtalks.org/2013/09/yatak-sektorunu-masaya-yatiralim-mi/> (Erişim tarihi: 11.02.2018)
- [11] [www.istikbal.com.tr](http://www.istikbal.com.tr) (Erişim tarihi: 20.02.2018)
- [12] [www.boyteks.com.tr](http://www.boyteks.com.tr) (Erişim tarihi: 20.02.2018)
- [13] Tan, S. H., Shen, T. Y., Wu, F. G. 2015. Design of an Innovative Mattress to Improve Sleep Thermal Comfort Based on Sleep Positions. *Procedia Manufacturing*, 3, 5838-5844.
- [14] Du, Z., Wu, Y., Li, M., He, L. 2015. Analysis of Structure of Warp-Knitted Spacer Fabric on Pressure Indices. *Fibers and Polymers*, 16(11), 2491-2496.
- [15] Xu-Hong, M., Ming-Qiao, G. 2008. The Compression Behaviour of Warp Knitted Spacer Fabric. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 16(1), 90.
- [16] Worsley, P. R., Bader, D. L. 2018. A Modified Evaluation of Spacer Fabric and Airflow

- Technologies for Controlling the Microclimate at the Loaded Support Interface. *Textile Research Journal*, 0040517518786279.
- [17] Naddeo, A., Cappetti, N., Califano, R., Vallone, M. 2015. The Role of Expectation in Comfort Perception: the Mattresses' Evaluation Experience. *Procedia Manufacturing*, 3, 4784-4791.
- [18] Vasile, S., Malengier, B., De Raeve, A., Deruyck, F. 2017. Influence of Selected Production Parameters on the Hand of Mattress Knitted Fabrics Assessed by the Fabric Touch Tester. *Textile Research Journal*, 0040517517736471.
- [19] Song, C., Liu, Y., Zhou, X., Liu, J. 2015. Investigation of Human Thermal Comfort in Sleeping Environments Based on the Effects of Bed Climate. *Procedia Engineering*, 121, 1126-1132.
- [20] Karaman, C., Kaplan, S. 2017. Çorap Konfor ve Performans Özellikleriyle İlgili Tüketici Beklentileri. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 23(7).
- [21] Çakır, M., Çakır, F., Gülşah, U. S. T. A. 2010. Üniversite Öğrencilerinin Tüketim Tercihlerini Etkileyen Faktörlerin Belirlenmesi. *Organizasyon ve Yönetim Bilimleri Dergisi*, 2(2).
- [22] <http://www.aid.org.tr/hastaliklar/alerjenlerden-korunma-onlemleri/akarlar/> (Erişim tarihi: 25.12.2018).
- [23] Kaplan, S., Okur, A. 2008. The Meaning and Importance of Clothing Comfort: A Case Study for Turkey. *Journal of Sensory Studies*, 23(5), 688-706.

## Twisting Angle Analysis of Laminated Composite Plates Using Numerical and Statistical Methods

Savas EVRAN\*<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Canakkale Onsekiz Mart University, Department of Machine and Metal Technologies, Vocational School of Canakkale Technical Sciences, 17020, Canakkale

(Alınış / Received: 21.01.2019, Kabul / Accepted: 31.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Keywords

Laminated composite,  
Angle of twist,  
ANSYS,  
Plates

**Abstract:** This study deals with the investigation of the effects of fiber orientation angles on the analysis of angle of twist of laminated composite plates under cantilever boundary conditions with left edge clamped and remaining edges free (C-F-F-F). Numerical twisting angle analyses were conducted based on Taguchi's L8 orthogonal array. The plates were designed using 8 plies and each two plies was determined to be a control factor. The fiber orientation angles in each control factor were assumed to vary from 100 to 800 through the axial direction. Analysis of signal-to-noise (S/N) ratio was performed to see the effects of fiber angles and to determine the optimum levels for minimum twisting angle. Analysis of Variance (ANOVA) was applied to analyze the significant control factors and percent contributions on the twisting angle results. Regression analysis was employed mathematically in order to see the effects of the fiber angles on the response. According to ANOVA result, the most effective control factors were found to be D with 87.51 %, C with 10.26 %, A with 1.22 %, and B with 0.04 % respectively.

## Sayısal ve İstatiksel Metotlar Kullanılarak Tabakalı Kompozit Plakaların Burulma Açısı Analizi

### Anahtar Kelimeler

Tabakalı kompozit,  
Burulma açısı,  
ANSYS,  
Plakalar

**Özet:** Bu çalışma sol kenarı tutulu ve kalan kenarları serbest (C-F-F-F) ankastre sınır şartlı tabakalı kompozit plakaların burulma açısı analizi üzerinde fiber oryantasyon açılarının etkilerinin incelenmesi ile alakalıdır. Sayısal burulma açısı analizleri Taguchi L8 ortogonal diziyeye bağlı gerçekleştirilmiştir. Tabakalar 8 tabaka kullanılarak tasarlanmıştır ve her iki tabaka kontrol faktörü olarak değerlendirilmiştir. Her kontrol faktöründeki fiber oryantasyon açısı eksenel yönde 100'den 800 değiştiği varsayılmıştır. Minimum burulma açısı için optimum seviyeleri karar vermek ve fiber açılarının etkisini görebilmek için sinyal gürültü oran analizi gerçekleştirilmiştir. Varyans analizi (ANOVA) burulma açısı sonuçları üzerinde önemli kontrol faktörleri ve katkı oranları analiz etmek için uygulandı. Matematiksel olarak yanıtlar üzerinde fiber açılarının etkilerini görebilmek için regresyon analizi uygulanmıştır. ANOVA sonucuna göre en efektif kontrol faktörleri sırasıyla %87.51 ile D, % 10.26 ile C, % 1.22 ile A ve % 0.04 ile B olarak bulunmuştur.

### 1. Introduction

Composite materials are generally used in different applications of mechanical engineering due to their excellent properties. Thus laminated composite plates can be made from composite materials. Recently years, there are many studies such as vibration [1] and buckling [2] analyses of twisted plates using the laminated composite plates. The studies consisting the torsional analysis are limited. Taşdelen et al. [3] investigated the torsional behavior

and numerical analysis of the shafts made of hybrid laminated composite and they used ANSYS finite element software. Badie et al. [4] presented an evaluation consisting automotive drive shaft made of hybrid carbon/glass fiber reinforced epoxy composite. Sevkati et al. [5] evaluated the torsional behavior of shafts made of hybrid composite using a combined experimental and numerical methods. Sevkati and Tümer [6] studied the residual torsional properties of shafts made of composite materials under impact loading. In this study, numerical and

statistical twisting angle analysis of laminated composite plates subjected to torsional load under C-F-F-F boundary conditions. Finite element analyses for twisting angle were conducted using Taguchi's L8 orthogonal array.

## 2. Material and Method

The laminated composite plate was made from carbon fiber reinforced polymers (CFRP) and it has 8 laminates [7]. Also, the plates were determined to be rectangular square. The material constants were listed in Table 1.

**Table 1.** The material constants [7]

$E_1$	$E_2=E_3$	$G_{12}=G_{13}$	$G_{23}$	$\nu_{12}=\nu_{13}$	$\nu_{23}$
172.70 (GPa)	7.20 (GPa)	3.76 (GPa)	2.71 (GPa)	0.30 (-)	0.33 (-)

The layer stacking sequences were designed according to Taguchi's L8 orthogonal array. This array has four control factors and two levels for each control factor. In addition, numerical analyses and plies arrangements were conducted for Taguchi method. The number of plies was assumed to be the control factors. The fiber orientation angles were used to be levels of the control factors. The fiber angles were considered to vary from 10 to 80 in degree. The control factors and levels were exhibited in Table 2.

**Table 2.** Control factors and levels

Symbol	Control Factors	Levels in Degree ( $\alpha$ )	
A	1. and 2. Plies	10 <sup>0</sup>	20 <sup>0</sup>
B	3. and 4. Plies	30 <sup>0</sup>	40 <sup>0</sup>
C	5. and 6. Plies	50 <sup>0</sup>	60 <sup>0</sup>
D	7. and 8. Plies	70 <sup>0</sup>	80 <sup>0</sup>

The finite element analysis was assumed to obtain the minimum value of twisting angle of plates. Because of that, the smaller is better quality characteristic was used. The quality characteristic was shown in Equation 1 [8].

$$(S/N)_{SB} = -10 \cdot \log \left( n^{-1} \sum_{i=1}^n (y_i)^2 \right) \quad (1)$$

**Table 3.** Numerical and S/N ratio results

Analysis	Designation	Stacking Sequences				Results	
		A	B	C	D	$\alpha$ in Degree	$\eta$ in dB
1	A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub> D <sub>1</sub>	10	30	50	70	0.393908	8.09209
2	A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	10	30	60	80	0.359359	8.88943
3	A <sub>1</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub> D <sub>2</sub>	10	40	50	80	0.346983	9.19383
4	A <sub>1</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> D <sub>1</sub>	10	40	60	70	0.418947	7.55682
5	A <sub>2</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub> D <sub>2</sub>	20	30	50	80	0.354260	9.01356
6	A <sub>2</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub> D <sub>1</sub>	20	30	60	70	0.421812	7.49763
7	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub> D <sub>1</sub>	20	40	50	70	0.400727	7.94303
8	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	20	40	60	80	0.366922	8.70852
Overall mean ( $\bar{T}_x$ )						0.382865	-

where, n is achieved to be the number of finite element analyses in a trial and  $y_i$  is assumed to be  $i$ th data analyzed. The analysis of signal-to-noise ratio was performed using Minitab 15 statistical software.

## 3. Finite element analysis

Numerical analyses for angle of twist in X direction ( $S_x$ ) were determined by finite element software ANSYS. SHELL281 element type was used and it consists of eight nodes which having six degrees of freedom depending on each node: translations for the x, y, and z axes, and rotations according to the x, y, and z-axes [9]. In the analyses, rectangular square laminated composite plates with 8 laminates were used and a side length and thickness of the plate were assumed to be 178 mm and 1.58 mm respectively [7]. The plates were modelled using cantilever boundary conditions with left edge clamped and remaining edges free (C-F-F-F). Free vertical edge (y axis) of the plate was applied a constant twisting moment with  $M_X = 50$  N/mm. The mesh operation was carried out using mapped mesh with 50x50 mesh size. The twisting moment was determined to be  $M_X$  and it was divided by the node number on the free vertical edge (50/101 in N/mm).

## 4. Results and Discussions

The study deals with the evaluation of the influences of fiber orientation angles on the twisting angle behavior of the cantilever square laminated composite plates in X direction ( $S_x$ ). The finite element analyses obtained using ANSYS were conducted by using the L8 orthogonal array based on the Taguchi method. The numerical ( $\alpha$ ) and S/N ( $\eta$ ) ratio results were tabulated in Table 3.

The finite element analyses performed for angle of twist in radian were exhibited in Figure 1. It is clear from Figure 1 that the minimum affected edge of plates is clamped edge. In addition, affected edges are distributed. That situation is explained by distribution of the fiber orientation angles of plates.

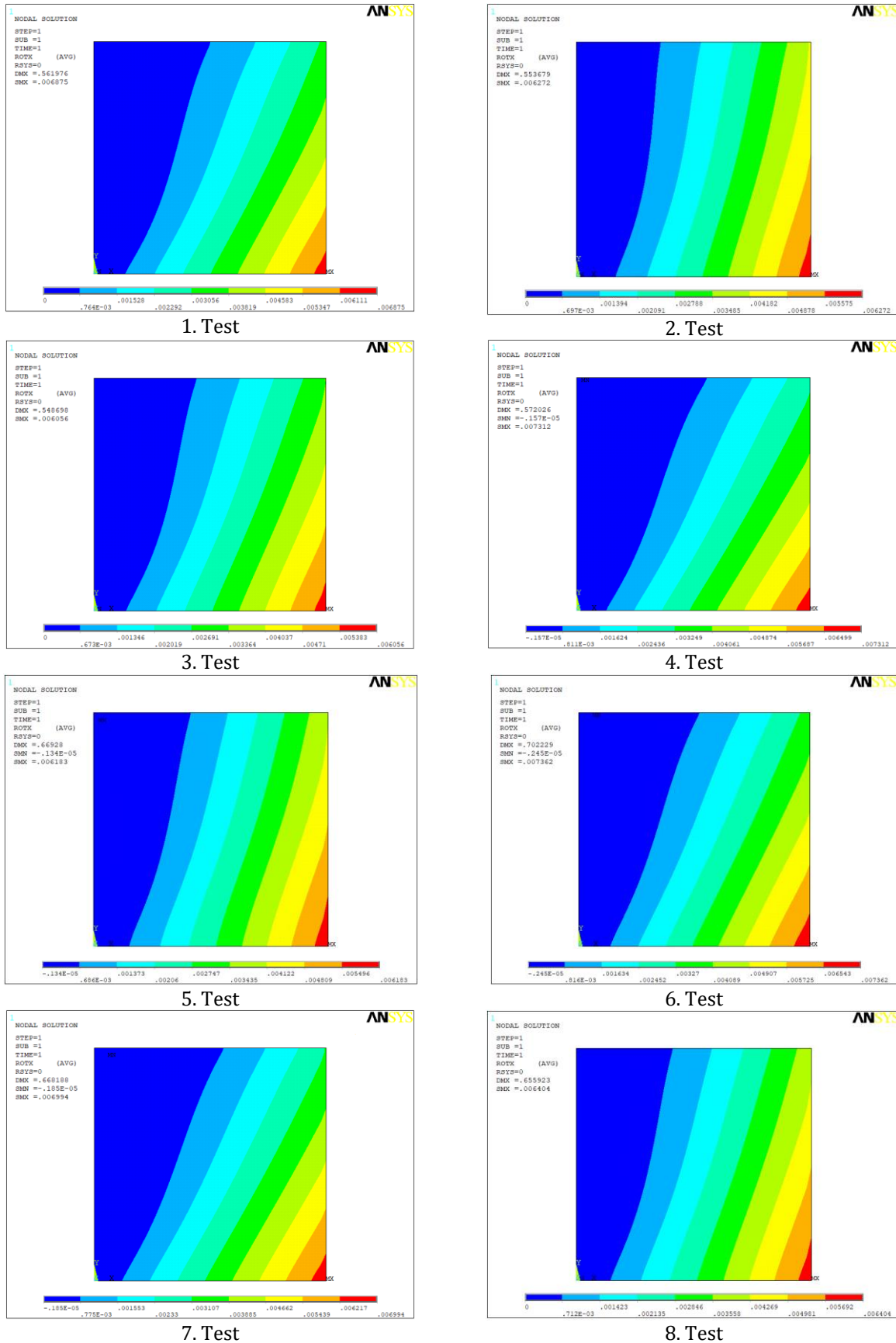


Figure 1. Finite element results based on L8 orthogonal array

#### 4.1 Determination of optimal levels of angles

In order to select the optimal levels of the fiber orientation angles on the angle of twist of laminated

composite plates, average results of twisting angles for each control parameter at level1, and level 2 according to the numerical values and S/N ratio data were calculated using statistical software Minitab 15.



The results obtained for S/N ratios and means were presented in Table 4. According to Table 4, the optimum result for the minimum twisting angle of laminated composite plates was obtained using the first levels of the control factors named as A, B, C and the second levels of the control factor called as D.

#### 4.2 Effect on angle of twist of plates

In order to investigate the effect on angle of twist, the numerical analyses were conducted using L8 orthogonal array. The finite element results were analyzed using Minitab 15 software in order to solve the average results of twisting angles for each level of each control factor based on S/N ratio values. The average S/N ratio results were plotted in Figure 2.

It is seen from Figure 2 that the increase of fiber angles of the first, second, third, fourth, fifth, and sixth plies increases the twisting angle of the plates whereas the increase of the fiber angles of seventh, and eighth plies decreases the twisting angle of the plates. In other words, the control factors called as A, B and C have the opposite effects on the response according to control factor named as D.

#### 4.3 Analysis of Variance for twisting angle

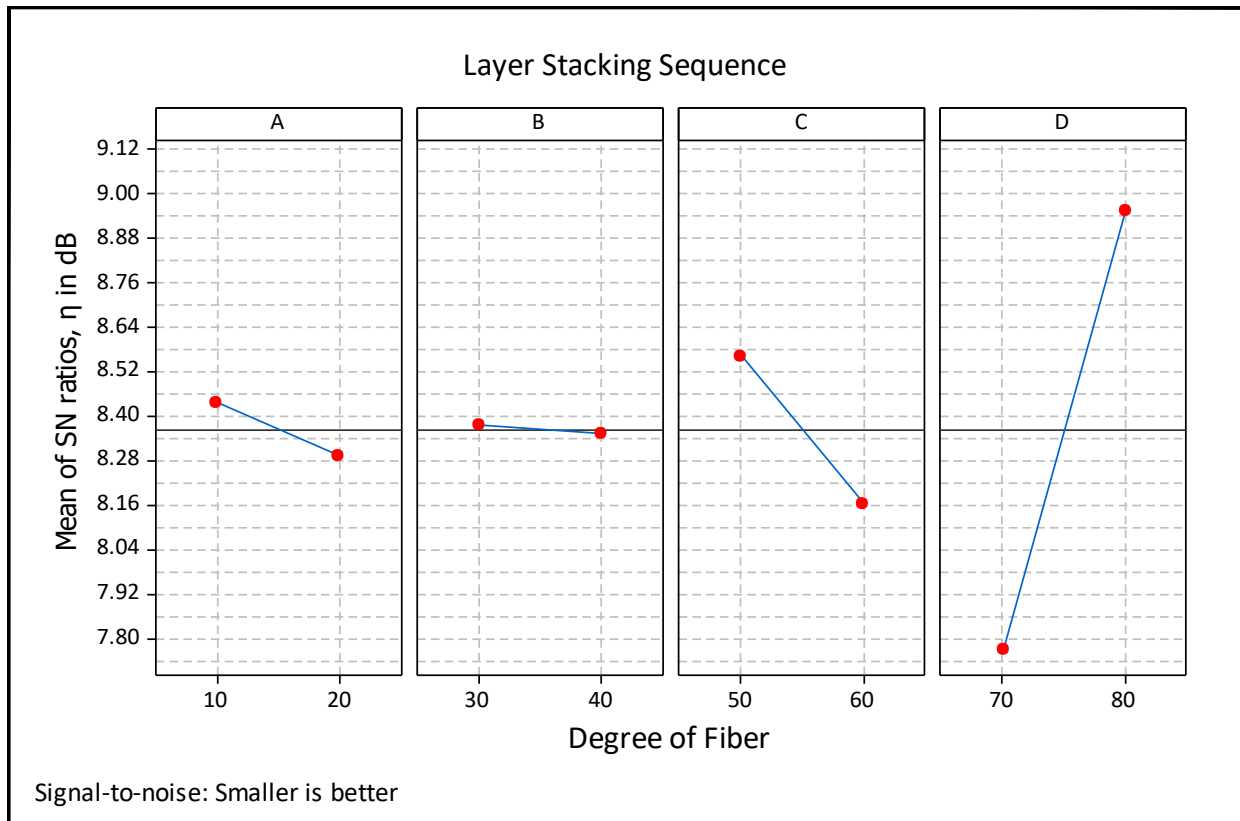
In order to determine the importance levels and percent contributions of the plies towards twisting angle of laminated composite plates, analysis of variance (ANOVA) was used. The analysis was carried out using finite element data for 95 % confidence level. In addition, it is used SS adjusted for tests.

**Table 4.** Response table for S/N ratio and means

Level	Signal to Noise Ratios, $\eta$ (dB)				Means, $\alpha$ (degree)			
	A	B	C	D	A	B	C	D
1	8.433	8.373	8.561	7.772	0.3798	0.3823	0.3740	0.4088
2	8.291	8.351	8.163	8.951	0.3859	0.3834	0.3918	0.3569
Delta	0.142	0.023	0.398	1.179	0.0061	0.0011	0.0178	0.0520
Rank	3	4	2	1	3	4	2	1

**Table 5.** Analysis of variance for twisting angle

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P	% Effect
A	1	0.0000752	0.0000752	0.0000752	3.72	0.149	1.22
B	1	0.0000022	0.0000022	0.0000022	0.11	0.761	0.04
C	1	0.0006330	0.0006330	0.0006330	31.35	0.011	10.26
D	1	0.0054012	0.0054012	0.0054012	267.49	0.000	87.51
Error	3	0.0000606	0.0000606	0.0000202			0.97
Total	7	0.0061722					100



**Figure 2.** Main effects plot of S/N ratios

The ANOVA result for R-Sq = 99.02 %, and R-Sq (adj) = 97.71 % was presented in Table 5. According to ANOVA result, fifth, sixth, seventh, and eighth plies of plates are significant control factors for twisting angle whereas the others plies are non-significant control factors because P value is higher than 0.05 for 95 confidence level. In addition, the most effective control factors are found to be D with 87.51 %, C with 10.26 %, A with 1.22 %, and B with 0.04 % respectively.

**4.4 Estimation of optimum twisting angle**

The optimum twisting angle for the minimum angle was obtained using the optimum levels of the control factors. The predicted twisting angle can be calculated using Equation 2 [8].

$$\mu_{\alpha} = \bar{A}_1 + \bar{B}_1 + \bar{C}_1 + \bar{D}_2 - 3\bar{T}_{\alpha} \quad (2)$$

where,  $\bar{A}_1 = 0.3798$ ,  $\bar{B}_1 = 0.3823$ , and  $\bar{C}_1 = 0.3740$  represents the average data of the finite element results of twisting angle at the first levels and  $\bar{D}_2 = 0.3569$  shows average data at second level for finite element results. These average data were taken from Table 4. In addition,  $\bar{T}_{\alpha} = 0.382865$  is used to be the overall mean of finite element results of twisting angles based on Taguchi L8 orthogonal array and it is taken from Table 3. The optimum results for numerical and predicted data were tabulated in Table 6.

The optimum numerical result for the minimum twisting angle and the layer stacking sequence of the laminated composite plates with the optimum levels were demonstrated in Figure 3.

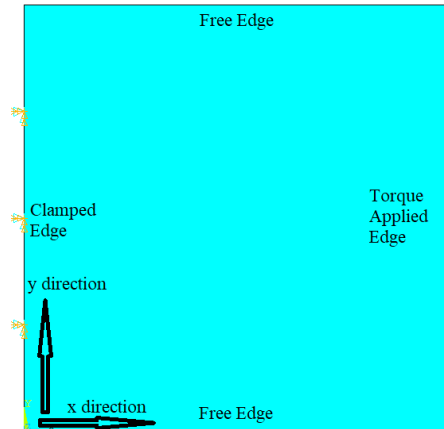
**4.5 Regression Analysis**

Regression analysis was used in order to study the effects of plies on the twisting angle of laminated composite plates mathematically. The regression

equation was carried out using finite element data. The regression equation for R-Sq = 99.0 % and R-Sq (adj) = 97.7 % was demonstrated in Equation 3.

$$\alpha = 0.423 + 0.00613A + 0.00106B + 0.0178C - 0.0520D \quad (3)$$

According to regression equation, A, B, and C control factors provide the positive effects on the twisting angle of laminated composite plates whereas D control factor causes the negative effects. The cantilever square laminated composite plate was plotted in Figure 4.



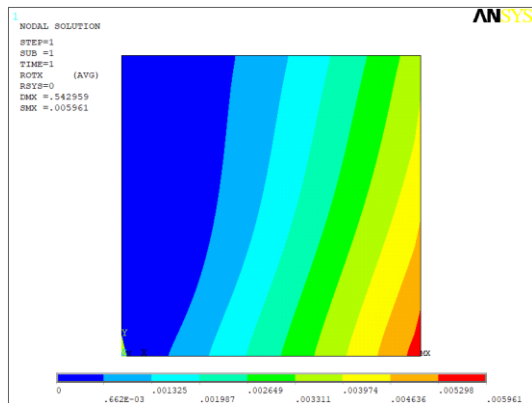
**Figure 3.** Laminated composite plates with C-F-F-F boundary conditions

**5. Conclusions**

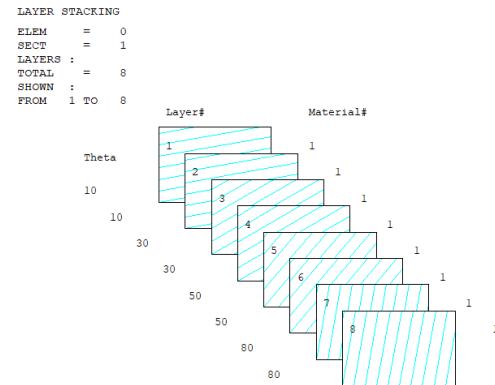
In this study, numerical and statistical twisting angle behaviors of laminated composite plates were analyzed in clamped-free-free-free boundary conditions. Numerical analysis was performed using finite element software ANSYS and the plies arrangements and numerical analyses were conducted L8 orthogonal array based on Taguchi method.

**Table 6.** Comparison of numerical and predicted results

Designation	Numerical Result	Predicted Result	Residual	% Difference
A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub> D <sub>2</sub>	0.341540 <sup>0</sup>	0.344405 <sup>0</sup>	±0.002865 <sup>0</sup>	0.84



a) The optimum result



b) Layer stacking

**Figure 4.** a) The optimum results and b) layer stacking

Analysis of signal-to-noise (S/N) ratio was used to determine the effects of fiber angles and to select the optimum levels for minimum twisting angle. Analysis of variance was carried out in order to study the significance and percent contribution of the plies towards twisting angle of laminated composite plates. In addition, Regression analysis was employed mathematically in order to investigate the effects of plies on the twisting angle of laminated composite plates. Results summarized are given below:

- The increase of fiber angles of the first, second, third, fourth, fifth, and sixth plies increases the twisting angle of the laminated composite plates whereas the increase of the fiber angles of seventh, and eighth plies decreases the twisting angle of the plates.
- The first levels of the first, second, third, fourth, fifth, and sixth plies and the second levels of seventh, eighth plies were determined to be the optimum levels for minimum twisting angle.
- According to ANOVA result, fifth, sixth, seventh, and eighth plies of plates were selected to be the significant control factors for twisting angle whereas the others plies were found to be the non-significant control factors because P value is higher than 0.05 for 95 confidence level.
- The most effective control factors were found to be D with 87.51 %, C with 10.26 %, A with 1.22 %, and B with 0.04 % respectively.
- The optimum results for finite element and predictive were calculated to be 0.341540 in degree and 0.344405 in degree respectively.
- According to regression analysis, first, second, third, fourth, fifth, and sixth plies provide the positive effects on the twisting angle of laminated composite plates whereas the seventh, and eighth plies cause the negative effects.

## References

- [1] Qatu, M.S., Leissa, A.W., 1991. Vibration studies for laminated composite twisted cantilever plates, *International Journal of Mechanical Sciences*, 33(1991), 927-940.
- [2] Sahu, S., Asha, A., Mishra, R., 2005. Stability of laminated composite pretwisted cantilever panels, *Journal of reinforced plastics and composites*, 24(2005), 1327-1334.
- [3] Taşdelen, M.E., Keleştemur, M.H., Şevkat, E., 2016. Torsional behaviour and finite element analysis of the hybrid laminated composite shafts: comparison of VARTM with vacuum bagging manufacturing method, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016(2016), 1-8 Article ID 9490375.
- [4] Badie, M.A., Mahdi, E. Hamouda, A.M.S., 2011. An investigation into hybrid carbon/glass fiber reinforced epoxy composite automotive drive shaft. *Materials & Design*, 32(3), pp.1485-1500.
- [5] Sevkat, E., Tumer, H., Kelestemur, M.H., Dogan, S., 2014. Effect of torsional strain-rate and lay-up sequences on the performance of hybrid composite shafts. *Materials & Design*, 60, pp.310-319..
- [6] Sevkat, E., Tumer, H., 2013. Residual torsional properties of composite shafts subjected to impact loadings, *Materials & Design*, 51(2013), 956-967.
- [7] Yam, L.H., Wei, Z., Cheng, L., Wong, W.O., 2004. Numerical analysis of multi-layer composite plates with internal delamination, *Computers & Structures*, 82(2004), 627-637.
- [8] Ross, P.J., 1996. Taguchi techniques for quality engineering: loss function, orthogonal experiments, parameter and tolerance design. McGraw-Hill International Editions, 2nd Edition, New York, USA, 1996.
- [9] ANSYS, 2010. ANSYS Help Guide, V.13

## Alzheimer Hastalığı ile İlişkilendirilen APH1A Genindeki Zararlı SNP'lerin *In Silico* Yöntemler ile Belirlenmesi

Ebru ÖZKAN OKTAY\*<sup>1</sup>, Tuğba KAMAN<sup>2</sup>, Ömer Faruk KARASAKAL<sup>3</sup>, Korkut ULUCAN<sup>4</sup>,  
Muhsin KONUK<sup>5</sup>, Nevzat TARHAN<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Üsküdar Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Laboratuvar Teknolojisi Programı, 34664, İstanbul, Türkiye

<sup>2</sup>Üsküdar Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi ve Aromatik Bitkiler Programı, 34664, İstanbul, Türkiye

<sup>3</sup>Üsküdar Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Laboratuvar Teknikleri Programı, 34664, İstanbul, Türkiye

<sup>4</sup>Marmara Üniversitesi, Dış Hekimliği Fakültesi, Temel Tıp Bilimleri, Tıbbi Biyoloji ve Genetik Bölümü, 34854, İstanbul, Türkiye

<sup>5</sup>Üsküdar Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, 34662, İstanbul, Türkiye

<sup>6</sup>Üsküdar Üniversitesi, İnsan ve Toplum Bilimleri Fakültesi, Psikoloji Bölümü, İstanbul, 34662, Türkiye

(Alınış / Received: 05.02.2019, Kabul / Accepted: 19.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

**Anahtar Kelimeler**  
APH1A,  
Polimorfizm,  
Alzheimer Hastalığı,  
*In silico*

**Özet:** Alzheimer hastalığı (AH),  $\beta$ -amiloid (A $\beta$ ) senil plakların ve nörofibriler yumakların patolojik birikimi ile karakterize olan ilerleyici bir nörodejeneratif hastalıktır.  $\gamma$ -sekretaz, AH nedeni olan amiloid  $\beta$  peptidi (A $\beta$ ) üretmektedir.  $\gamma$ -sekretaz makromoleküler bir kompleksdir ve APH1A geninin kodladığı protein bu komplekste yer almaktadır. Bu çalışmada, APH1A genindeki yanlış anlamalı (missense) tek nükleotid polimorfizmlerinin (SNP) proteinin yapısı ve stabilizasyonu üzerindeki olası zararlı etkilerinin *in silico* yöntemler kullanılarak belirlenmesi amaçlanmıştır. Zararlı SNP'lerin tahmin edilmesi için PolyPhen-2 ve SIFT yazılım araçları, protein stabilizasyonu değişimlerinin tespit edilmesi için I-Mutant 2.0 yazılımı, yabanıl ve mutant tip proteinlerin üç boyutlu modelleri için Project HOPE yazılım aracı kullanılmıştır. Sonuçlar, APH1A geninde yer alan toplam 3567 SNP'nin 257 tanesinin yanlış anlamalı SNP olduğunu göstermiştir. 257 SNP'nin *in silico* analizlerine göre, rs11548266, rs74126634, rs145324799, rs199961673, rs370361277, rs370719475 ve rs376071112 polimorfizmlerinin zararlı etkilerinin olabileceği belirlenmiştir. Çalışmamızda gerçekleştirdiğimiz *in silico* analizler, Alzheimer hastalığı ile ilgili APH1A geninde yer alan 3567 SNP'nin tamamının genotiplenmesi yerine proteinin yapısı ve stabilizasyonuna zararlı etkisi olabilecek SNP'lerin genotiplenmesine ilişkin veri sağlamaktadır. Dolayısıyla, zararlı olduğu tespit edilen SNP'ler genotiplenme çalışmalarının en önemli basamağı olan SNP seçiminde ve deney tasarımında kullanılabilecektir. Bu nedenle, elde ettiğimiz sonuçların Alzheimer hastalığı ile ilgili gelecekte yapılacak olan hem deneysel hem de *in silico* çalışmalara katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

## Determination of Deleterious SNPs in APH1A Gene Related to Alzheimer's Disease by *In Silico* Methods

**Keywords**  
APH1A,  
Polymorphism,  
Alzheimer's Disease,  
*In silico*

**Abstract:** Alzheimer's disease (AD) is a progressive neurodegenerative disease characterized by pathological accumulation of  $\beta$ -amyloid (A $\beta$ ) senile plaques and neurofibrillary tangles.  $\gamma$ -secretase produces the amyloid  $\beta$  peptide (A $\beta$ ), which causes AD.  $\gamma$ -secretase is a macromolecular complex and the protein encoded by the APH1A gene is located in this complex. In this study, it was aimed to determine the possible deleterious effects of missense single nucleotide polymorphisms (SNPs) in APH1A gene on the protein structure and stabilization via *in silico* methods. PolyPhen-2 and SIFT were used to predict deleterious SNPs, I-Mutant 2.0 software was used to detect protein stabilization changes and Project HOPE software tool was used to make three-dimensional modeling of wild and mutant type proteins. The results showed that 257 SNPs among a total of 3567 SNPs in the APH1A gene were missense SNPs. According to the *in silico* analysis of the 257 SNPs it has been determined that rs11548266, rs74126634, rs145324799, rs199961673, rs370361277, rs370719475 and rs376071112 polymorphisms may have deleterious effects. The results of *in silico* analysis provide data for genotyping of SNPs which have deleterious effects on protein structure and stabilization rather than genotyping of entire 3567 SNPs in the APH1A gene associated with Alzheimer's disease. Therefore, deleterious SNPs may be used in the selection of SNPs and experimental design which are the most important stages of genotyping studies. Thus, we envisaged that the obtained results will contribute to the further studies either experimental or *in silico* on Alzheimer's disease.

## 1. Giriş

Alzheimer hastalığı (AH),  $\beta$ -amiloid (A $\beta$ ) senil plakların ve nörofibriller yumakların patolojik birikimi ile karakterize olan ilerleyici bir nörodejeneratif hastalıktır [1]. Alzheimer hastalığı erken başlangıçlı ailesel ve geç başlangıçlı sporadik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. AH olgularının çoğunluğu çevresel, genetik ve metabolik faktörleri içeren birçok etiopatogenik mekanizmayı kapsayan geç başlangıçlı sporadik tipinde olduğu belirtilmektedir [1-2].

Aspartil proteaz üyesi olan  $\gamma$ -sekretazın enzimsel aktivitesi sonucu AH nedenlerinden olan amiloid  $\beta$  peptidi (A $\beta$ ) oluşur [3].  $\gamma$ -sekretaz, hem normal fizyolojide hem de Alzheimer hastalığının (AH) patolojisindeki kritik rolü olması nedeniyle biyomedikal araştırmaların sınırında yer almaktadır.  $\gamma$ -sekretaz, intramembran proteaz olarak fonksiyonu olan ve yapısında presenilin homodimer (PSEN1 ve PSEN2), nicastrin (NCSTN), anterior pharynx defective-1 (APH1A or APH1B) ve presenilin enhancer-2 (PSENEN)'yi içeren bir makromoleküler kompleksdir [4-6]. Presenilin (PSEN),  $\gamma$ -sekretazın katalitik alt ünitesidir ve pek çok PSEN mutasyonu ailesel Alzheimer hastalığı ile ilişkilendirilmiştir. PSEN'nin PSEN1 ve PSEN2 olmak üzere iki homoloğu, APH1'inde APH1a ve APH1b olmak üzere iki izoformu vardır [3].

APH1A geni (OMIM 607629) Notch reseptörü ve amiloid beta prekürsör protein (APP) gibi integral membran proteinlerini kesen gama sekretaz kompleksinin bir bileşenini kodlar (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/gene/51107>).

APH1A geni 1. kromozomun uzun kolunda yer alır (1q21.2) ve 265 amino asitlik bir proteini kodlar. APH1, yedi transmembran domaini ile ~30 kDa'luk bir integral membran proteindir. APH1,  $\gamma$ -sekretaz kompleksinin stabilitesi, aktivitesi ve seçiciliğinde rol oynamaktadır [6-8].

$\gamma$ -sekretaz 90'dan fazla farklı substratı keser bunların içinde APP ve Notch sırası ile AH ve kanserdeki rolleri nedeniyle en çok çalışılanlardandır [6,9]. APP'den A $\beta$  üretimi,  $\beta$ - ve  $\gamma$ -sekretazları içeren iki aşamalı bir proteolitik işlem yoluyla gerçekleşir. Önce BACE1 ( $\beta$ -site APP cleaving enzyme) membrana bağlanmış bir çözünebilir C-terminal fragmanını üretmek için APP'yi keser. Sonra  $\gamma$ -sekretaz aktivitesi ile C-terminal fragmanını keserek A $\beta$ 40 ve A $\beta$ 42 oluşmasını sağlar [10,11]. Oluşan her iki tip peptid de amiloid plaklarda bulunabilir, ancak A $\beta$ 42 daha doğrudan nörotoksiktir ve agregasyon için daha büyük bir eğilime sahiptir [10,12]. Hücrel kompartmanlarda biriken nörotoksik A $\beta$  mitokondriyal hasara, sinaptik hasara ve tau

proteininin hiperfosforilasyonuna yol açarak hücrel fonksiyonlara zarar vermektedir [10,13,14].

Tek nükleotid polimorfizmleri (SNP), insan genomundaki en yaygın varyasyon kaynakları arasındadır. Bazı durumlarda, SNP'lerin biyolojik etkisi bir veya daha fazla hastalığa yatkınlığı artırabilmektedir. Hastalığa yatkınlığı ve sonucunu etkileyen SNP'lerin tanımlanması, hasta ve kontrollerde SNP'lerin genotiplenmesi ve frekanslarında sistematik farklılıklar aranmasıyla sağlanmaktadır [15,16]. Hastalıklarla ilişkili SNP'leri belirleyebilmek için öncelikle *in silico* araçlar kullanarak SNP'lerin olası zararlı etkilerini belirlemek ve elde edilen bulgulara göre genotipleme çalışmalarını planlamak günümüzde tercih edilen yaklaşımlardan biridir. Yapılan literatür taramasına göre APH1A geninde yer alan yanlış anlamlı SNP'lerin zararlı etkileri *in silico* yöntemler kullanılarak araştırılmamıştır. Bununla birlikte, APH1A genindeki tek nükleotid polimorfizmleri ve Alzheimer hastalığı riski üzerine yapılan bazı genotipleme çalışmaları bulunmaktadır. 2003 yılında Poli ve ark. APH1A/B genlerinde yer alan altı polimorfizmin AH ile ilişkisini araştırmış ancak anlamlı bir sonuç bulunmadığını bildirmiştir [17]. Wang ve Jia (2009) ve Qin ve ark. (2011), APH-1A geninin promotor bölgesinde bulunan rs3754048 (-980C/G) polimorfizminin Alzheimer hastalığı riski ile ilişkili olduğunu bildirmiştir [18], [19]. 2015 yılında yapılan bir başka çalışmada, Yu ve ark. (2015) aralarında APH1A geninin de bulunduğu bazı genlerdeki, tek nükleotid polimorfizmlerinin şizofreni ile ilişkisini araştırmış ancak hasta ve kontrol grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olmadığını bildirmiştir [20]. Çinleti ve ark. (2015) Alzheimer hastalığı ile APH1A geninde yer alan rs3754048 (980C/G) polimorfizminin ilişkisini deneysel olarak araştırmış ancak istatistiksel olarak anlamlı bir sonuç elde etmediklerini bildirmişlerdir [21].

Bu çalışmanın amacı, AH ile ilişkilendirilen APH1A genindeki zararlı etkisi olabilecek SNP'lerin farklı bilgisayar tabanlı yazılım araçları aracılığı ile tahmin edilmesi, gen-gen ilişkilerinin belirlenmesi ve sonuçların yapılacak olan deneysel araştırmalara veri sağlamasıdır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Gen- gen ilişkilerinin belirlenmesi

GeneMANIA, ilişkili genleri bulmak için, birçok kapsamlı, kamuya açık biyolojik veri setlerini araştıran bir yazılım aracıdır. Araştırma parametreleri içerisinde protein-protein, protein-DNA ve genetik etkileşimleri, yolları, reaksiyonları, gen-protein ekspresyon verileri, protein domainleri ve fenotipik tarama profilleri yer almaktadır. Aynı

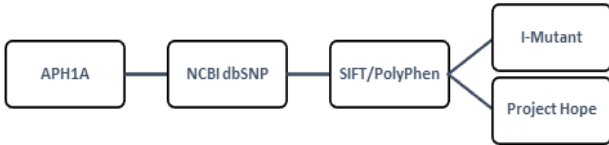
zamanda veriler literatüre bağlı olarak düzenli bir şekilde güncellenmektedir. GeneMANIA, elde ettiği verilerle oluşturduğu ağları birleştirmek için birkaç farklı yöntem kullanabilmektedir. Bu çalışmada kullanılmış olduğu yöntem, otomatik olarak seçilen ölçme metodudur (<http://genemania.org/>).

## 2.2. Veri Eldesi

APH1A genindeki SNP'ler NCBI dbSNP veri tabanından 2018 yılı Mayıs ayında elde edilmiştir (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/snp/>). Bu SNP'lerden yanlış anlamlı olanlar (missense) ileri analizler için seçilmiştir. APH1A geninin kodladığı proteinin dizisi ve erişim numarası, NCBI dbSNP (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/snp/>) ve Uniprot veritabanlarından (<http://www.uniprot.org/>) elde edilmiştir.

## 2.3. Zararlı SNP'lerin belirlenmesi

Zararlı/hasar verici SNP'lerin belirlenmesi için çevrimiçi hizmet veren yazılım araçları kullanılmıştır. Bu amaçla Şekil 1'de gösterilen sıralama takip edilmiştir.



**Şekil 1.** SNP Analizlerinde Online Yazılım Araçlarının Kullanımı (Kaynak 20'den modifiye edilmiştir.)

SIFT (Sorting Intolerant From Tolerant) yazılım aracı bir amino asit substitüsyonunun protein fonksiyonunu etkileyip etkilemediğini dizi homolojisine ve amino asitlerin fiziksel özelliklerine dayanan bir yöntem ile tahmin etmektedir ([http://sift.dna.org/www/SIFT\\_dbSNP.html](http://sift.dna.org/www/SIFT_dbSNP.html)). SIFT programındaki cutoff değeri  $\geq 0.05$  bir tolerans indeksidir [22]. Amino asit substitüsyonunun  $< 0.05$  bir değere sahip olması vücuda zararlı/toleranssız olarak öngörülürken  $> 0.05$  bir değere sahip olması ise tolere edilebilir olduğu şeklinde öngörülmektedir [23,24].

PolyPhen-2 (Polymorphism Phenotyping v2) yazılım aracı bir amino asit substitüsyonunun bir insan proteininin yapısı ve işlevi üzerindeki olası etkisini, doğrudan fiziksel ve karşılaştırmalı değerlendirmeler kullanarak tahmin eden bir araçtır (<http://genetics.bwh.harvard.edu/pph2/>). Tahmin sonuçları zarar verici ya da tehlikesiz şeklinde elde edilmektedir [24,25]. Bu yazılım aracı üç boyutlu yapısı bilinen bir protein ile substitüsyon bölgesinin karakterizasyonunu temel alarak bir skor hesaplaması yapmaktadır. PolyPhen skoru (PSIC skoru) her bir bölgedeki varyantlar ve bunların aralarındaki farklılıklar için hesaplanmaktadır.

Varyantlar arasındaki skor farklılığının yüksek olması, belirli bir amino asit substitüsyonunun fonksiyonel etkilerinin daha yüksek olabileceği anlamına gelmektedir [22].

Amino asit substitüsyonunun proteinin stabilizasyonu üzerine etkisini belirlemek için I-Mutant 2.0 yazılımı kullanılmıştır. I-Mutant 2.0, mutasyon nedeniyle meydana gelen protein stabilite değişimini, protein yapısından ya da protein dizisinden tahmin etmek üzere optimize edilmiş bir yazılımdır. I-Mutant 2.0, yabancıl ve mutant tip amino asitler arasındaki serbest enerji değişiminin (DDG) protein stabilizasyonu ile ilişkisini ortaya çıkarmaktadır. Hesaplanan DDG  $< 0$  (kcal/mol): stabilitedeki azalış, DDG  $> 0$  (kcal/mol): stabilitedeki artışı göstermektedir [22,26]. Sonuç olarak, protein stabilizasyonu azalmıştır ya da artmıştır şeklinde bir tahmin ortaya koymaktadır.

## 2.4. Zararlı SNP'lerin Project HOPE ile Modellenmesi

Project HOPE, üç boyutlu protein yapısı üzerindeki hesaplamaları, UniProt veritabanındaki dizi açıklamalarını ve ReProf yazılımındaki tahminleri de kapsayan bir seri kaynaktan yapısal bilgileri toplayan bir yazılım aracıdır. HOPE, protein yapısı üzerindeki belirli bir mutasyonun etkisini analiz etmek için bu bilgileri birleştirerek yabancıl ve mutant tip amino asitlerin, proteinin üç boyutlu yapısına etkilerinin, modellemeler aracılığıyla tahmin edilmesine olanak sağlamaktadır (<http://www.cmbi.ru.nl/HOPE/method/>).

## 3. Bulgular

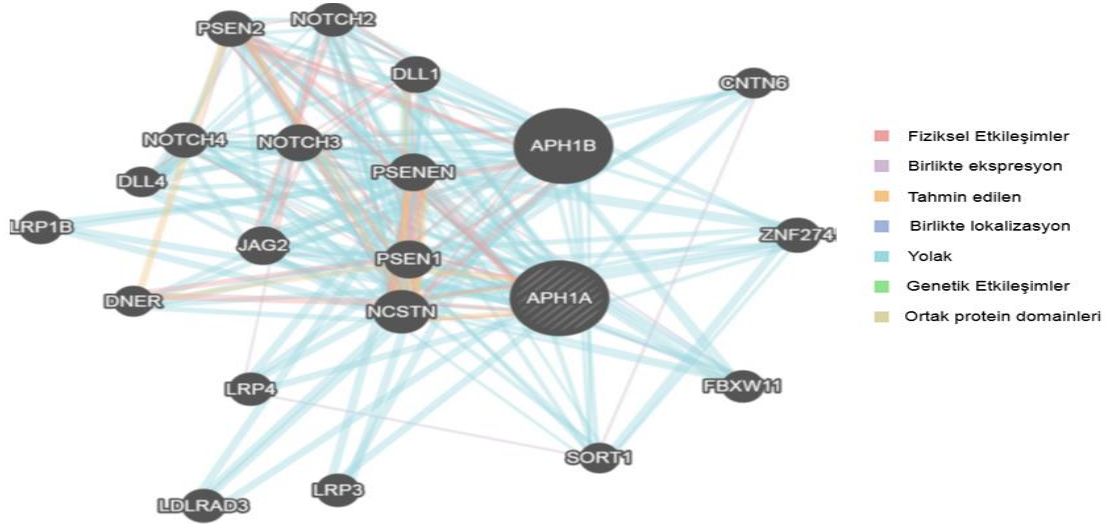
### 3.1. Gen-Gen Etkileşimleri

Şekil 2'de APH1A'nın gen-gen etkileşim ağı verilmiştir. Gen-gen etkileşim sonuçlarına göre, APH1A geninin 20 gen ile ilişkisine bakıldığında, bu genler arasında toplam 333 bağlantı olduğu tespit edilmiştir (<http://genemania.org/>).

### 3.2. PolyPhen-2 ve SIFT yazılımları tarafından zararlı olduğu tespit edilen SNP'ler

NCBI dbSNP veri tabanı tarandığında APH1A geninde toplam 3567 SNP bulunduğu, bunlardan 257'sinin missense (yanlış anlamlı) SNP olduğu tespit edilmiştir. Bu 257 missense SNP'den SIFT ve PolyPhen-2 yazılımlarının her ikisi ile de 7 tanesinin zararlı olduğu tespit edilmiştir ve sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir. Yapılan literatür taramasına göre, bu çalışmada zararlı etkilerinin olabileceği tespit edilen 7 SNP ile ilgili yapılmış bir deneysel çalışmaya rastlanılmamıştır.





Şekil 2. APH1A gen-gen etkileşim ağı (<http://genemania.org/>).

Tablo 1. SIFT, PolyPhen-2 ve I-Mutant 2.0 yazılımlarının tahmin sonuçları

SNP NUMARASI	NÜKLEOTİD DEĞİŞİMİ	AMİNO ASİT DEĞİŞİMİ	POLYPHEN-2 SONUCU	POLYPHEN-2 SKORU	SIFT SONUCU	SIFT SKORU	I-MUTANT SONUCU	
							Güvenilirlik indeksi	Azalış/Artış
rs11548266	G/C (FWD)	T10S	Muhtemel Zararlı	0.869	Zararlı	0.006	4	Artış
rs74126634	C/G (FWD)	C245W	Muhtemel Zararlı	1.000	Zararlı	0.005	2	Artış
rs145324799	C/T (FWD)	V120A	Muhtemel Zararlı	0.999	Zararlı	0.022	7	Azalış
rs199961673	C/T (FWD)	A13T	Muhtemel Zararlı	0.996	Zararlı	0.004	7	Azalış
rs370361277	C/T (FWD)	Y90C	Muhtemel Zararlı	1.000	Zararlı	0.004	1	Artış
rs370719475	C/T (FWD)	R260C	Muhtemel Zararlı	0.981	Zararlı	0.006	6	Azalış
rs376071112	C/T (FWD)	G233R	Muhtemel Zararlı	1.000	Zararlı	0	7	Azalış

PolyPhen-2 skoru  $\geq 0.5$  ise muhtemel/olası zararlı, SIFT skoru 0-1 arasında bir değer olup  $\leq 0.05$  ise zararlıdır,  $> 0.05$  ise tolere edilebilir.

### 3.3. I-Mutant 2.0 Yazılımı ile Amino Asit Değişimlerinin Protein Stabilizasyonuna Etkisi

SIFT ve PolyPhen-2 yazılımları ile zararlı olduğu tespit edilen 7 SNP'nin protein stabilizasyonuna etkisi I-Mutant 2.0 yazılımı ile analiz edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, bu SNP'lerden 3 tanesinin protein stabilizasyonunu arttırdığı, 4 tanesinin ise protein stabilizasyonunu azalttığı tespit edilmiştir ve sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir.

### 3.4. Project HOPE Yazılımı ile Amino Asit Değişimlerinin Modelleme Sonuçları

Her bir amino asidin kendine özgü büyüklüğü, yükü ve hidrofobiklik değeri vardır. Bu değerler karşılaştırıldığında, orijinal yabani tip rezidü ile yeni eklenen mutant rezidünün çoğunlukla bu özellikler bakımından farklı olduğu gözlenmektedir. Tablo 2'de

APH1A genindeki zararlı SNP'lere ait modellemeler verilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen APH1A genindeki zararlı SNP'lerin Project HOPE yazılımı ile belirlenen özellikleri Tablo 3'te verilmiştir.

## 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, SIFT, PolyPhen-2, I-Mutant 2.0 ve Project HOPE gibi bilgisayar tabanlı yazılım araçlarının kullanılmasına dayanan bir yaklaşım ile deneysel çalışmalar öncesinde APH1A genindeki hedef SNP'lerin belirlenmesi gerçekleştirilmiştir. Proteinin yapısı ve stabilizasyonuna zararlı etkisi olabilecek hedef SNP'lerin *in silico* olarak belirlenmesi genotipleme çalışmalarında oldukça önemlidir. Çalışmamızda, APH1A genindeki fonksiyonel etkisi olabilecek SNP'ler değerlendirilmiştir.

**Tablo 2.** APOE4 geninde yer alan zararlı SNP'lerin Project HOPE modelleme sonuçları

SNP NO	Modelleme	Açıklama
rs11548266		rs11548266 polimorfizminin sebep olduğu 10. pozisyondaki treonin amino asidinin serine dönüşümü
rs74126634		rs74126634 polimorfizminin sebep olduğu 245. pozisyondaki sistein amino asidinin triptofana dönüşümü
rs145324799		rs145324799 polimorfizminin sebep olduğu 120. pozisyondaki valin amino asidinin alanine dönüşümü
rs199961673		rs199961673 polimorfizminin sebep olduğu 13. pozisyondaki alanin amino asidinin treonine dönüşümü
rs370361277		rs370361277 polimorfizminin sebep olduğu 90. pozisyondaki tirozin amino asidinin sisteine dönüşümü
rs370719475		rs370719475 polimorfizminin sebep olduğu 260. pozisyondaki arjinin amino asidinin sisteine dönüşümü
rs376071112		rs376071112 polimorfizminin sebep olduğu 233. pozisyondaki glisin amino asidinin arjinine dönüşümü

Polimorfizm alanı
 Yabancıl rezidü
 Mutant rezidü

**Tablo 3.** Yabanıl ve mutant tip amino asitlerin Project HOPE yazılımına göre belirlenen özellikleri

SNP NUMARASI	AMİNOASİT DEĞİŞİKLİĞİ	YABANIL TİP ÖZELLİKLERİ			MUTANT TİP ÖZELLİKLERİ		
		Boyut	Yük	Hidrofobisiti	Boyut	Yük	Hidrofobisiti
rs11548266	T10S	>	-	-	<	-	-
rs74126634	C245W	<	-	-	>	-	-
rs145324799	V120A	>	-	-	<	-	-
rs199961673	A13T	<	-	>	>	-	<
rs370361277	Y90C	>	-	<	<	-	>
rs370719475	R260C	>	+ yük	<	<	Nötr	>
rs376071112	G233R	<	Nötr	>	>	+ yük	<

APH1A genindeki toplam 3567 SNP'den 257'sinin amino asit değişimine sebep olduğu (yanlış anlamı), bunlardan da rs11548266, rs74126634, rs145324799, rs199961673, rs370361277, rs370719475 ve rs376071112 polimorfizmlerinin zararlı olabileceği tespit edilmiştir.

APH1A proteininin amino asit diziliminde, SNP numarası rs11548266 olan polimorfizmin sebep olduğu amino asit değişimi, 10. pozisyonundaki treonin amino asidinin serin amino asidine dönüşmesidir. Yabanıl ve mutant tip amino asit rezidüleri karşılaştırıldığında boyut olarak farklılık gösterdikleri ve mutant rezidünün yabanıldan daha küçük olduğu görülmektedir (Tablo 2 ve Tablo 3). Mutasyon sonucu 10. pozisyona serin amino asidinin eklenmesi proteinin çekirdeğinde boş bir alana sebep olacaktır. Ayrıca bu boyut farkı lipid-membran ile temasları etkileyebilecektir. 10. pozisyonundaki rezidü, bir domainin çekirdeğine gömülü olarak yer alır. Yabanıl tip ve mutant rezidüler arasındaki farklar, bu domainin çekirdek yapısını bozabilir.

rs74126634 polimorfizminin sebep olduğu amino asit değişimi 245. pozisyonundaki sistein amino asidinin triptofan amino asidine dönüşmesidir. Mutant rezidünün yabanıl tipten daha büyük olduğu Tablo 2 ve Tablo 3'de görülmektedir. Project HOPE yazılımının sonuçları, mutant rezidünün büyük olmasının bu bölgede çıkıntılara sebep olabileceğini göstermektedir. Yapısal bilginin elde edilememesi sebebiyle Project HOPE yazılımı polimorfizmin modellemelerine ait üç boyutlu görüntülerini oluşturamamıştır. Bu nedenle, Project HOPE, polimorfizm ile ilgili ek açıklamaları UniProt veritabanından, mutasyon analizi tahminlerini ise ReProf yazılımından kullanarak tespit etmiştir.

rs145324799 polimorfizminin sebep olduğu amino asit değişimi 120. pozisyonundaki valin amino asidinin alanin amino asidine dönüşmesidir. Mutant rezidünün yabanıl tipten daha küçük olduğu

görülmektedir (Tablo 2 ve Tablo 3). Bu boyut farkı lipid membran ile teması etkileyebilmesinin yanı sıra oluşan mutasyon, protein çekirdeğinde boş bir alana sebep olabilecektir. Mutant rezidü bir ligand ile doğrudan temasa girmez. Bununla birlikte mutasyon, komşu rezidülerden biri aracılığıyla yapılan ligand temaslarını etkileyerek proteinin bölgesel stabilitesi üzerine etki gösterebilir. Ayrıca, bu rezidü, UniProt veritabanında bir transmembran domaini olarak açıklanmış bir bölgede bulunur ve bu domainin çekirdeğine gömülü olarak yer alır. Yabanıl tip ve mutant rezidü arasındaki farklar, bu domainin çekirdek yapısını bozabilir.

rs199961673 polimorfizminin sebep olduğu amino asit değişimi 13. pozisyonundaki alanin amino asidinin treonin amino asidine dönüşmesidir. Yabanıl tip ve mutant amino asitlerin boyutları farklılık göstermektedir. Mutant rezidü ile yabanıl rezidü karşılaştırıldığında mutant rezidünün daha büyük olduğu belirlenmiştir (Tablo 2 ve Tablo 3). Bu boyut farklılıkları lipid-membran ile temasları etkileyebilir. Yabanıl tip rezidü proteinin çekirdeğine gömülü olarak yer alırken mutant rezidü daha büyük olması nedeniyle bu bölgeye muhtemelen yerleşemeyecektir. Yabanıl ve mutant tip rezidüler hidrofobiklik açısından da farklılık göstermektedir. Yabanıl tip, mutant rezidüden daha hidrofobiktir (Tablo 3). Hidrofobiklikteki bu farklılıklar, membran lipidleri ile hidrofobik etkileşimleri etkileyebilir. Bundan dolayı, mutasyon, proteinin çekirdeğinde hidrofobik etkileşimlerin kaybına neden olacaktır. 13. pozisyonundaki rezidü, rs145324799 polimorfizminde olduğu gibi, UniProt veritabanında bir transmembran domaini olarak açıklanmış bir bölgede bulunur ve bu domainin çekirdeğine gömülü olarak yer alır. Yabanıl tip ve mutant rezidü arasındaki farklar, bu domainin çekirdek yapısını bozabilir.

rs370361277 polimorfizminin sebep olduğu amino asit değişimi 90. pozisyonundaki tirozin amino asidinin sistein amino asidine dönüşmesidir. Yabanıl tip ve

mutant amino asitlerin boyutları birbirinden farklıdır. Mutant rezidü, yabancı tip rezidüden daha küçüktür (Tablo 2 ve Tablo 3). Bu durum, proteinin çekirdeğinde boş bir alana neden olacaktır. Yabancı ve mutant tip rezidüler rs199961673 polimorfizminde olduğu gibi hidrofobiklik açısından da farklılık göstermektedir. Ancak rs199961673 polimorfizminden farklı olarak mutant rezidü yabancı rezidüden daha hidrofobiktir (Tablo 3). Hidrofobiklikteki fark, hidrojen bağı oluşumunu etkileyebilecek bir faktördür. Yabancı tip rezidü, 34. pozisyonda yer alan izolösin ile hidrojen bağı oluşturmaktadır. Yabancı tip ve mutant rezidü arasındaki boyut farkı, mutant rezidünün yabancı tip ile aynı hidrojen bağını yapmak için doğru konumda olmamasına neden olabilecektir. Sonuç olarak, proteinin çekirdeğinde hidrojen bağlarının kaybına neden olacak ve proteinin doğru katlanmasını bozacaktır. Ayrıca, 90. pozisyondaki rezidü bir domainin çekirdeğinde gömülü olarak yer alır. Yabancı tip ve mutant rezidü arasındaki farklar, bu domainin çekirdek yapısını bozabilir.

rs370719475 polimorfizminin sebep olduğu amino asit değişimi 260. pozisyondaki arjinin amino asidinin sistein amino asidine dönüşmesidir (Tablo 2). Project HOPE yazılımı sonuçlarına göre, bu polimorfizm için rs74126634 polimorfizminde olduğu gibi üç boyutlu yapı veya modelleme şablonu bulunamamıştır. Bu nedenle, Project HOPE, polimorfizm ile ilgili ek açıklamaları UniProt veritabanından, mutasyon analizi tahminlerini ise ReProf yazılımından kullanarak tespit etmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, yabancı tip ve mutant amino asitlerin boyutlarının farklılık gösterdiği görülmektedir. Mutant rezidü yabancı tip rezidüden daha küçüktür (Tablo 2 ve Tablo 3). Mutant rezidünün küçük olması etkileşimlerin kaybına sebep olabilecektir. Bunun yanı sıra, yabancı tip ve mutant tip rezidülerin yükleri de farklılık göstermektedir. Yabancı tip rezidü pozitif yüklüken, mutant rezidünün yükü nötrdür (Tablo 3). Yabancı tipin yükü mutant rezidüde kaybolacağı için bu durum diğer moleküllerle veya rezidülerle etkileşimlerin de kaybına neden olabilecektir. Yabancı ve mutant tip rezidüler rs199961673 ve rs370361277 polimorfizmlerinde olduğu gibi hidrofobiklik açısından da farklılık göstermektedir. rs370361277 polimorfizminde olduğu gibi rs370719475 polimorfizminde de mutant rezidü yabancı rezidüden daha hidrofobiktir (Tablo 3). Bu durum, hidrojen bağlarının kaybıyla sonuçlanabilir ve/veya doğru katlanmayı bozabilir.

rs376071112 polimorfizminin sebep olduğu amino asit değişimi 233. pozisyondaki glisin amino asidinin arjinin amino asidine dönüşmesidir. Çalışmamızda elde edilen Project HOPE sonuçlarına göre, yabancı ve mutant tip amino asitler arasında boyut farklılığı vardır. Mutant rezidünün yabancı tip rezidüden daha büyük olduğu belirlenmiştir (Tablo 2 ve Tablo 3). Bu

boyut farklılıkları lipid membran ile temasları etkileyebilmektedir. 233. pozisyonda yer alan rezidü proteinin yüzeyinde bulunur ve bu rezidünün mutasyonu diğer moleküllerle veya proteinin diğer kısımlarıyla etkileşimleri bozabilir. Bu rezidünün kıvrılma açısı sıra dışıdır (Tablo 2). Yabancı tip rezidü glisin, diğer tüm rezidülerden daha esnektir. Sadece glisin bu kıvrılma açılarını yapmak için yeterince esnek bir amino asittir. Bu esneklik proteinin işlevi için gerekli olabilmektedir. Glisinin mutasyonu proteinin bu işlevini ortadan kaldırabilmektedir. Bu rezidünün farklı bir rezidüye mutasyonu, lokal iskeleti yanlış bir konformasyona zorlayacak ve lokal yapısını bozacaktır. rs370719475 polimorfizminde olduğu gibi, rs376071112 polimorfizminde de yabancı tip ve mutant tip rezidülerin yükleri de farklılık göstermektedir. Ancak rs370719475 polimorfizminden farklı olarak, yabancı tip rezidü nötr, mutant tip rezidü ise pozitif yüklüdür (Tablo 3). rs145324799 polimorfizminde olduğu gibi, rs376071112 polimorfizminde de mutant rezidü bir ligand ile doğrudan temasa girmez. Mutant rezidü komşu rezidülerden biri aracılığıyla yapılan ligand temaslarını etkileyerek proteinin bölgesel stabilitesi üzerine etki gösterebilir. Yabancı ve mutant tip rezidüler rs199961673, rs370361277 ve rs370719475 polimorfizmlerinde olduğu gibi hidrofobiklik açısından da farklılık göstermektedir. Yabancı tip rezidü rs199961673 polimorfizminde olduğu gibi mutant rezidüden daha hidrofobiktir (Tablo 3). Hidrofobiklikte meydana gelen bu farklılıklar, membran lipidleri ile hidrofobik etkileşimleri etkileyebilmektedir. Ayrıca, 233. pozisyondaki rezidü, rs145324799 ve rs199961673 polimorfizmlerinde olduğu gibi, UniProt veritabanında bir transmembran domaini olarak açıklanmış bir bölgede bulunur. Mutasyona uğramış rezidü fonksiyonu bilinmeyen bir domainin yüzeyinde yer alır. Bilinen domainler incelendiğinde teması bulunmamıştır. Fakat bilinmeyen diğer domain ya da moleküller ile teması olasıdır. Böyle bir temas olması durumunda mutasyondan etkilenenecektir.

GeneMANIA yazılımından elde edilen gen-gen etkileşim sonuçları, APH1A geninin en fazla etkileşimde olduğu genlerin sırası ile APH1B, NCSTN, JAG2, PSEN1 ve PSENEN olduğunu göstermiştir. Bunlardan APH1B, NCSTN, PSEN1 ve PSENEN genleri Alzheimer hastalığı ile ilişkilendirilen  $\gamma$ -sekretaz kompleksinde yer almaktadır. JAG2 (jagged canonical Notch ligand 2) geni ise Notch sinyal yolağında yer almaktadır (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/gene>). Notch sinyal yolağı, hücre farklılaşması, proliferasyonu, sağkalımı ve apoptozis için anahtar rol oynamaktadır [27].

Amino asit süstitüsyonlarının protein yapısı ve fonksiyonu üzerindeki etkilerini ortaya çıkarmak, tek amino asit mutasyonlarının neden olduğu insan hastalıklarının karmaşık mekanizmalarını anlamak

için kritik öneme sahiptir [28,29]. Bir protein içindeki kilit alanlarda meydana gelen amino asit değişiklikleri, tuz köprülerinin kırılması, etkileşim ağının değiştirilmesi, hidrojen bağlarının bozulmasına neden olmayı da içeren bir dizi konformasyon değişikliği ile sonuçlanabilmektedir. Bu değişiklikler, proteinin enerji düzeyinin bozulmasına, proteinin katlanma kinetiğinin etkilenmesine, proteinin kümeleşmesine ve proteinin stabilizasyonunun bozulmasına neden olabilmektedir [29,30]. Protein stabilitesi değişikliğinin hastalıklara sebep olan ortak bir mekanizma olduğu ve özellikle tek gen hastalıklarının çoğunda amino asit süstitüsyonlarına sebep olan tek mutasyonların sorumlu olduğu bilinmektedir [29,31].

Çalışmamızda elde edilen sonuçların APH1A geni ile ilgili yapılacak olan genotipleme araştırmalarına, SNP seçimi ve deney tasarımı aşamalarında katkı sağlayacağı tahmin edilmektedir. Literatür incelendiğinde genlerdeki SNP'lerin *in silico* analizlerine ait tahmin çalışmalarının kısıtlılığı olduğu ve bu sebeple, ileride gerek deneysel gerekse *in silico* çalışmaların yapılması gerektiği düşünülmektedir.

#### Kaynakça

- [1] El Halawany AM, Sayed NSE, Abdallah HM, El Dine RS. 2017. Protective effects of gingerol on streptozotocin-induced sporadic Alzheimer's disease: emphasis on inhibition of  $\beta$ -amyloid, COX-2, alpha-, beta-secretases and APH1a. *Scientific Reports*. 7(1):2902.
- [2] Iqbal K, Grundke-Iqbal I. 2010. Alzheimer's disease, a multifactorial disorder seeking multitherapies. *Alzheimer's & Dementia: Elsevier*; 420-424.
- [3] Yonemura Y, Futai E, Yagishita S, Kaether C, Ishiura S. 2016. Specific combinations of presenilins and Aph1s affect the substrate specificity and activity of  $\gamma$ -secretase. *Biochemical and biophysical research communications*.478(4):1751-1757.
- [4] De Strooper B. 2003. Aph-1, Pen-2, and nicastrin with presenilin generate an active  $\gamma$ -secretase complex. *Neuron*. 38(1):9-12.
- [5] Gertsik N, Chiu D, LI Y. 2015. Complex regulation of gamma-secretase: from obligatory to modulatory subunits. *Frontiers in aging neuroscience*. 6:342.
- [6] Hur J-Y, Gertsik N, Johnson D, Li Y-M. 2016.  $\gamma$ -Secretase Inhibitors: From Chemical Probes to Drug Development. *Developing Therapeutics for Alzheimer's Disease: Elsevier*; 63-76.
- [7] Lee S-F, Shah S, Li H, Yu C, Han W, Yu G. 2002. Mammalian APH-1 interacts with presenilin and nicastrin and is required for intramembrane proteolysis of amyloid- $\beta$  precursor protein and Notch. *Journal of Biological Chemistry*. 277(47):45013-45019.
- [8] Takasugi N, Tomita T, Hayashi I, et al. 2003. The role of presenilin cofactors in the  $\gamma$ -secretase complex. *Nature*. 422(6930):438.
- [9] Haapasalo A, Kovacs DM. 2011. The many substrates of presenilin/ $\gamma$ -secretase. *Journal of Alzheimer's disease*.25(1):3-28.
- [10] Mohandas E, Rajmohan V, Raghunath B. 2009. *Neurobiology of Alzheimer's disease*. Indian journal of psychiatry. 51(1):55.
- [11] Hemming ML, Selkoe DJ. 2005. Amyloid  $\beta$ -protein is degraded by cellular angiotensin-converting enzyme (ACE) and elevated by an ACE inhibitor. *Journal of Biological Chemistry*. 280(45):37644-37650.
- [12] Zhang Y, McLaughlin R, Goodyer C, LeBlanc A. 2002. Selective cytotoxicity of intracellular amyloid  $\beta$  peptide1-42 through p53 and Bax in cultured primary human neurons. *The Journal of cell biology*. 156(3):519-529.
- [13] Özkay ÜD, Öztürk Y, Can ÖD. 2011. Yaşlanan dünyanın hastalığı: Alzheimer hastalığı. *SDÜ Tıp Fakültesi Dergisi*.18(1):35-42.
- [14] Reddy PH, Beal MF. 2008. Amyloid beta, mitochondrial dysfunction and synaptic damage: implications for cognitive decline in aging and Alzheimer's disease. *Trends in molecular medicine*.14(2):45-53.
- [15] Harley, I. and S. Narod, 2009. Single nucleotide polymorphisms-variation on a theme. *BJOG: An International Journal of Obstetrics & Gynaecology*, 116(12): p. 1556-1557.
- [16] Ozkan, E., et al., 2015. Genotyping and analysis of rs7501939 polymorphism for prostate cancer. *Sigma journal of engineering and natural sciences-Sigma mühendislik ve fen bilimleri dergisi*, 6(1): p. 101-107.
- [17] Poli M, Gatta LB, Archetti S, Padovani A, Albertini A, Finazzi D. 2003. Association analysis between anterior-pharynx defective-1 genes polymorphisms and Alzheimer's disease. *Neuroscience letters*. 350(2):77-80.
- [18] Wang Y, Jia J. 2009. Association between promoter polymorphisms in anterior pharynx-defective-1a and sporadic Alzheimer's disease in the North Chinese Han population. *Neuroscience letters*. 455(2):101-104.
- [19] Qin W, Jia L, Zhou A, et al. 2011. The- 980C/G polymorphism in APH-1A promoter confers risk of Alzheimer's disease. *Aging cell*.10(4):711-719.
- [20] Yu H, Zhang H, Yang Y, Li W, Yang G, Lü L. 2015. Association of gene polymorphisms with the susceptibility of schizophrenia in Han Chinese

- population. *Zhonghua yi xue za zhi*. 95(47):3803-3807.
- [21] Çinleti BA, Yardımcı N, Aytürk Z, et al. 2015. The effects and interactions of APOE and APH-1A polymorphisms in Alzheimer disease. *Turkish journal of medical sciences*. 45(5):1098-1105.
- [22] Marwa Mohamed Osman, Ahmed Sidahmed Khalifa, Alaa Eldin Yousri Mutasim, et al. 2016. In silico Analysis of Single Nucleotide Polymorphisms (Snps) in Human FTO Gene. *JSM Bioinformatics, Genomics and Proteomics*.
- [23] Ng PC, Henikoff S. 2006. Predicting the effects of amino acid substitutions on protein function. *Annu. Rev. Genomics Hum. Genet.*7:61-80.
- [24] Kaur T, Thakur K, Singh J, Kamboj SS, Kaur M. 2017. Identification of functional SNPs in human LGALS3 gene by in silico analyses. *Egyptian Journal of Medical Human Genetics*. 18(4):321-328.
- [25] Adzhubei IA, Schmidt S, Peshkin L, et al. 2010. A method and server for predicting damaging missense mutations. *Nature methods*.7(4):248.
- [26] Capriotti E, Calabrese R, Casadio R. 2006. Predicting the insurgence of human genetic diseases associated to single point protein mutations with support vector machines and evolutionary information. *Bioinformatics*. 22(22):2729-2734.
- [27] Ye, Q.-F., et al., 2012. Silencing Notch-1 induces apoptosis and increases the chemosensitivity of prostate cancer cells to docetaxel through Bcl-2 and Bax. *Oncology letters*, 3(4): p. 879-884.
- [28] Cargill M, Altshuler D, Ireland J, et al. 1999. Characterization of single-nucleotide polymorphisms in coding regions of human genes. *Nature genetics*. 22(3):231.
- [29] Teng S, Wang L, Srivastava AK, Schwartz CE, Alexov E. 2010. Structural assessment of the effects of amino acid substitutions on protein stability and protein-protein interaction. *International journal of computational biology and drug design*. 3(4):334.
- [30] Dill KA, Fiebig KM, Chan HS. 1993. Cooperativity in protein-folding kinetics. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 90(5):1942-1946.
- [31] Wang Z, Moulton J. 2001. SNPs, protein structure, and disease. *Human mutation*. 17(4):263-270.



## Akıllı Ev Uygulamaları için Yeni Nesil IoT Denetleyici ile Gerçek Zamanlı Uzaktan İzleme ve Kontrol Uygulaması

Mehmet TAŞTAN\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Turgutlu Meslek Yüksekokulu, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, 45400, Turgutlu, Manisa

(Alınış / Received: 07.02.2019, Kabul / Accepted: 30.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

IoT,  
Blynk,  
ESP32,  
GPS,  
Akıllı ev

**Özet:** İnternet çağını çok hızlı yaşadığımız günümüzde, sürekli olarak artan Nesnelerin İnterneti (IoT) uygulamaları hayatımızı kolaylaştırmaktadır. İnsan makine etkileşimli IoT tabanlı uygulamaların en popülerleri şüphesiz akıllı ev uygulamalarıdır. Akıllı ev uygulamalarında cihazlar birbiri ile haberleşerek insan müdahalesi olmadan çalışabilirler. Buda bize zaman ve enerjiden tasarruf etmemizi sağlar. Bu çalışmada; 32-bit Dual Core ESP32 modül ve Blynk IOS/Android arayüz geliştiricisi kullanarak gerçek zamanlı veri izleme ve kontrol uygulaması gerçekleştirilmiştir. Blynk platformuyla tasarlanan Android tabanlı uzaktan izleme ve kontrol arayüzü sayesinde bir akıllı eve ait sıcaklık ve nem verileri kullanılarak ısıtma sisteminin kontrolü sağlanmıştır. Mobil cihaza kurulan android arayüz, ısıtma sisteminin çalışma saatlerini belirleyen haftalık programlama özelliğine sahiptir. Mobil cihazdan elde edilen konum bilgisi kullanılarak, ESP32 modül ile mobil cihaz arasındaki mesafe anlık olarak hesaplanır. Hesaplanan bu mesafeye göre ısıtma sistemi otomatik olarak çalışır veya durur. Blynk uygulamasının sunduğu bulut hizmeti, bize sistem ile ilgili sayısal verilerin depolama imkanını sunmaktadır. Önerilen IoT tabanlı bu akıllı ısıtma sistemi sağladığı enerji tasarrufunun yanında kullanıcıların konforunu da arttırmaktadır.

## Real Time Remote Monitoring and Control Application with New Generation IoT Controller for Smart Home Applications

### Keywords

IoT,  
Blynk,  
ESP32,  
GPS,  
Smart home

**Abstract:** In today's world where we live very fast, the continuously increasing Internet of Objects (IOT) applications make our life easier. The most popular of human-machine interactive IOT-based applications are undoubtedly smart home applications. In smart home applications, devices can work without human intervention by communicating with each other. It allows us to save time and energy. In this study; using the 32-bit Dual Core ESP32 module and the Blynk IOS / Android interface developer, real-time data monitoring and control has been implemented. The Android-based remote monitoring and control interface designed with the Blynk platform provides control of the heating system using temperature and humidity data from an intelligent home. The android interface installed on the mobile device has a weekly programming feature that determines the working hours of the heating system. Using the position information obtained from the mobile device, the distance between the ESP32 module and the mobile device is instantaneously calculated. The heating system automatically starts or stops according to the calculated distance. The cloud service provided by the Blynk application allows us to store system related digital data. The proposed IoT-based smart heating system not only saves energy but also improves the comfort of the users.

### 1. Giriş

Nesnelerin interneti fiziksel nesnelerin birbirleriyle veya daha büyük sistemlerle bağlantılı olduğu bir ekosistemdir [1]. Bu ağ, günlük hayatta kullandığımız çok farklı cihazlardan elde edilen milyarlarca veriyi

toplayıp, kullanılabilir bilgilere dönüştürür. Teknoloji çağını yaşadığımız günümüzde kullandığımız birçok cihaz ve makine başta akıllı telefonlar ve tabletler olmak üzere farklı birimler ile uzak noktalardan rahatlıkla izlenebilmekte ve kontrol edilebilmektedir [2,3]. Gömülü sistem mikrodenetleyici üreten firma

sayısının her geçen gün artmasıyla beraber bu ürünlerin fiyatları da hızla düşmektedir. Bununla beraber Android ve IOS arayüz geliştirme programlarının kullanıcı dostu haline gelmesiyle IoT ile birlikte akıllı uygulama örnekleri hızla artmaktadır [4,5]. Öngörülere göre, dünyada 2003 yılında birbiri ile etkileşimli olan 500 milyon cihaz varken, bugün 20 milyar cihaz seviyelerinde olduğu, bu rakamın 2020 yılına gelindiğinde 50 milyar cihaza çıkması tahmin edilmektedir [6]. Bu da gösteriyor ki, önümüzdeki yıllarda IoT ile yaşadığımız şehirler, daha tempolu ve planlı yaşama ayak uyduran akıllı şehirler haline dönüşecektir. Bu dönüşüm beraberinde insan hayatını kolaylaştıran birçok fırsatı da bizlere sunacaktır. Kişisel ihtiyaçların hızla arttığı günümüzde, bu ihtiyaçları karşılama oranının oldukça yüksek olduğu şehir merkezlerine göç hızlanmaktadır. Dünya yeni bir döneme giriyor ve yakın gelecekte, dünya nüfusunun çoğunluğunun hayatlarını akıllı şehirlerde ve akıllı evlerde geçireceği öngörülmektedir [7]. Bu şehirlerde zorluklarla başa çıkmak, sürdürülebilir bir kentsel gelişmeyi desteklemek ve vatandaşların yaşam kalitesini iyileştirmek için çok disiplinli bir yaklaşıma ihtiyaç vardır [8]. Akıllı şehir, enerji kaynaklarını ve zamanı en iyi şekilde yöneterek yaşayanlarına, yüksek bir yaşam kalitesi sağlayan sürdürülebilir ve verimli bir yerleşim merkezidir. Enerji yönetimi, enerji sistemlerinin karmaşıklığına ve yaşamsal rolüne bağlı olarak, bu tür kentsel merkezlerdeki en zorlu konulardan biridir [9]. Akıllı Ev, birbirleriyle iletişim kurabilen, aydınlatma, ısıtma, klima, TV, bilgisayar, eğlence, ses-görüntü sistemleri, güvenlik ve kamera sistemlerine sahip bir yaşam alanını tanımlamak için yaygın olarak kullanılan terimdir [10]. Ses ve görüntü sistemimizin eve girişimiz ile çalışması, aydınlatma ve elektrikli cihazların uzaktan kontrol edilebilmesi [11,12], ısıtma sisteminin bölgesel hava durumuna göre ayarlarını otomatik olarak değiştirmesi [13], buzdolabı, klima, fırın gibi cihazların enerji tüketimlerinin izlenmesi ve kontrol edilmesi [14], bahçenizdeki sebzelerinizin sulanmasında zamanın değil toprağın neminin dikkate alınması [15], sürekli takip gerektiren sağlık problemleri yaşayan kişilerin giyilebilir medikal cihazlarla güvenilir bir yaşam sürmesi [16,17], akıllı tarım uygulamaları [18], akıllı çevre, akıllı ulaşım, akıllı eğitim [19] gibi bir çok alanda hayatımızın kalitesi ve konforu arttıran IoT tabanlı teknoloji uygulamalarının sayısı her geçen gün katlanarak artmaktadır. Enerji ihtiyacımızın büyük bölümünü halen fosil yakıtlar ile sağladığımız günümüzde, eğer yenilenebilir enerji kaynaklarının toplam enerji tüketimindeki payı hızla arttırılmazsa yakın gelecekte küresel bir enerji darboğazına sürükleneceğimiz öngörülmektedir [20]. Enerjinin çok önemli olduğu günümüzde, yeni enerji kaynakları elde etmenin yanında, mevcut enerji kaynaklarının da maksimum verimle kullanılması büyük önem kazanmıştır. Konutlarda enerji tüketiminin büyük bölümünü oluşturan ısıtma, soğutma ve havalandırma gibi

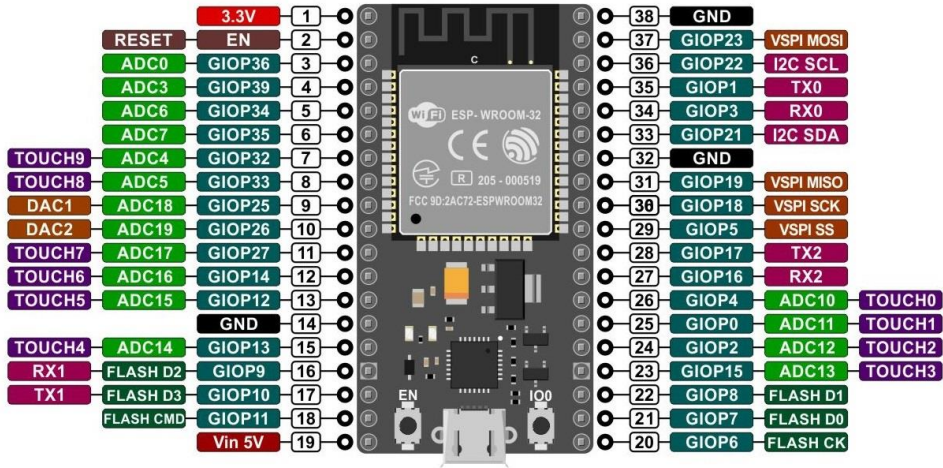
iklimlendirme sistemlerinde, kullanıcı konforuyla beraber enerji tüketiminin en aza indirilmesi ana hedefler arasındadır. [21]. Konut enerji tüketimi tüm sektörler içinde %25'lik bir paya sahiptir. Bu tüketim değerinin % 64'lük kısmı konutlardaki iklimlendirme sistemleri için kullanılmaktadır [22].

Bu çalışmada bir haneye ait ısıtma sisteminin enerji tüketimini azaltacak IoT tabanlı gerçek zamanlı izleme ve kontrolü önerilmiştir. Önerilen bu sistem için öncelikle Blynk platformu tarafından bir Android arayüz tasarlanmıştır. Daha sonra gömülü mimariye sahip ESP32 modül ile sistemin kontrolör birimi oluşturulmuştur. Dahili WiFi modüle sahip bu IoT denetleyicisi sayesinde kullanıcılar ısıtma sistemine ait tüm çalışma parametrelerine ulaşabilmekte ve sistemi programlayabilmektedir. Gerçek zamanlı olarak birden fazla kullanıcı tarafından kontrol edilebilen sistem WiFi ağ üzerinden kablosuz olarak kullanıcılar ile haberleşmektedir. Android kullanıcı arayüzü iç ortama ait sıcaklık ve nem bilgilerini kullanıcılara sayısal ve grafiksel veri olarak sunmaktadır. Ayrıca bu veriler Blynk bulut hizmeti sayesinde depolanmakta ve istenildiğinde bu verilere ulaşabilmektedir. Android tabanlı bu akıllı ısıtma sisteminin GPS özelliği sayesinde, kullanıcıların tamamı haneyi terk ettiğinde sistem minimum tüketim sağlayacak ayar değerlerinde çalışmasını sürdürmektedir. Ters durumda haneye olan uzaklık önceden belirlenen mesafeye düştüğünde ısıtma sistemi tekrar devreye girmektedir. Önerilen sistem enerji tüketimini azaltmanın yanında hane halkına ısı konforu da sağlamaktadır.

## 2. Materyal ve Metot

Gerçek zamanlı uzaktan izleme ve kontrol sistemi için, gömülü sistem mimari yapıya ve dahili WiFi modüle sahip Espressif firmasına ait ESP32 modül kullanılmıştır. IoT uygulamaları için özel geliştirilen bu 32 bitlik denetleyici, düşük maliyet ve yüksek performansla sahip olması nedeniyle çok tercih edilmektedir. Ortama ait sıcaklık ve nem bilgileri, dijital yapısıyla yüksek doğruluğa sahip DHT22 sensörü tarafından alınmıştır. ESP32 çift çekirdekli yapısıyla akıllı ev uygulamaları için ihtiyaç duyulan WiFi, bluetooth, CAN, Ethernet, sıcaklık sensörü, manyetik alan sensörü ve touch sensör gibi bir çok gömülü özelliğe sahiptir.

Şekil 1'de pin yapısı görülen ESP32 modül 18x12 bitlik ADC ve 2x8 bitlik DAC pinlerine sahiptir. ESP32 bünyesinde, Harvard Tensilica Xtensa LX6 32 bit Dual Core, 240 MHz frekansa kadar çalışabilen bir işlemci barındırır [23]. ESP32 modül ücretsiz olarak kullanılabilen C, C++ ve Lua gibi diller tarafından bulunan mikro USB port sayesinde rahatlıkla programlanabilmektedir. Tablo 1'de bu denetleyiciye ait teknik özellikler görülmektedir.



Şekil 1. ESP32 modülünün pin yapısı.

Tablo 1. ESP32 modülünün teknik özellikleri

Özellikler	ESP32
MCU	Tensilica Xtensa LX6
Flash	32 bit Dual Core, 240 MHz
Mimari	64MB
SRAM	Harvard
Input/Output	512KB
ADC Pin	36xDIO
DAC Pin	18x12 bit (1V)
Çalışma Gerilimi	2x8 Bit
WiFi	2.2~3.6V
Bluetooth	IEEE 802.11 b/g/n
SPI/I2C/UART	4.2 BR/EDR+BLE
CAN/Ethernet MAC	4/2/3
Touch Sensor	1/1
Sıcaklık Sensörü	10
Manyetik Alan Sensörü	Var
	Var

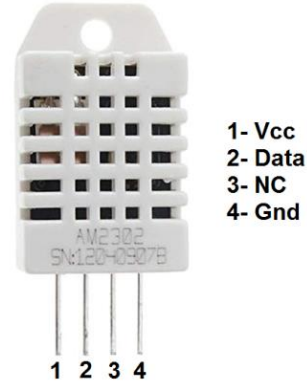
IoT uygulamaları için ihtiyaç duyulan bir çok sensörü bünyesinde barındıran ESP32, dahili WiFi modülünün yanında bluetooth, RF ve IR gibi kablosuz haberleşme özelliklerine de sahiptir. Gerçek zamanlı uzaktan izleme ve kontrol sisteminde kullanılan DHT-22, kapasitif nem ve termistör sıcaklık sensörü olmak üzere iki kısımdan meydana gelmektedir. DHT22 sıcaklık ve nem algılayıcı, kalibre edilmiş dijital sinyal çıkışı veren gelişmiş bir sensör birimidir. Üzerinde 8 bitlik mikrodenetleyici bulunmaktadır ve kısa tepki süresine sahiptir.

Sıcaklık ölçümünde  $\pm 0.5$  °C ve nem ölçümünde ise  $\pm 2$  % rH bağıl hata değerlerine sahiptir [24]. MCU'ya iletilen data; 16 bitlik nisbi nem, 16 bitlik sıcaklık ve 8 bitlik sağlama değeri olmak üzere 40 bitten oluşur.

Vcc ile data pinleri arasında 4.7~10 K arasında bir pull-up direnci bağlanmaktadır. Şekil 2'de DHT22 Sensörüne ait pin yapısı ve Tablo 2'de de teknik özellikleri görülmektedir.

DHT22'den gelen nem ve sıcaklık bilgisini taşıyan sayısal sinyaller, mikrodenetleyiciler tarafından kolayca okunabilmektedir. Sıcaklık ve nem değerini yüksek hassasiyetle ölçmesi ve açık kaynak kodu

nedeniyle akıllı ev uygulamaları başta olmak üzere birçok uygulamada sıklıkla kullanılmaktadır.

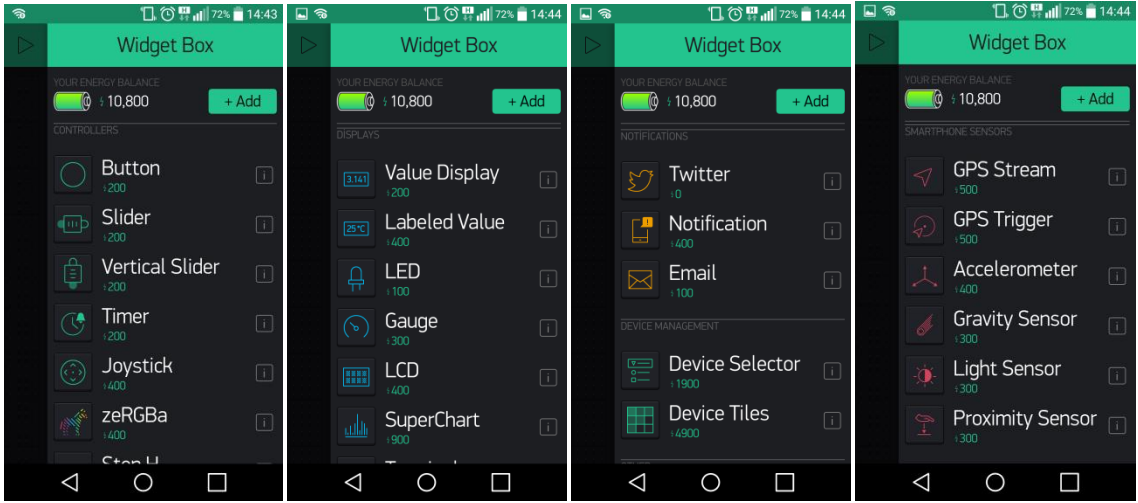


Şekil 2. DHT22 Sensörüne ait pin yapısı

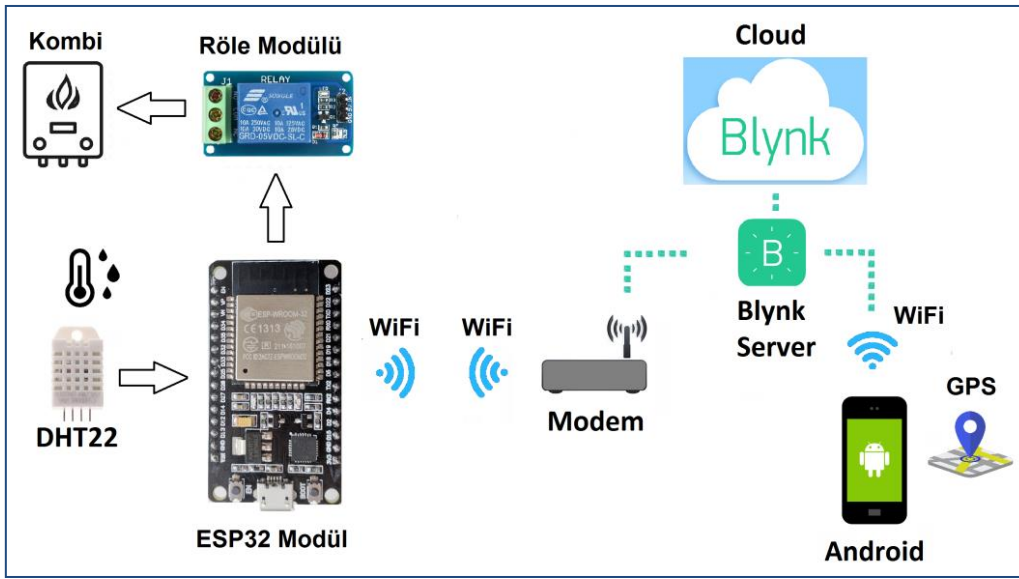
Tablo 2. DHT22 Sıcaklık-Nem sensörü teknik özellikleri

Özellikler	Değer
Çalışma Gerilimi	3.3~6V
Çıkış Sinyali	Dijital 1 bus
Ölçüm Aralığı	0-100% RH, -40~80°C
Doğruluk	$\pm 2$ RH, $\pm 0.5$ °C
Çözünürlük	0.1%RH, 0.1°C
Çalışma Akım	1-1.5 mA

Önerilen sistemde kullanılan ESP32 modül için gerekli yazılım Arduino IDE kullanılarak C dilinde yazılmıştır. Arduino IDE ile Arduino Uno, Leonardo, Mega ve Arduino Due gibi Atmel tabanlı kitler başta olmak üzere ESP32, ESP8266, STM32 ve Intel gibi farklı firmalara ait birçok denetleyici için de kod yazılmasını, yazılan kodların derlenmesini ve derlenen kodlarında denetleyicilere USB portu üzerinden yüklenmesini sağlayan bir platformdur. IoT uygulamalarında mobil cihazlar üzerinden kontrol çok yaygın hale gelmiştir. Android ve iOS cihazlar için uygulama geliştirmemizi sağlayan çok sayıda ücretsiz seçenek bulunmaktadır. Bu uygulamalardan birisi olan Blynk, Arduino, Raspery Pi, ESP, NodeMCU, chipKIT, Intel, LeMarker, Onion Omega, SparkFun, STM32 vb. gibi denetleyicilerin internet üzerinden kontrol edilmelerini sağlayan iOS ve Android uygulamaları için geliştirilmiş bir IoT platformdur.



Şekil 3. Blynk Arayüz geliştiriciye ait Widget Box'lar.



Şekil 4. Gerçekleştirilen Sistemin Yapısı

Bu platform sayesinde herhangi bir kod yazmaya gerek kalmadan, sadece Widgetleri kullanarak çok kısa sürede projeler için bir grafik arabirim geliştirilebilmektedir. Şekil 3'de Blynk'e ait bazı Widget Box'lar görülmektedir.

Bu Widget'ler; buton, led, slider, LCD, timer, display, joystick, bildirim, e-mail, twitter, GPS, ışık sensörü, yerçekimi sensörü, ivme sensörü ve yakınlık sensörü gibi özellikleri uygulamalara çok yönlü esneklik kazandırmaktadır. Blynk bulut hizmeti sayesinde sistemle ilgili sıcaklık, nem, akım, gerilim gibi sayısal veriler saklanır ve istenildiği zaman bulut server üzerinden e-mail yoluyla elde edilebilir. Birçok IoT uygulamasında ihtiyaç duyulan gerçek zaman saati Blynk widget özelliği ile kullanılabilir. Zaman güncellemesi, bulunulan bölge saat dilimi seçilerek server tarafından otomatik olarak yapılmaktadır.

### 3. Bulgular

Akıllı ısıtma uygulamasına ait gerçekleştirilen sistemin genel yapısı Şekil 4'de görülmektedir. Sistem

temel olarak sırasıyla; Wi-Fi üzerinden Blynk server ile haberleşebilen ESP32 modül, ortamın sıcaklık ve nem bilgisini ölçen DHT22 sensör, ısıtma sisteminin on-off kontrolünü sağlayan çıkış elemanı röle modülü, Blynk arayüz, Blynk server-bulut ve modem'den oluşmaktadır.

Gömülü WiFi module sahip ESP32 modülü DHT22'den aldığı sıcaklık ve nem verilerini her 10 sn'de Blynk server'a göndermektedir. DHT22'den gelen dijital bilginin okunması ve bu bilginin Blynk server'a gönderilmesi için sanal pinler kullanılmaktadır. Uygulamada nem verisinin gönderimi için V5, sıcaklık bilgisinin gönderimi içinde V6 sanal pinleri kullanılmıştır. Blynk uygulamasında, seçilen denetleyicilere ait tüm dijital ve analog pinlerin kullanılabilmesinin yanında, çok sayıda (0-127) sanal pin de kullanılabilir. Özellikle display, terminal, LCD ve gauge gibi widgetler, pratik bir kısıtlaması olmayan büyüklükte veri taşıyabilen sanal pinler yardımıyla kullanılmaktadır. Şekil 5a'da nem ve Şekil 5b'de sıcaklık verisini görüntüleyen gauge widgeti ayar penceresi görülmektedir.



Şekil 5. Blynk uygulamasında (a) nem, (b) sıcaklık verisine ait gauge widget ayar penceresi.

Android cihaza kurulan "AKILLI EVİM" uygulaması sayesinde sistemle ilgili veriler server üzerinden periyodik olarak alınmaktadır. Bu android arayüz ile ESP32 arasındaki veri aktarımı çift yönlü olup, sıcaklık, nem, haftalık program, ayar sıcaklığı gibi sayısal veriler ve ayar parametreleri görüntülenebilmekte aynı zamanda da ayarlanabilmektedir.

Şekil 6.a'da uygulamaya ait gösterge paneli görülmektedir. Panelde ortama ait sıcaklık, nem değerleri, ESP modülün WiFi sinyal seviyesi, mobil cihazın GPS konumu, twitter, e-mail, bildirim widgeti, sıcaklık ayarı, program ayarları, kombi durumu ve sıcaklık-nem grafiği bulunmaktadır. Şekil 6.b'de bildirim düzenleme penceresi görülmektedir. Sistemle ilgili sayısal değerlere ya da sanal pin değerlerine bağlı olaylar için bildirim oluşturmak mümkündür. Örnek olarak oluşturulan EVENT-1 de modüle ait WiFi sinyali %30'un altına düştüğü durumda uygulama 2 ayrı bildirim aktif hale getirir. Bunlardan ilki uygulama ekranı üzerinden yapılan bildirimdir. Diğeri ise uygulamaya önceden kaydedilen twitter hesabına gönderilen bildirimdir. Bu twitter hesabına gönderilen bildirim örneği Şekil 6.c'de verilmiştir. Bu şekilde farklı bildirim kanallarından kullanıcının önemli gördüğü olaylara ait istenilen sayıda bildirim oluşturmak mümkündür. EVENT-2 olarak oluşturulan diğeri bir bildirimde ortam sıcaklığının 27 °C'nin üzerine çıkması durumunda belirlenen e-mail adresine uygulama tarafından bildirim göndermektedir.

Akıllı ısıtma sisteminde mobil cihazından alınan GPS konum bilgisi kullanılarak ESP32 modül temeli kontrol sistemi ile olan mesafe anlık olarak "Haversine" formülü kullanılarak hesaplanmaktadır. Haversine formülü, yeryüzü üzerindeki herhangi iki noktaya ait enlem ve boylam değerlerini kullanarak noktalar arasındaki kuş-çuşu mesafenin hesaplanmasını sağlar. Yeryüzü şekilleri ve ulaşım yollarının dikkate alınmadığı bu hesaplama

yönteminin %0.3'lük bir hesaplama hatası bulunmaktadır [25]. Eşitlik 1, 2 ve 3'de Haversine ait formüller verilmiştir.

$$a = \sin^2\left(\frac{\phi_1 - \phi_2}{2}\right) + \cos\phi_1 \cdot \cos\phi_2 \cdot \sin^2\left(\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{2}\right) \quad (1)$$

$$c = 2 \cdot \text{atan}^2(\sqrt{a}, \sqrt{1-a}) \quad (2)$$

$$d = R \cdot c \quad (3)$$

Burada;  $\phi_1$ , başlangıç noktasının enlemi,  $\phi_2$ , bitiş noktasının enlemi,  $\lambda_1$ , başlangıç noktasının boylamı,  $\lambda_2$ , bitiş noktasının boylamı, d, iki nokta arası mesafe (km), R, dünyanın yarıçapı'nı (km) ifade etmektedir.

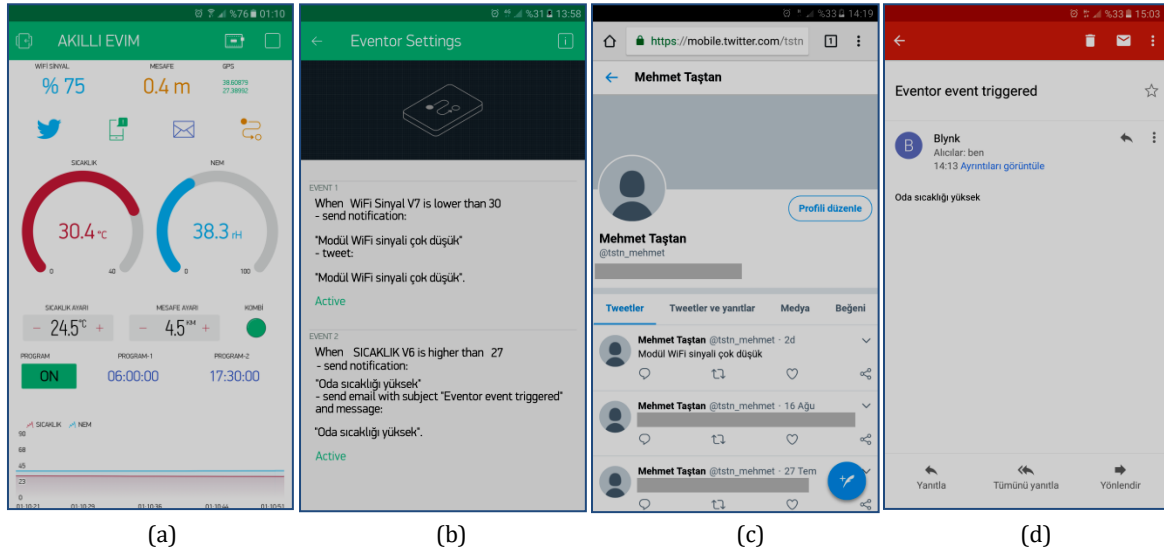
Haversine formülünün C koduna dönüştürülmüş hali Şekil 7'de görülmektedir. Formülde kullanılan dünya yarıçapı R= 6378.1 km olarak alınmıştır.

Kullanılan enlem ve boylam değerleri mobil uygulama tarafından elde edilen ve derece cinsinden değerlerdir. Haversine formülünde bu konum değerlerin radyan cinsinden kullanılması gerekmektedir. İki nokta arasındaki mesafeyi hesaplayan kod incelendiğinde başlangıç ve bitiş noktalarına ait enlem ve boylam değerlerinin radyan açısı birimine dönüştürüldüğü görülmektedir. Hesaplama sonucunda iki nokta arası mesafe "km" cinsinden bulunmaktadır. Hesaplanan mesafe değeri ayarlanan değeri geçtiğinde kombinin tüketimini azaltmak için ısı değeri uygun değere otomatik olarak düşürülür. Eğer mesafe ayarlanan değerin altına düşerse bu durumda da ideal ısı konforunun en kısa sürede sağlanması için sıcaklık ayar değerleri otomatik olarak artırılır.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

İnternet teknolojisi üzerinden birçok hizmetin verildiği günümüzde, bu altyapıyı kullanan uygulamaların sayısı sürekli olarak artmaktadır.





```

double mesafe_km(float start_lat, float start_long, float end_lat, float end_long) {
  start_lat/= 180 / PI;
  start_long/= 180 / PI;
  end_lat/= 180 / PI;
  end_long/= 180 / PI;
  float a = pow(sin((end_lat-start_lat)/2), 2) + cos(start_lat) * cos(end_lat) *
  pow(sin((end_long-start_long)/2), 2);
  mesafe = (radius_of_earth * 2 * atan2(sqrt(a), sqrt(1-a)));
  return double(mesafe);
}

```

Şekil 7. Haversine formülün C kodu.

Alt yapısı internet olan IoT teknolojisi, insanların giderek artan konfor düşkünlüğünü büyük ölçüde karşılamakta ve akıllı ve otonom cihazlara olan talebin de sürekli artmasına neden olmaktadır. Hayatımıza hızlı bir giriş yapan IoT kavramı, her geçen gün genişleyerek farklı sektör ve uygulamaları bünyesine dahil etmektedir.

Bu çalışmada IoT tabanlı yeni nesil ESP32 modül kullanarak akıllı ev uygulamalarına örnek bir akıllı ısıtma sistemi önerilmiştir. Blynk android arayüz geliştiricisi tarafından oluşturulan kullanıcı arayüzü, mobil cihazlar üzerinden ısıtma sistemine uzaktan erişim, kontrol ve izleme imkanı sunmaktadır. Akıllı ısıtma sistemi oda set sıcaklığının yanında GPS konum bilgisinden hesapladığı mesafe değerine göre çalışma durumunu otomatik olarak ayarlamaktadır. Blynk bulut hizmeti sayesinde sıcaklık ve nem gibi sayısal değerlerin zamana bağlı değişimleri sürekli olarak kaydedilmekte, istendiği zaman e-mail adresine server tarafından gönderilmektedir. Akıllı ısıtma sistemi düşük sıcaklık, yüksek sıcaklık, modül WiFi sinyal seviyesi, yüksek nem seviyesi, ısıtma sisteminin on-off durumları gibi birçok çalışma parametresini kullanıcılara twitter, e-mail ve kullanıcı ekranı üzerinden bildiri olarak gönderebilmektedir. Geliştirilen bu akıllı ısıtma sistemi enerji tüketimini azaltmanın yanında kullanıcılara ısı ve kullanım konforu da sağlamaktadır.

## Kaynakça

- [1] Bröring, A., Schmid, S., Schindhelm, C. K., Khelil, A., Kabisch, S., Kramer, D., López, E. 2017. Enabling IoT ecosystems through platform interoperability. IEEE software, 34(1), 54-61.
- [2] Shah, J., Mishra, B., 2016. Customized IoT enabled wireless sensing and monitoring platform for smart buildings. Procedia Technology, 23, pp.256-263.
- [3] Gupta, R., Singh, K. K. 2018. IOT Door Monitoring System using Android Application. Trends in Opto-Electro and Optical Communications, 7(3), 21-24.
- [4] Mahindar, R., Prakash, M., Ghosh, S., Mukherjee, S., Ghosh, R. 2018. IoT-based Home Appliances Control System Using NodeMCU and Blynk Server, 6(5), 16-22.
- [5] Bohora, B., Maharjan, S., Shrestha, B. R. 2016. IoT Based Smart Home Using Blynk Framework. Zerone Scholar, 1(1), 26-30.
- [6] Evans, D., 2011. The internet of things: How the next evolution of the internet is changing everything. CISCO white paper, 1(2011), 1-11.
- [7] Gökozan, H., Taştan, M., Sarı, A., 2017. Smart Cities and Management Strategies. Gokbunar A. R., Virlanuta F. O., Zungun, D. (Ed.) 2017 Socio-



- Economic Strategies içinde (115-123), LAMBERT Academic Publishing, 244s,
- [8] Lynggaard, P., Skouby, K. E. 2016. Complex IoT Systems as Enablers for Smart Homes in a Smart City Vision. *Sensors*, 16(11), 1840.
- [9] Calvillo, C. F., Sánchez-Miralles, A., Villar, J. 2016. Energy management and planning in smart cities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 273-287.
- [10] Harper, R. (Ed.). 2006. *Inside the smart home*. Springer Science & Business Media.
- [11] Stojkoska, B. L. R., Trivodaliev, K. V. 2017. A review of Internet of Things for smart home: Challenges and solutions. *Journal of Cleaner Production*, 140, 1454-1464.
- [12] Taştan, M., Gökozan, H. 2018. An Internet of Things Based Air Conditioning and Lighting Control System for Smart Home. *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS)*, 50(1), 181-189.
- [13] Kulkarni, A., Mukhopadhyay, D. 2018. Internet of Things Based Weather Forecast Monitoring System. *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Computer Science*, 9(3), 555-557.
- [14] Marinakis, V., Doukas, H. 2018. An Advanced IoT-based System for Intelligent Energy Management in Buildings. *Sensors*, 18(2), 610.
- [15] Kamiński, C., Soininen, J.P., Taumberger, M., Dantas, R., Toscano, A., Salmon Cinotti, T., Filev Maia, R., Torre Neto, A., 2019. Smart water management platform: lot-based precision irrigation for agriculture. *Sensors*, 19(2), 276.
- [16] Taştan, M. 2018. IoT Based Wearable Smart Health Monitoring System. *Celal Bayar University Journal of Science*, 14(3), 343-350.
- [17] Öcal, H., Doğru, İ. A., Barışçı, N. 2019. Akıllı ve Geleneksel Giyilebilir Sağlık Cihazlarında Nesnelerin İnterneti. *Politeknik Dergisi*, 22(3), 695-714
- [18] Çaylı, A., Akyüz, A., Baytorun, A. N., Boyacı, S., Üstün, S., Kozak, F. B. 2017. Sera Çevre Koşullarının IOT Tabanlı İzleme ve Analiz Sistemiyle Kontrolü. *Türk Tarım-Gıda Bilimi ve Teknolojisi Dergisi*, 5(11), 1279-1289.
- [19] Gökozan, H., Taştan, M., Sarı, A. 2017. Akıllı Şehirler ve Yönetim Stratejileri, II. Uluslararası Stratejik Araştırmalar Kongresi, Antalya, TÜRKİYE
- [20] Shafiee, S., Topal, E. 2009. When will fossil fuel reserves be diminished?, *Energy policy*, 37(1), 181-189.
- [21] Ahmad, M. W., Mourshed, M., Yuce, B., Rezgui, Y. 2016. Computational intelligence techniques for HVAC systems: A review. *Building Simulation* 9(4), 359-398.
- [22] Iqbal, S., Khan, S., Malik, A., Ahmad, I., Javaid, N. 2018. IoT Operating System Based Fuzzy Inference System for Home Energy Management System in Smart Buildings. *Sensors*, 18(9), 2802.
- [23] Espressif, 2018. ESP32, [Son Erişim: 31.08.2018] <https://www.espressif.com/en/products/hardware/esp32/overview>
- [24] Aosong Electronics, 2010. Digital-output relative humidity & temperature sensor/module, [Son Erişim: 16.08.2018] <https://www.sparkfun.com/datasheets/Sensors/Temperature/DHT22.pdf>
- [25] Movable Type Scripts, 2018. Calculate distance, bearing and more between Latitude/Longitude points, [Son Erişim: 04.09.2018] <https://www.movable-type.co.uk/scripts/latlong.html>

## Karasu Nehri Su Kalitesinin Farklı Su Kalite İndeksleri Açısından Değerlendirilmesi

Alper ALVER<sup>\*1</sup>, Emine BAŞTÜRK<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 68100, Aksaray, Türkiye

(Alınış / Received: 18.02.2018, Kabul / Accepted: 11.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Karasu nehri,  
Su kalite indeksi,  
İzleme,  
Ulusal Sanitasyon Vakfı,  
Kanada Çevre Bakanlığı Konseyi,  
Oregon

**Özet:** Yağışların azaldığı, tarımsal ve endüstriyel faaliyetlerin giderek arttığı İç Anadolu bölgesinde, su kaynaklarının üzerindeki baskıda her geçen gün artmaktadır. Biyolojik ihtiyaçlar, entegre çevre yönetimi ve sürdürülebilir kalkınma hedefleri için su kaynaklarının kalitesi ve miktarı önemlidir. Su kalitesini etkileyen birçok parametrenin aynı anda yorumlanarak su kalitesinin belirlenmesi hem karmaşık hem maliyetli hem de uzun zaman almaktadır. Bu sebeple su kalitesinin daha anlaşılabilir bir şekilde yorumlanmasını sağlayan su kalite indeksi modelleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada, Aksaray İlinin önemli içme su kaynaklarından biri olan Karasu Nehri'nin su kalitesi Aralık 2015 ve Kasım 2016 tarihleri arasında bir yıl süreyle izlenilmiş olup nehrin genel su kalitesi 3 farklı su kalite indeksi modeli ile değerlendirilmiştir. İçme suyu elde edilen veya elde edilmesi planlanan yüzeysel suların kalitesine dair yönetmeliğe göre NH<sub>4</sub>-N, BOİ<sub>5</sub>, Co, fekal koliform, Ba, Cu, Zn ve çözülmüş oksijen parametrelerinin sınır değerlerini aştığı ve suyun kalitesini etkileyen ana parametreler olduğu saptanmıştır. Ayrıca su kaynağının yüzey su kalite sınıfının NO<sub>2</sub>, B, Cd ve Zn parametrelerine bağlı olarak "IV" olduğu tespit edilmiştir. Uygulanan model sonuçlarına göre ise Karasu Nehri'nin su kalitesi, Ulusal Sanitasyon Vakfı Su Kalite İndeksine (USV SKİ) göre "orta", Kanada Çevre Bakanlığı Konseyi Su Kalite İndeksine (KÇBK SKİ) göre "kötü" ve Oregon Su Kalite İndeksine (O SKİ) göre de "kötü" seviyede olarak tespit edilmiştir.

## Evaluation of Karasu River Water Quality in Terms of Different Water Quality Indexes

### Keywords

Karasu river,  
Water quality index,  
Monitoring,  
National Sanitation Foundation,  
Canadian Council of Ministers of the  
Environment,  
Oregon

**Abstract:** In the Central Anatolia region where precipitation decreases and agricultural and industrial activities are increasing, the pressure on water resources is increasing day by day. The quality and quantity of water resources are important for biological needs, integrated environmental management and sustainable development goals. It is both complicated and costly to determine the water quality by interpreting many parameters affecting water quality at the same time. For this reason, water quality index models are used to provide a better understanding of the water quality. In this study, the water quality of Karasu River, which is one of the important drinking water resources of Aksaray Province, was monitored between December 2015 and November 2016 for one year and the overall water quality of the river was evaluated with 3 different water quality index models. It was determined that NH<sub>4</sub>-N, BOD<sub>5</sub>, Co, fecal coliform, Ba, Cu, Zn and dissolved oxygen parameters exceed the limit values of the regulation of drinking water obtained or planned surface water quality and the main parameters affecting the quality of water. In addition, the surface water quality class of water source was determined to be "IV" depending on NO<sub>2</sub>, B, Cd and Zn parameters. According to the model results, the water quality of the Karasu River was "moderate" according to the National Sanitation Foundation Water Quality Index, "bad" according to the Canadian Council of Ministers of the Environment, and "bad" according to the Oregon Water Quality Index.

## 1. Giriş

Su, canlıların yaşamında en önemli doğal kaynaktır. Ekonomik ihtiyaçlar, biyolojik ihtiyaçlar ve her türlü büyüme faaliyetlerini sürdürmek için tatlı suyu tedarik etmek en önemli sorundur. Çağımızda nüfus artışı, kentleşme, sanayileşme ve yoğun tarımsal faaliyetlerden dolayı tatlı su kaynakları her geçen gün kirlenme riski ile karşı karşıya kalmakta ve azalmaktadır. Toplumsal ihtiyaçları karşılamak için yüzeysel su kaynaklarının yetersiz olması yer altı su kaynaklarının önemini daha da arttırmaktadır. Ülkemizdeki birçok il ve ilçe, içme suyu ihtiyaçlarını yeraltı ve yüzey sularından karşılamaktadır. Sucul ekosistemin devamlılığı, endüstriyel, tarımsal ve evsel kullanımların sürekliliği için su kaynaklarında düzenli olarak su kalitesinin izlenilmesi gereklidir. Su kalitesinin değerlendirilmesi, genel olarak risk içeren birçok su kalite parametresi olduğu için karmaşık bir uygulama olabilmektedir [1]. Su kaynaklarından alınan büyük hacimli örneklerde su kalitesini değerlendirmek için birçok parametrenin analiz edilmesi de kolay bir uygulama değildir [2]. Su kalitesini değerlendirmek için kullanılan geleneksel yöntemler, deneysel olarak belirlenen parametre değerlerinin mevcut yönetmelik ve/veya kılavuzlarla karşılaştırılmasına dayanmaktadır [3]. Su kalitesi indeksleri, veri hacmini büyük ölçüde en aza indiren ve su kalitesi durumunun ifadesini basitleştiren yaklaşımlardır. Su kalitesi indeksinin hesaplanması, fiziko-kimyasal ve bakteriyolojik parametrelerin sayısına bağlıdır. Lokal bölgelerin genel su kalitesini verimli bir şekilde değerlendirmek için farklı su kalitesi indeksleri geliştirilmektedir. Birçok Ulusal ve Uluslararası kuruluş su kalitesi değerlendirme ve kirlilik kontrolünde çeşitli su kalite parametrelerini dikkate alarak farklı kullanımlar için kendilerine özgü su kalitesi kriterleri tanımlamaktadırlar. Dünya çapında geliştirilen farklı su kalitesi göstergelerine örnek olarak ABD Ulusal Sağlık Hizmetleri Kurumu Su Kalite İndeksi (USV SKİ), Kanada Çevre Bakanlığı Konseyi Su Kalite İndeksi (KÇBK SKİ), Kolombiya Su Kalite İndeksi (K SKİ) ve Oregon Su Kalite İndeksi (O SKİ) verilebilir [4-7]. Bu indeksler, standartlara göre farklı parametreleri karşılaştırarak su kalitesini tek bir değerde ifade etmektedirler. Dünya çapında genel olarak kabul edilmiş bir su kalite indeksi olmamasına rağmen, bazı ülkeler su kalitesi indekslerinin geliştirilmesinde birleşerek su kalitesi verilerini topluca kullanmış ve kullanmaktadır. Bu yöntem su kalitesi indekslerinin farklı bölgelerde uygulanabilirliklerini arttırmaktadır.

Genel olarak, su kalitesi indeksleri dört ana gruba ayrılmaktadır [8]. İlk olarak, genel indeksler: bu indeksler su tüketimlerini dikkate almaz ve USV SKİ gibi genel su kalitesinin değerlendirilmesi amacıyla kullanılmaktadır. İkincisi, spesifik tüketim indeksleridir: suyun sınıflandırılması, Oregon ve Kolombiya indeksleri gibi içme, endüstriyel ve ekosistem koruma vb. tüketim türünün ve uygulamasının öncülerindedir [9]. Üçüncüsü,

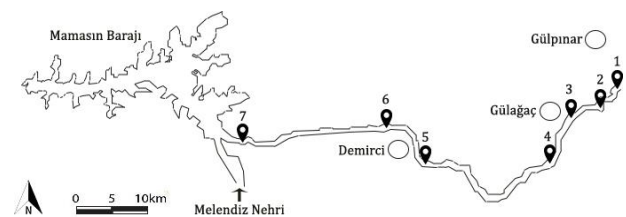
tasarım veya planlama indeksleri: su kalitesi yönetimi projelerinin planlanmasından karar verme aşamasına kadar birçok adımında yardımcı bir araç olarak kullanılmaktadır. Dördüncüsü, istatistiksel indeksler: Bu indeksler kişisel görüşü en aza indirerek ve istatistiksel yöntemlerin bulgularına dayanmaktadır. Verilerin değerlendirilmesinde istatistiksel yaklaşımlar kullanılmaktadır. İstatistiksel yaklaşımın önemli adımı su kalitesi gözlemlerine uygun varsayımların türetilmesidir. İlk üç indeks aynı zamanda uzman görüşü (EO) yaklaşımı olarak ta adlandırılmaktadır. Aynı su kalite parametreleri için belirlenen farklı etkinlik katsayılarından dolayı EO öznel bir yaklaşım olarak ifade edilmektedir [10]. Uzmanlar tarafından belirlenen farklı katsayılar nedeniyle nesnellik ve karşılaştırılabilirlik oranları azdır. Bu nedenle birçok alternatif indeks geliştirilmiştir. İndekslerin geliştirilmesinde istatistiksel yaklaşımlar kullanarak öznel varsayımlar azaltılmaya çalışılmaktadır. Ayrıca istatistiksel yaklaşımlar, su kalitesinin değerlendirmesinde önemli olarak belirlenen su kalite parametrelerinin ağırlıklı etkilerinin ortaya konulmasında da faydalıdır [11].

Bu çalışmada Aksaray İline içme suyu temin edilen Mamasın Baraj gölünü besleyen iki nehirden biri olan Karasu Nehrinin genel su kalitesi USV, KÇBK ve O SKİ'lerine göre değerlendirilmiştir. Bunun yanı sıra su kalite parametreleri İçme Suyu Elde Edilen veya Elde Edilmesi Planlanan Yüzeysel Suların Kalitesine Dair Yönetmelik, Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği ve TS 266 içme suyu standartları ve WHO kılavuzlarında yer alan sınır değerlere göre yorumlanmıştır. Yapılan değerlendirmeler sonrasında su kalitesini düşüren parametrelerin sinerjik etkisi nedeniyle ortaya çıkan su kalite sınıfı belirlenebilmiş ve çok sayıdaki parametre içerisinde olumsuz yönde en fazla etki eden parametreler istatistiki olarak tespit edilebilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Çalışma Alanı

34° 20' – 34° 38' batı boylamları ve 38° 36' – 38° 43' kuzey enlemleri arasında yer alan Karasu Nehri, Aksaray İli Gülpınar İlçesinden doğarak Mamasın Barajına dökülmekte ve yaklaşık 16,5 km<sup>2</sup>'lik bir yüzey alanına sahiptir. Aksaray İlinin en büyük içme suyu kaynaklarından biri olan Karasu Nehri, yıllık ortalama 600-4200 L s<sup>-1</sup> debiye sahiptir. Çalışma alanı Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Çalışma alanının harita üzerinde gösterimi.

12 ay süren arazi çalışmaları süresince Karasu Nehri üzerinde yer alan Gülpınar, Gülağaç ve Demirci ilçelerinin giriş ve çıkışlarından ve Karasu Nehrinin Mamasın Barajına döküldüğü nokta dahil toplam 7 noktadan su örnekleri toplanmıştır. Su örnekleri ağız kapalı steril cam numune kaplarına alınarak soğuk zincir uygulaması ile laboratuvara aktarılmıştır. Laboratuvarda analizlerine 24 saat geçmeden başlanılmıştır.

## 2.2. Analitik Yöntemler

Sıcaklık, pH, iletkenlik, toplam çözünmüş katı madde ve çözünmüş oksijen parametreleri portatif multiparametre ölçer kullanılarak, bulanıklık parametresi ise bulanıklık ölçer kullanılarak sahada analiz edilmiştir.

KOİ parametresi kapalı reflux yöntemine göre BOİ<sub>5</sub> parametresi ise oksitop yöntemi ile analiz edilmiştir. Toplam azot, Shimadzu TOC-V/TNM-1 cihazı ile SM 5310 B metoduna uygun olarak ve amonyak azotu tayini ise SM 4500-NH<sub>3</sub> C 'ye uygun olarak spektrofotometrik olarak gerçekleştirilmiştir. Toplam Fosfor tayini de spektrofotometrik olarak SM 4500-P D metoduna göre gerçekleştirilmiştir.

Anyonlar (F, Cl, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub> ve SO<sub>4</sub>), Dionex IC 1000 cihazı ile SM 4110 B metoduna göre analiz edilmiştir. Katyonlar (Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se ve Zn) ise Perkin Elmer Optima 2100 DV cihazı ile EPA 200.7 metoduna göre analiz edilmiştir.

Fekal koliform (*Escherichia coli*) tayinleri TS EN ISO 9308-1 metoduna göre gerçekleştirilmiştir [12, 13]. Tüm laboratuvar analizleri, Aksaray Üniversitesi Çevre Mühendisliği Laboratuvarlarında su ve atıksu değerlendirilmesinde kullanılan standart metotlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir [14].

## 2.3. Su Kalite İndeksleri

SKİ başlangıçta Amerika Birleşik Devletleri'nde Horton tarafından çözünmüş oksijen, pH, koliformlar, iletkenlik, alkalinite ve klorür gibi en yaygın kullanılan 10 su kalite parametresi seçilerek geliştirilmiştir [10]. Daha sonra bu yöntem Avrupa, Afrika ve Asya'daki birçok ülkede uygulanmaya başlamış ve kabul görmüştür. Parametrelerin ağırlıklı etkisi suyun kullanım amacına göre belirlenen parametrenin önemini yansıtmakta ve bu değerler SKİ'de önemli bir etkiye sahiptirler. 1970 yılında Brown grubu Horton'un indeksine benzer yeni bir SKİ de geliştirmiştir [15]. Brown indeksi ise parametrelerin tekil ağırlıklı etkilerine dayanmaktadır. Son zamanlarda ise SKİ konsepti için çeşitli bilim adamları ve uzmanlar tarafından birçok değişiklik yapılmıştır [16, 17]. Genel bir SKİ yaklaşımı, aşağıdaki üç adımda açıklanan en yaygın faktörlere dayanmaktadır [18]:

- ✓ Parametre seçimi: Suyun kullanım amacına göre uzmanların, ajansların veya devlet kurumlarının kararı ile kılavuzlarda ya da yönetmeliklerde belirtilen parametreler baz alınır. Parametrelerin oksijen seviyesi, ötrofikasyon, sağlık yönleri, fiziksel özellikleri ve su kalitesi üzerinde etkisinin önemine göre çözülmüş maddeler arasından seçilmesi önerilmektedir [19].
- ✓ Alt İndeks olarak kabul edilen her bir parametre için kalite fonksiyonunun (eğrisinin) belirlenmesi: Farklı konsantrasyon birimlerine sahip parametrelerin aynı şekilde değerlendirilebileceği bir ölçek olan birimsiz değerlere dönüştürülmesidir.
- ✓ Matematiksel ifade ile alt indekslerin birleştirilmesi: Genellikle aritmetik veya geometrik ortalamalar alınarak yapılmaktadır.

### 2.3.1. Ulusal sanitasyon vakfı su kalite indeksi (USV SKİ)

Parametrelerin seçilmesinde, ortak bir ölçek geliştirilmesinde ve ağırlık etkilerinin belirlenmesinde çalışmalar büyük bir titizlikle yürütülerek USV SKİ yöntemi geliştirilmiştir. Çalışmalar Ulusal Sanitasyon Vakfı tarafından desteklendiğinden dolayı bu yöntem USV SKİ olarak isimlendirilmiş ve kritik derece kirleşmiş çeşitli su kütlelerinin SKİ'lerini hesaplamak için kullanılmıştır. Farklı su kaynaklarının kalitesini karşılaştırmak için önerilen bu yöntem sıcaklık, pH, bulanıklık, fekal koliform, çözünmüş oksijen, biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ<sub>5</sub>), toplam fosfat, nitrat ve toplam çözünmüş katı madde olmak üzere 9 adet su kalite parametresine dayanmaktadır [15, 20]. Su kalite parametrelerinin verileri sayısal bir Q<sub>i</sub> değerinin elde edildiği ağırlıklı etki eğrisi grafiğine aktarılmaktadır. USV SKİ için matematiksel ifade Denklem 1'de verilmiştir.

$$USV SKİ = \sum_{i=1}^n Q_i W_i \quad (1)$$

Burada; Q<sub>i</sub>= su kalitesi parametresi için alt indeks; W<sub>i</sub>= su kalitesi parametresiyle ilişkili ağırlık ve n = su kalitesi parametrelerinin sayısıdır. Q<sub>i</sub> değerleri, incelenen dokuz parametrenin konsantrasyonlarına karşılık gelen değerler olup, bu değerlerin okunacağı abaklar "Field Manual for Water Quality Monitoring" adlı kitapta yer almaktadır [21]. Denklem 1 de bahsedilen su kalitesi parametresiyle ilişkili ağırlıklı etki (W<sub>i</sub>) değerleri Tablo 1'de verilmiştir [22].

### 2.3.2. Kanada konseyi çevre bakanlığı su kalite indeksi (KÇBK SKİ)

Kanada yönetimi tarafından hem yönetmelik ve kanunlarda kullanılan hem de halkın bilgilendirilmesi için geliştirilen KÇBK SKİ su kalitesi sınıfını ölçtlendirmek için formüle edilmiş tutarlı bir

**Tablo 1.** Ulusal sanitasyon vakfı su kalite indeksinde kullanılan parametrelere ait ağırlıklı etki değerleri.

Parametre	Ağırlık değeri (Wi)
Çözünmüş oksijen	0,17
Fekal Koliform	0,15
pH	0,12
BOI <sub>5</sub>	0,1
NO <sub>3</sub>	0,1
PO <sub>4</sub>	0,1
Sıcaklık	0,1
Bulanıklık	0,08
Toplam çözünmüş madde	0,08
$\sum W_i$	1,00

yöntemdir. Kanada Çevre Bakanlığı Konseyi altında kurulan bir komite, çeşitli ülkelerdeki pek çok su kurumu tarafından ufak tefek değişikliklerle uygulanabilecek KÇBK SKİ'yi geliştirmiştir [6, 23, 24]. Bu yöntem, suda yaşayan canlıların korunmasına yönelik yüzey suyunun spesifik kurallara uygun olarak değerlendirilmesi için geliştirilmiştir. Parametreler bir numune alma noktasından diğerine değişebilmekte ve örnekleme protokolü en az dört kez örneklenmiş en az dört parametre gerektirmektedir [25, 26]. KÇBK SKİ yönteminde indeks değerleri Denklem 2 kullanılarak hesaplanmıştır [27].

$$K\check{C}BK\ SK\check{I} = 100 - \frac{\sqrt{F_1^2 + F_2^2 + F_3^2}}{1,732} \quad (2)$$

Kapsam (F1)= Başarısız değişkenlerin sayısıdır ve Denklem 3 ile ifade edilir.

$$F_1 = 100 * \frac{\text{Başarısız parametre sayısı}}{\text{Toplam parametre sayısı}} \quad (3)$$

Frekans (F2)= Hedeflere ulaşılma sayısıdır ve Denklem 4 ile ifade edilir.

$$F_2 = 100 * \frac{\text{Başarısız analiz sayısı}}{\text{Toplam analiz sayısı}} \quad (4)$$

Genlik (F3)= Başarısız analiz değeridir ve üç adımda çözümlenir (Denklem 5-7).

$$(a) \text{ sapma}_i = \frac{\text{Başarısız analiz değeri}_i}{\text{Hedef analiz değeri}_i} - 1 \quad (5)$$

$$(b) \text{ nse} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{sapma}_i}{\text{Toplam analiz sayısı}} \quad (6)$$

$$(c) F_3 = \frac{\text{nse}}{0,01 * \text{nse} + 0,01} \quad (7)$$

Elde edilen SKİ değeri Tablo 2'ye göre değerlendirilmiştir. Hesaplamada kullanılan hedef analiz değeri (Çalışma alanının bulunduğu ülkenin yönetmelik sınır değerleri) Tablo 3'te verilmiştir.

### 2.3.3. Oregon su kalite indeksi (O SKİ)

Oregon su kalite indeksi yöntemi, Oregon bölgesinde bulunan akarsuların genel su kalitesini değerlendirmek ve bu yöntemin diğer coğrafi bölgelerde uygulanmasını sağlamak için bir puanlama sistemi oluşturmakta ve sekiz su kalitesi parametresini tek bir sayıda birleştirmektedir. Bu yöntemde ele alınan parametreler sıcaklık, çözünmüş oksijen, biyokimyasal oksijen ihtiyacı, pH, amonyak ve nitrat azotu, toplam fosfor, toplam katı madde ve fekal koliformdur [19, 28]. O SKİ, Delphi metodunu parametre seçimi için kullanan USV SKİ'den sonra tasarlanmıştır. Yasal olarak zorunlu olan su kalitesi izleme çalışmalarında su kalitesi durumunu ve kirlilik eğilimlerini ifade etmektedir. İndeks, parametrelerin ağırlıklı etkilerinin belirlenmesinde yasal limitleri dikkate almaz ve harmonik ortalamalarını kullanmaktadır. Bu SKİ yönteminin matematiksel ifadesi Denklem 8'de verilmiştir.

$$O\ SK\check{I} = \sqrt{\frac{n}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{SI_i^2}}} \quad (8)$$

Bu denklemde, n = alt indis sayısı ve SI = parametrenin alt indeksidir. Ayrıca, bu O SKİ'nin derecelendirme ölçeği de Tablo 1'de verilmiştir [29]. Parametrelerin alt indeks değerleri, her parametrenin konsantrasyonlarına karşılık gelen değerler olup, bu değerlerin okunacağı abaklar ilgili kaynakta belirtilmiştir [29].

USV, KÇBK ve O SKİ yöntemlerinde su kalitesi değerlerine karşılık gelen su kalitesi derecelendirilmeleri Tablo 2'de verilmiştir.

**Tablo 2.** Farklı su kalite indeksi yöntemlerine göre su kalitesi değerleri.

SKİ Değeri	Su Kalite Derecelendirmesi
<b>Ulusal Sanitasyon Vakfı Su Kalite İndeksi</b>	
91-100	Mükemmel
71-90	İyi
51-70	Orta
26-50	Kötü
0-25	Çok kötü
<b>Kanada Çevre Bakanlığı Konseyi Su Kalite İndeksi</b>	
95-100	Mükemmel
80-94	İyi
60-79	Uygun
45-59	Marjinal
0-44	Kötü
<b>Oregon Su Kalite İndeksi</b>	
90-100	Mükemmel
85-89	İyi
80-84	Uygun
60-79	Kötü
0-59	Çok kötü

### 3. Bulgular

#### 3.1. Yüzeysel Su Karakterizasyonu

Aksaray İlinin önemli içme suyu kaynaklarından biri olan Karasu Nehrinde yapılan izleme çalışmasında, yedi farklı numune alma noktasından Aralık 2015-Kasım 2016 tarihleri arasında alınan örneklerde 35 parametrenin analizi yapılmıştır. Analiz edilen parametrelerin minimum, maksimum, ortalama ve standart sapma değerleri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3'te verilen parametreler arasında fiziksel parametreler (pH, iletkenlik, bulanıklık), kimyasal oksijen ihtiyacı, biyokimyasal oksijen ihtiyacı, çözülmüş oksijen), besi maddeleri (NH<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub>), diğer anyonik ve katyonik maddeler (F, Cl, SO<sub>4</sub>, Ba, Ca, K, Mg, Na) ve ağır metaller (Al, As, B, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Zn) yer almaktadır. Belirlenen bu parametreler su kalitesinin izlenmesinde önemli olan ve tüketici üzerinde doğrudan ve/veya dolaylı olarak etkisi olan parametrelerdir.

Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği (YSKY) baz alınarak su kalitesi incelenecek olursa toplam azot, toplam fosfor, NH<sub>4</sub>-N, KOİ, BOİ<sub>5</sub>, Mn ve Se parametrelerinin yönetmelik sınır değerlerini bazı zamanlarda aştığı görülmektedir. Mevsim değişimlerin NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, B, Cd, Co, Zn ve fekal koliform konsantrasyonlarını olumsuz etkilemesi neticesinde su kaynağının kalite sınıfı III ve IV'e kadar düşebilmektedir. Ayrıca bu parametreler TS 266 'da belirtilen sınır değerleri de aşmaktadır. Yani su kalitesinin bozulması ile birlikte içilebilirliği azalmakta ve arıtım ihtiyacı artmaktadır. Su kalitesinin düşmesinin bir sebebi de evsel ve endüstriyel atıksu kanallarından nehre sızma ve deşarjların olması ve nehir etrafından yapılan çeşitli tarımsal faaliyetlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Karasu Nehrinde organik madde değerlerinin yüksek olması suyun kaynak bölgesinin sulak alan özelliğine sahip olmasıyla açıklanabilir. Sulak alanlar tipik olarak organik zenginliği yüksek ortamlar olduğundan, Karasu Çayındaki yüksek organik madde derişimin doğal kökenli olduğu söylenebilir. Bu tür doğal organik madde içeren kaynaklardan içme suyu temini tat, koku ve kanserojen dezenfeksiyon yan ürünleri oluşturma potansiyelinin yüksek olması sebebiyle insan sağlığı açısından risk oluşturmaktadır.

Alg patlaması (ötrofikasyon)'na sebep olan temel parametrelerden birisi olan azot, çeşitli formlarında (amonyum, nitrit, nitrat, toplam azot) izlenmiştir. Bu formlar ötrofikasyonun yanında, toksisite (amonyum), insan sağlığı (nitrit-nitrat) ve su kalitesi

(arıtımda oluşan kloraminler) açılarından önem taşımaktadır.

Karasu Nehrinde kurak ve yağışlı dönemlerin her ikisinde amonyum ve nitrite rastlanmıştır. Sularda bu tür maddelerin varlığı; ortama uzun zamanlarda azotlu organik madde girişinin olduğunu gösterir.

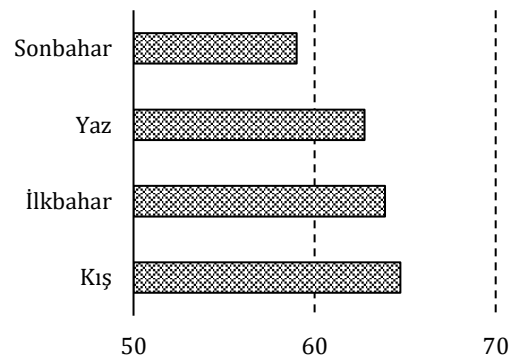
#### 3.2. Su Kalite İndeks Modelleri

Birçok parametrenin takibinin yapıldığı izlenebilirlik çalışmalarında su kaynağı üzerinde etkili olan parametreleri belirlemek amacıyla farklı istatistikî metotlara başvurulmaktadır. İstatistikî hesaplarla parametrelerinin öneminin belirlenmesi ve su kaynağının bu parametreler üzerinden derecelendirilmesi çoğu zaman su kalite indeksi modelleri ile yapılmaktadır. Literatürde bu konuda yapılan farklı çalışmalar mevcuttur. Debels vd., (2005), su kalite indeksinde BOİ parametresi yerine zaman ve maliyet açısından KOİ parametresini kullanmışlardır. Modifiye edilen SKİ değeri ile orijinal SKİ değeri arasında çok fark olmadığını kanıtlamışlardır (R<sup>2</sup>= 0,97) [3]. Karami vd. (2009), su kalitesinin belirlenmesinde kullanılan kimyasal indikatörler ile SKİ arasında olan ilişkiyi araştırmışlardır. Bu çalışma sırasında, SKİ ve Ç.O., KOİ, BOİ<sub>5</sub>, fosfat arasında kübik etki, SKİ ve pH, sıcaklık, toplam katı madde arasında üstel bir ilişki gözlemlenmiştir [30].

Bu çalışmada ise Karasu Nehrinin 12 ay boyunca izlenmesi sonrasında elde edilen veri setine USV, KÇBK ve O SKİ modelleri uygulanarak sonuçlar istatistikî olarak yorumlanmıştır.

##### 3.2.1. Ulusal sanitasyon vakfı su kalite indeksi

USV'nin önermiş olduğu indekste dokuz su kalite parametresi kullanılarak su kaynağı "çok kötü" ile "mükemmel" arasında 5 sınıfa ayrılabilir. Karasu Nehrinin aylık periyotlarda numune alma noktası bazında USV SKİ değerlerinin değişimi Tablo 4'te özetlenmiştir. USV SKİ değerlerinin mevsimsel ortalamaları da Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. USV SKİ'nin mevsime göre değişimi.



**Tablo 3.** Su kalite parametrelerinin istatistikî verileri ve sınır değerleri. (

Parametre	En		Ortalama	Standart Sapma (n=84)	Sınır Değerler	Yüzeysel Su Kalite Sınıfı <sup>d</sup>	Kullanılan SKİ
	Yüksek	Düşük					
Toplam Azot	4,147	0,285	2,001	0,814	<3,500 <sup>d</sup>	-	Oregon
Toplam Fosfor	0,177	0,002	0,077	0,040	<0,03 <sup>d</sup>	II	Oregon
NH <sub>4</sub> -N	1,527	0,034	0,217	0,288	0,05 <sup>a</sup> - 0,20 <sup>d</sup>	II	KÇBK
KOİ	45,38	<10,00	9,417	8,094	15,00 <sup>e</sup> - 25,00 <sup>d</sup>	I	KÇBK
BOİ <sub>5</sub>	27,23	<3,000	5,650	4,856	<3,0 <sup>a</sup> - 4,0 <sup>d</sup>	II	USV, Oregon
F	0,919	0,029	0,379	0,197	1,00 <sup>d</sup> - 1,50 <sup>e</sup>	I	KÇBK
Cl	75,85	28,24	36,73	9,004	200,0 <sup>a</sup>	-	KÇBK
NO <sub>2</sub>	1,705	0,071	0,356	0,276	0,500 <sup>e</sup>	IV	KÇBK
NO <sub>3</sub>	33,50	2,389	10,72	5,258	50,00 <sup>e</sup>	III	USV, KÇBK
PO <sub>4</sub>	0,092	< 0,005	0,041	0,026	0,400 <sup>e</sup>	-	USV, KÇBK
SO <sub>4</sub>	52,36	9,140	21,31	9,874	250,0 <sup>e</sup>	-	KÇBK
Al	0,106	0,004	0,044	0,022	0,200 <sup>e</sup> - ≤0,300 <sup>d</sup>	I	KÇBK
As	0,039	0,011	0,018	0,005	0,010 <sup>e</sup> - ≤0,020 <sup>d</sup>	I	KÇBK
B	9,781	0,202	1,628	2,500	0,001 <sup>e</sup> - >1,000 <sup>d</sup>	IV	KÇBK
Ba	0,619	< 0,005	0,084	0,110	0,100 <sup>a</sup> - ≤1,000 <sup>d</sup>	I	KÇBK
Ca	202,3	12,83	66,64	24,82	1000 <sup>c</sup>	-	KÇBK
Cd	0,091	< 0,005	0,011	0,028	0,005 <sup>e</sup> - >0,007 <sup>d</sup>	IV	KÇBK
Co	0,411	< 0,005	0,063	0,109	0,010 <sup>a</sup> - 0,010 <sup>d</sup>	III	KÇBK
Cu	0,036	< 0,005	0,005	0,007	≤0,020 <sup>d</sup> - 0,020 <sup>a</sup>	I	KÇBK
Fe	0,422	< 0,005	0,139	0,148	0,200 <sup>e</sup> - ≤0,300 <sup>d</sup>	I	KÇBK
K	33,30	4,482	13,00	5,031	3700 <sup>b</sup>	-	KÇBK
Mg	92,31	6,790	35,83	14,41	200,0 <sup>c</sup>	-	KÇBK
Mn	0,478	< 0,005	0,042	0,077	0,050 <sup>e</sup> - 0,100 <sup>d</sup>	I	KÇBK
Na	147,7	23,44	59,04	19,85	200,0 <sup>e</sup>	-	KÇBK
Ni	0,092	< 0,005	0,018	0,020	≤0,020 <sup>d</sup> - 0,020 <sup>e</sup>	I	KÇBK
Pb	0,052	< 0,005	0,020	0,017	≤0,010 <sup>d</sup> - 0,010 <sup>e</sup>	I	KÇBK
Se	0,017	< 0,005	0,007	0,004	≤0,010 <sup>d</sup>	I	KÇBK
Zn	1,326	0,017	0,492	0,296	≤0,100 <sup>d</sup> - 0,500 <sup>a</sup>	IV	KÇBK
pH*	8,650	6,290	7,593	0,660	6.5-8.5 <sup>d</sup>	I	USV, Oregon, KÇBK
İletkenlik*	936,0	449,0	589,2	94,19	<400 <sup>d</sup>	II	KÇBK
TÇKM	627,1	300,8	394,8	63,11	-	-	USV, Oregon
Ç. Oksijen	14,73	3,090	8,526	2,447	> 8,000 <sup>a,d</sup>	I	USV, Oregon KÇBK
Bulanıklık*	54,68	0,130	7,757	9,492	5,000 <sup>e</sup>	-	USV, KÇBK
Sıcaklık*	27,40	7,700	16,43	4,869	20,00 <sup>e</sup>	I	USV, Oregon, KÇBK
F Koliform*	551,0	8,000	287,5	90,10	50,00 <sup>a</sup>	III	USV, Oregon, KÇBK

\* pH, Bulanıklık, Sıcaklık ve F. Koliform dışındaki parametreler mg/L olarak verilmiştir. İletkenlik: µS/cm, Bulanıklık: NTU, Sıcaklık: °C, F. Koliform: kob/100 mL Parametrelerin değerlendirildiği yönetmelikler; a) İçme Suyu Elde Edilen veya Elde Edilmesi Planlanan Yüzeysel Suların Kalitesine Dair Yönetmelik, b) WHO 2009, c) WHO 2011, d) Yüzeysel Su Kalitesi Yönetimi Yönetmeliği ve e) TS 266.

**Tablo 4.** Numune alma noktası bazında USV SKİ değerlerinin aylık değişimi.

#	Aralık	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haz.	Tem.	Ağu.	Eylül	Ekim	Kasım
1	58,956	55,116	58,827	57,902	60,437	60,528	60,620	54,428	66,705	60,300	49,445	54,201
	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Kötü	Orta
2	58,999	61,945	65,157	63,624	66,510	68,335	70,160	65,030	66,733	57,404	61,695	60,347
	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	İyi	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta
3	61,965	66,776	72,248	66,664	66,080	68,120	70,161	62,742	61,743	53,039	63,558	62,762
	Orta	Orta	İyi	Orta	Orta	Orta	İyi	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta
4	67,755	69,481	67,067	65,984	62,783	63,474	64,164	62,946	63,855	57,480	68,860	68,307
	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta
5	68,337	71,555	68,208	64,753	64,267	64,806	65,345	63,503	59,999	66,120	67,384	67,860
	Orta	İyi	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta
6	63,013	66,829	63,597	63,583	62,235	63,397	64,558	56,050	59,791	50,009	58,643	60,828
	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta
7	65,688	66,941	61,084	65,843	63,656	61,861	60,065	59,765	59,697	59,353	59,432	62,560
	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta	Orta

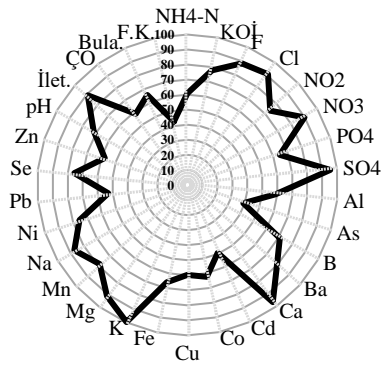
Ulusal Sanitasyon Vakfı su kalite indeks modeline göre Karasu Nehri mevsimsel olarak değerlendirildiğinde "orta" derece su sınıfında olduğu gözlemlenmiştir. USV SKİ modelinde incelenen 9 parametreden; BOİ<sub>5</sub>, nitrat, toplam çözünmüş madde, çözünmüş oksijen, bulanıklık parametrelerinin modelin üzerinde etkisinin az olduğu, fosfat, pH,

sıcaklık ve fekal koliform parametrelerinin ise model üzerinde daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Tablo 5 incelendiğinde, nehrin 4, 6 ve 7 numaralı numune alma noktalarındaki (Gülağaç ve demirci çıkış noktaları) USV SKİ değerleri benzer olup alınan aylık numunelerin hepsinde "orta" derecede olduğu gözükmektedir. 1 numaralı numune alma noktasında

(Gülpınar giriş) USV SKİ değerlerinin büyük çoğunluğunun “orta” derecede, sadece Ekim ayında “kötü” olduğu fakat skalaya bakıldığında “orta” seviyeye çok yakın olduğu gözlenmiştir. Ayrıca diğer noktalarda zaman zaman bazı aylarda “iyi” seviyede olduğu gözükmektedir. Fakat bu durumlar istisnai olmakla beraber, genel olarak karasu nehrinin USV SKİ puanının “kötü” seviyededir. Bu durum, zaman zaman parametreler değişiklik gösterse de parametrelerin azalması/artmasının nehrin su kalitesinin değerinin değişmesini etkilememesi ile açıklanabilmektedir. USV SKİ değerlerinin “kötü” seviyede olması, numune alım noktalarının Aksaray’ın çeşitli ilçe ve köylerine yakın olması ve bu yerleşkelerde sürdürülen tarımsal faaliyetler ve nehir sularına karışan fosseptik çukurlarından sızan suların kaynaklandığı düşünülmektedir.

### 3.2.2. Kanada çevre bakanlığı konseyi su kalite indeksi

TS 266’da yer alan su kalite parametreleri KÇBK SKİ’ye göre değerlendirildiğinde ise Al, Cd, Pb, Zn ve çözülmüş oksijen parametrelerinin marjinal seviyede olduğu, As ve fekal koliform parametrelerinin ise kötü seviyede olduğu Şekil 3’teki grafikte görülmektedir. Marjinal ve kötü seviyede olan kirleticiler arasında Al haricindeki parametrelerin yönetmelik sınır değerlerini aştığı dolayısıyla KÇBK SKİ modelinin genel anlamda tutarlı sonuçlar verdiği görülmektedir. KÇBK SKİ modelinde marjinal seviyenin üzerinde çıkan fakat Tablo 3’te sınır değerleri aşan diğer parametrelerin model üzerinde etkisinin az olduğu düşünülmektedir. Suda yaşayan canlıların korunmasına yönelik olarak marjinal ve kötü seviyedeki bu parametrelerin iyileştirilmesi gerekmektedir.

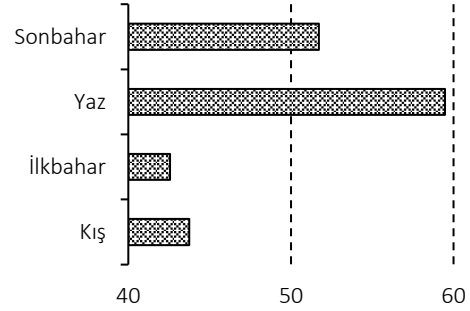


Şekil 3. Su kalite parametrelerinin KÇBK SKİ değerleri

### 3.2.3. Oregon su kalite indeksi

Oregon su kalite indeksinde belirtilen 8 su kalite parametresi puanlama sistemine tabii tutulduğunda ortalama olarak kış aylarında  $43,740 \pm 18,271$ , ilkbahar aylarında  $42,568 \pm 16,523$ , yaz aylarında  $59,483 \pm 18,566$  ve sonbahar aylarında  $51,711 \pm 18,844$  değerleri elde edilmiştir (Şekil 4). En yüksek

değerlerin yaz aylarında, en düşük değerlerin ise ilkbahar aylarında ortaya çıktığı görülmektedir. Su kaynağının genel kalite durumunun, izleme çalışması boyunca çok kötü seviyeden kötü seviyeye iyileştiği gözlemlenmiştir. Buna rağmen su kaynağının genel anlamda kötü seviyede ( $49,875 \pm 19,466$ ) olduğu söylenebilir. O SKİ modeli incelendiğinde ise bazı parametrelerin artması ve/veya azalmasının su kalite indeksi değerini etkilemediği, bazı parametrelerin ise direkt olarak etkili olduğu gözlemlenmiştir. Numune alma noktası bazında aylık periyotlarda hesaplanan O SKİ değerleri Tablo 5’te özetlenmiştir.



Şekil 4. Oregon SKİ'nin mevsime göre değişimi.

Tablo 5 incelendiğinde numune alınan tüm noktalarda ve tüm aylarda O SKİ değerlerinin “kötü” ve “çok kötü” seviyede olduğu gözlemlenmiştir. Oregon su kalitesi, genel olarak yüzmeye, balıkçılık gibi rekreasyonel amaçlı su kalitesi hakkında bilgiler veren bir indekstir ve BOİ5, toplam azot, pH, TÇKM, çözülmüş oksijen, toplam fosfor, sıcaklık ve fekal koliform parametrelerinin karelerinin harmonik ortalamaları ele alınarak hesaplanmaktadır. Hesaplamalarda genel olarak etkili olan parametre Alınan tüm örneklerde “kötü” ve “çok kötü” olmasının temel sebebi fekal koliform miktarının yüksek olmasıdır. Bu durum ise Karasu Nehrinin mevcut haliyle O SKİ’ye göre rekreasyonel amaçlı kullanamayacağını göstergesidir. fekal kirliliğin fosseptik çukurlarından sızan suların nehir sularına karışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

## 4. Tartışma ve Sonuç

Su kalitesinin yönetimi son zamanlarda yapılan en önemli çevresel aktivitelerden biridir. Su kalitesinin belirlenmesinde kullanılan indikatörler, su kalite parametrelerinin ve ülkede belirtilen yönetmelik sınır değerlerinin entegrasyonu ele alınarak belirlenmektedir. Rutin olarak yapılan su kalite izleme programları, birçok değişkenin korelasyonu ve istatistiksel olarak yorumlanmasını gerektiren kompleks yapıda programlardır. Farklı su kalite indeks modelleri, çok fazla veri setine ihtiyaç duymakla beraber, su kaynaklarının yönetiminde etkili ve kolay olarak kullanılabilen yararlı yöntemlerden biridir.

**Tablo 5.** Numune alma noktası bazında O SKİ değerlerinin aylık değişimi.

#	Aralık	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haz.	Tem.	Ağu.	Eylül	Ekim	Kasım
1	26,248 Ç. Kötü	25,906 Ç. Kötü	49,939 Ç. Kötü	25,594 Ç. Kötü	54,648 Ç. Kötü	57,841 Ç. Kötü	61,033 Kötü	25,798 Ç. Kötü	72,683 Kötü	62,930 Kötü	25,627 Ç. Kötü	25,937 Ç. Kötü
2	43,058 Ç. Kötü	26,288 Ç. Kötü	51,199 Ç. Kötü	26,758 Ç. Kötü	62,532 Kötü	71,546 Kötü	80,560 Uygun	70,637 Kötü	67,184 Kötü	61,326 Kötü	58,865 Ç. Kötü	50,962 Ç. Kötü
3	25,673 Ç. Kötü	26,203 Ç. Kötü	72,907 Kötü	26,487 Ç. Kötü	62,604 Kötü	71,309 Kötü	80,014 Uygun	26,612 Ç. Kötü	26,381 Ç. Kötü	52,988 Ç. Kötü	69,450 Kötü	47,561 Ç. Kötü
4	62,972 Kötü	54,719 Ç. Kötü	73,048 Kötü	26,725 Ç. Kötü	26,696 Ç. Kötü	51,068 Ç. Kötü	75,440 Kötü	66,757 Kötü	42,361 Ç. Kötü	62,120 Kötü	77,695 Kötü	70,334 Kötü
5	65,109 Kötü	27,123 Ç. Kötü	65,927 Kötü	26,594 Ç. Kötü	58,020 Ç. Kötü	68,514 Ç. Kötü	79,009 Kötü	72,117 Kötü	56,102 Ç. Kötü	71,372 Kötü	73,583 Kötü	69,346 Kötü
6	19,621 Ç. Kötü	64,878 Kötü	43,801 Ç. Kötü	25,718 Ç. Kötü	54,420 Ç. Kötü	61,358 Ç. Kötü	68,297 Kötü	24,913 Ç. Kötü	64,178 Kötü	48,484 Ç. Kötü	26,610 Ç. Kötü	23,115 Ç. Kötü
7	19,589 Ç. Kötü	47,887 Ç. Kötü	26,443 Ç. Kötü	53,254 Ç. Kötü	65,898 Kötü	70,442 Kötü	74,985 Kötü	56,205 Ç. Kötü	57,868 Ç. Kötü	44,492 Ç. Kötü	52,802 Ç. Kötü	36,196 Ç. Kötü

Bu çalışmada, Aksaray ili içme su kaynaklarından biri olan Karasu Nehri üzerinde belirlenen 7 noktadan (şehir yaşamının ve sanayinin etkileyebileceği alanlara yakın olan bölgelerde) farklı mevsimleri kapsayacak şekilde her ay alınan örnekler ulusal yönetmeliklerimize ve 3 farklı su kalite indeks modeline göre (USV SKİ, KÇBK SKİ ve O SKİ) irdelenmiştir.

İçme Suyu Elde Edilen veya Elde Edilmesi Planlanan Yüzeysel Suların Kalitesine Dair Yönetmelik sınır değerlerini ortalama konsantrasyonları aşan parametrelerin NH<sub>4</sub>-N, BOI<sub>5</sub>, Co ve fekal koliform olduğu tespit edilmiştir. Su kaynağında bu kirletici parametrelerin yüksek konsantrasyonlarda bulunmasının temel sebebinin kaçak evsel ve endüstriyel deşarjlar olduğu düşünülmektedir. Bu sebeple nehir üzerinde bulunan kaçak deşarj noktalarının tespit edilerek önlenmesi önem arz etmektedir. Bu kirletici unsurların nehir sularından giderimi su kaynağının içme suyu temini amacıyla kullanılabilirliğini sağlayacaktır.

Bunun yanı sıra YSKYY baz alınarak su kalitesi incelendiğinde mevsimsel değişimlerin NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, B, Cd, Co, Zn ve fekal koliform konsantrasyonlarını olumsuz etkilemesi neticesinde su kaynağının kalite sınıfı III ve IV'e kadar düştüğü tespit edilmiştir.

Karasu Nehrinde kurak ve yağışlı dönemlerin her ikisinde nitrit, nitrat ve organik kirliliğe rastlanmıştır Karasu Nehrinde organik madde değerlerinin yüksek olması suyun kaynak bölgesinin sulak alan özelliğine sahip olmasıyla açıklanabilir.

Elhatip ve Koçyiğit, Karasu Nehrinin döküldüğü Mamasın Barajında 2014-2015 yılları arasında yapmış oldukları çalışmada azot türleri ve organik kirliliğin oluşumunun ziraat kaynaklı olduğu yorumunu yapmışlardır [31].

Tüm parametrelerin ortak değerlendirilmesi üzerine sonuç veren USV SKİ ve O SKİ modelleri sayesinde su kaynağının mevsimsel olarak değerlendirilebilmesini sağlamıştır. Ayrıca KÇBK SKİ modeli kirletici bazında

sonuç veren, su kalitesine hangi parametrenin hangi düzeyde etki ettiğinin tespit edildiği ve parametreye göre alınması gereken önlemleri sunan bir modeldir. Alınan model sonuçlarına göre, Karasu nehrinin USV SKİ modeline göre "orta" derece, O SKİ modeline göre "kötü" seviyede olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. KÇBK SKİ modeline göre bazı parametrelerde (Al, Cd, Pb, Zn, çözünmüş oksijen) "marjinal", ölçülen diğer parametrelerde ise (As ve fekal koliform) "kötü" seviyede olduğu belirtilmiştir. Ichwana vd., (2016), Krueng Tamiang nehrinin su kalite modellemesi için USV SKİ modelini kullanmışlardır ve yaptıkları çalışmada "orta" ve "kötü" seviyede bulmuşlardır [22]. Abdel-Satar vd., (2017) Nil nehrinin modellenmesinde KÇBK SKİ modelini kullanarak, su kalitesinin kötü seviyede olduğunu belirtmişlerdir [32]. Effendi vd., (2015), Ciambulawung nehrinin USV SKİ modeline göre kalitesini değerlendirdiklerinde, su kalite sınıfının "iyi" seviyede olduğunu belirtmişlerdir [33]. Al-Janabi vd., (2012), KÇBK SKİ modelini Tigris nehrinin modellenmesinde kullanmışlardır ve su kalitesinin "kötü" durumda olduğunu ve insani tüketim için uygun olmadığını belirtmişlerdir [34].

SKİ modelleri, genel değerlendirme ya da kirletici bazda değerlendirmeye göre belirlenmesi gibi farklı amaçlarla kullanılabilir, çok fazla istatistiksel yorum ve izleme programlarına gerek duyulmadan kullanılacak modellerdir.

### Teşekkür

Çalışma boyunca laboratuvar imkanlarından yararlandığımız Aksaray Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ne ve su örneklerinin toplanmasına verdiği desteklerden ötürü Aksaray Belediyesi'ne teşekkür ederiz.

### Kaynakça

- [1] Katyal, D., 2011. Water quality indices used for surface water vulnerability assessment, International Journal of Environmental Sciences, 2, 1.

- [2] Almeida, C., Quintar, S., González, P., Mallea, M., 2008. Assessment of irrigation water quality. A proposal of a quality profile, *Environmental Monitoring and Assessment*, 142, 1-3, 149-152.
- [3] Debels, P., Figueroa, R., Urrutia, R., Barra, R., Niell, X., 2005. Evaluation of water quality in the Chillán River (Central Chile) using physicochemical parameters and a modified water quality index, *Environmental Monitoring and Assessment*, 110, 1-3, 301-322.
- [4] Abbasi, S. A., 2002. Water quality indices, state of the art report. Scientific Contribution No. INCOH/SAR, 25.
- [5] Kannel, P. R., Lee, S., Lee, Y.-S., Kanel, S. R., Khan, S. P., 2007. Application of water quality indices and dissolved oxygen as indicators for river water classification and urban impact assessment, *Environmental Monitoring and Assessment*, 132, 1-3, 93-110.
- [6] Lumb, A., Halliwell, D., Sharma, T., 2006. Application of CCME Water Quality Index to monitor water quality: A case study of the Mackenzie River basin, Canada, *Environmental Monitoring and Assessment*, 113, 1-3, 411-429.
- [7] Sharifi, M., 1990. Assessment of surface water quality by an index system in Anzali basin, *Proceedings of the Hydrological Basis for Water Resources Management*, Beijing, 163-171.
- [8] Jena, V., Dixit, S., Gupta, S., 2013. Assessment of water quality index of industrial area surface water samples, *International Journal of ChemTech Research*, 5, 1, 278-283.
- [9] Poonam, T., Tanushree, B., Sukalyan, C., 2013. Water quality indices—important tools for water quality assessment: a review, *International Journal of Advances in Chemistry*, 1, 1, 15-28.
- [10] Horton, R. K., 1965. An index number system for rating water quality, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 37, 3, 300-306.
- [11] Terrado, M., Barceló, D., Tauler, R., Borrell, E., de Campos, S., 2010. Surface-water-quality indices for the analysis of data generated by automated sampling networks, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29, 1, 40-52.
- [12] Pitkänen, T., Paakkari, P., Miettinen, I.T., Heinonen-Tanski, H., Paulin, L., Hänninen, M.L., 2007. Comparison of media for enumeration of coliform bacteria and *Escherichia coli* in non-disinfected water. *Journal of Microbiological Methods*, 68(3), pp.522-529.
- [13] Fricker, C.R., Bullock, S., Murrin, K., Niemela, S.I., 2008. Use of the ISO 9308-1 procedure for the detection of *E. coli* in water utilizing two incubation temperatures and two confirmation procedures and comparison with defined substrate technology. *Journal of water and health*, 6(3), pp.389-397.
- [14] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation and Water Environment Federation, 1915. Standard methods for the examination of water and wastewater (Vol. 2). American Public Health Association..
- [15] Brown, R. M., McClelland, N. I., Deininger, R. A., Tozer, R. G., 1970. *A Water Quality Index- Do We Dare*,
- [16] Bhargava, D.S., Saxena, B.S., Dewakar, A., 1998. A study of geopollutants in the Godavary river basin in India, *Asian Environment*.
- [17] Tyagi, S., Sharma, B., Singh, P., Dobhal, R., 2013. Water quality assessment in terms of water quality index, *American Journal of Water Resources*, 1, 3, 34-38.
- [18] Fernández, N., Ramírez, A., Solano, F., 2004. Physico-Chemical Water Quality Indices-A Comparative Review-, *Bistua Revista De La Facultad De Ciencias Basicas*, 2, 1.
- [19] Dunnette, D. A., 1979. A geographically variable water quality index used in Oregon. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, pp.53-61.
- [20] Kumar, D., Alappat, B. J., 2009. NSF-water quality index: does it represent the experts' opinion? *Practice Periodical of Hazardous, toxic, and radioactive waste Management*, 13, 1, 75-79.
- [21] Mitchell, M. K., Stapp, W. B., Beebe, A., 1986. *Field manual for water quality monitoring: an environmental education program for schools*, Thomson-Shore.
- [22] Ichwana, I., Syahrul, S., Nelly, W., 2016. Water quality index by using national sanitation foundation-Water quality index (NSF-WQI) method at krueng tamiang aceh, *International Conference on Technology, Innovation, Universitas Syiah Kuala, Indonesia*,
- [23] Canadian Council of Ministers of the Environment, 2002. *Canadian environmental quality guidelines (Vol. 2)*. Canadian Council of Ministers of the Environment.
- [24] Khan, A. A., Paterson, R., Khan, H., 2003. Modification and application of the CCME WQI for the communication of drinking water quality data in newfoundland and labrador, 38th, *Central Symposium on Water Quality Research*, Canadian Association on Water Quality, 10-11.
- [25] Khan, A. A., Tobin, A., Paterson, R., Khan, H., Warren, R., 2005. Application of CCME procedures for deriving site-specific water quality guidelines for the CCME Water Quality Index, *Water Quality Research Journal*, 40, 4, 448-456.

- [26] Kankal, N., Indurkar, M., Gudadhe, S., Wate, S., 2012. Water quality index of surface water bodies of Gujarat, India, *Asian J. Exp. Sci*, 26, 1, 39-48.
- [27] Dede, Ö. T., Sezer, M., 2017. Aksu çayı su kalitesinin belirlenmesinde Kanada su kalitesi indeks (CWQI) modelinin uygulanması, *Journal of the Faculty of Engineering & Architecture of Gazi University*, 32, 3.
- [28] Dinius, S., 1987. Design of an Index of Water Quality<sup>1</sup>, *JAWRA Journal of the American Water Resources Association*, 23, 5, 833-843.
- [29] Cude, C. G., 2001. Oregon Water Quality Index a Tool for Evaluating Water Quality Management Effectiveness<sup>1</sup>, *JAWRA Journal of the American Water Resources Association*, 37, 1, 125-137.
- [30] Karami, B., Dhumal, K., Golabi, M., Jaafarzadeh, N., 2009. Optimization the relationship between Water quality index and physical and chemical parameters of water in Bamdezh Wetland, Iran, *Journal of Applied Sciences*, 9, 21, 3900-3905.
- [31] Elhatip, H., Koçyiğit, H., 2016. Environmental Effects of Water Quality of Melendiz Stream and Mamasin Dam Site in Aksaray City in the Central Anatolia of Turkey, *Journal of Agricultural Science Technology A*, 6, 372-385.
- [32] Abdel-Satar, A.M., Ali, M.H. and Goher, M.E., 2017. Indices of water quality and metal pollution of Nile River, Egypt. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 43(1), pp.21-29.
- [33] Effendi, H., Wardiatno, Y., 2015. Water quality status of Ciambulawung River, Banten Province, based on pollution index and NSF-WQI. *Procedia Environmental Sciences*, 24, pp.228-237.
- [34] Al-Janabi, Z.Z., Al-Kubaisi, A.R., Al-Obaidy, A.H.M.J., 2012. Assessment of water quality of Tigris River by using water quality index (CCME WQI). *Al-Nahrain Journal of Science*, 15(1), pp.119-126.

## Development of Kernel Mode RAM Driver for RAM Image on Windows

Ahmet Ali SÜZEN<sup>\*1</sup>, Kubilay TAŞDELEN<sup>2</sup>, Ecir Uğur KÜÇÜKSİLLE<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Uluborlu Meslek Yüksekokulu, Bilgisayar Teknolojileri Bölümü, 32100, Isparta, Türkiye

<sup>2</sup>Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü, 32100, Isparta, Türkiye

<sup>3</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, 32100, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 19.02.2019, Kabul / Accepted: 19.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Keywords

C++,  
Kernel-mode driver,  
Memory forensics,  
RAM architecture

**Abstract:** In the field of computer forensics live analysis through immediate intervention is an important way of gathering electronic evidence. The way to obtain evidence from volatile data using live analysis is to take an image of the RAM (Random Access Memory). The entire RAM has to be copied in order to import data from this image. However, since the user mode is the default mode in Windows operating systems only the running processes can be accessed. Therefore, RAM imaging software needs to work at Kernel Mode level. In this study, a RAM driver was developed using WDK (Window Driver Kit) to enable RAM imaging software to run in Kernel Mode. The developed driver works on Windows 8, 8.1 and 10 (32 bit and 64 bit) operating systems. Virtual addresses, physical addresses and table pages for RAM can be accessed using the developed RAM driver. In this way, image acquisition software using this driver is able to carry out bit-to-bit copying of RAM. In addition, a program to import a RAM image in c ++ using this driver has also been developed. When the image retrieval software is installed in RAM it occupies a meager 156 KB of space. Compared to the existing image acquisition software, the developed RAM driver and software seem to use the least RAM. In addition, there are no examples of Kernel Mode RAM Drivers developed using WDK in the literature.

## Windows'da RAM İmajı için Kernel Mode RAM Sürücüsü

### Anahtar Kelimeler

C++,  
Çekirdek mod sürücüsü,  
Hafıza adli bilişimi,  
RAM mimarisi

**Özet:** Adli bilişim alanındaki elektronik delil etme sürecinde, ilk müdahale ile canlı analiz önemli bir yer tutmaktadır. Canlı analiz ile uçucu verilerden delil elde etme, RAM (Random Access Memory) 'in imajı alınarak gerçekleştirilir. Alınan imajdan veri kazımak için RAM' in tamamının kopyalanması gerekmektedir. Fakat Windows işletim sisteminde default olarak User-Mode kullanıldığı için sadece çalışan process'lere erişilebilmektedir. Bu nedenle RAM imajı yazılımlarının Kernel-Mode seviyesinde çalışması gerekmektedir. Bu çalışmada, RAM imajı yazılımlarının Kernel-Mode'da çalışabilmesi için WDK (Window Driver Kit) ile RAM sürücüsü geliştirilmiştir. Geliştirilen sürücü, Windows 8, 8.1 ve 10 (32 bit ve 64 bit) işletim sistemlerinde çalışmaktadır. Geliştirilen RAM sürücüsü aracılığıyla RAM'in sanal adreslerine, fiziksel adreslerine ve tablo sayfalarına erişilebilmektedir. Böylece sürücüyü kullanan imaj alma yazılımların, RAM'i bit-to-bit kopyalamasına imkân sağlanmaktadır. Ayrıca, bu sürücü kullanarak c++ dilinde bir ram imajı alma programı geliştirilmiştir. İmaj alma yazılımı RAM'e yüklendiğinde 156 KB'lık yer kaplamaktadır. Geliştirilen RAM sürücüsü ve yazılımının, imaj alma yazılımları arasında RAM'ı en az kullandığı görülmektedir. Ayrıca literatürde WDK ile geliştirilen Kernel Mode RAM sürücüsü hakkında çalışma bulunmamaktadır.

\*Corresponding author: ahmetsuzen@isparta.edu.tr



## 1. Introduction

In the prosecution of cybercrimes, electronic evidence is needed rather than physical evidence. In particular, RAM must be tampered with in order to collect evidence [1]. This means copying the data stored in the RAM onto a disc using image acquisition software. Electronic evidence is obtained by applying the data-carving methods noted in image [2].

Studies conducted in the 1990s revealed just how important the data stored in RAM is. However, no method for obtaining this data had yet been developed [3]. The first ever RAM image acquisition and analysis application is known as KNTTools, and was developed in 2005. Using KNTTools, the RAM image is subjected to a thread search analysis [4]. In studies made between 2006 and 2012 using Windows XP data of less than 4KB was extracted from RAM using search and carve methods. With the restriction of full access to RAM in the Windows Vista operating system, these studies lost their validity. [5-10]. For Windows Vista, 7, 8, 8.1 and 10 operating systems a Kernel Mode RAM driver is required in order to obtain RAM images [11]. RAM driver and image acquisition software using this driver have been developed by commercial companies and open source developers. However, the studies in the literature were all carried out using commercially available software [12].

In Windows operating systems the RAM image shows what operations were performed by the user. In studies in the literature RAM was scanned to identify pictures, document files, malware detection and running processes [13-16]. The results obtained from the scans were found to vary depending on the operating system version, RAM capacity and received image management. In the analysis process, high success has been achieved in the data resulted in the detection of images, malware and running processes [13, 14]. However, it is seen that the success rate for obtaining the data from document files is also very low [15, 16].

There are two types of security level in the Windows operating system: ring0 (kernel mode) and ring3 (user mode). The commands sent directly from the processor to the RAM are processed in Kernel Mode. Applications that run through APIs run in User Mode since they do not have direct hardware access [17].

In Windows operating systems 50% of the available RAM is allocated to Kernel Mode for exclusive use and the remaining 50% to User Mode [18]. The operating system makes virtual addressing in RAM with 4KB page sizes. For a 32-bit operation, the maximum virtual address space is 2GB in size and in the address range 0x00000000 through 0x7FFFFFFF. For a 64-bit operation the maximum virtual address space is 8 TB in size in the address range 0x000'00000000 - 0x7FF'FFFFFFF [19].

In our study a Kernel Mode RAM Driver was developed for use in RAM image acquisition software. When the driver is installed on the system it provides Kernel Mode access to the software using it. This allows access to all of the virtual and physical addresses created for RAM. The RAM image acquisition software was developed using the coded Kernel Mode RAM Driver.

## 2. Methods

### 2.1. Kernel mode and user mode

There are four different security levels for x86 or x64 processors. These are ring0 (kernel mode), ring1, ring2 and ring3 (user mode) [20]. In Windows operating systems, Kernel and User Mode are utilized. The processor switches between the two modes depending on the type of command that runs on it. Applications run in User Mode. The core operating system components also run in Kernel Mode. At the same time, while many drivers run in Kernel Mode some drivers are able to run in User Mode. When a User Mode application is started, the Windows operating system creates a process for the application. The process provides an application-specific virtual address space and a custom handling table. Since an application's virtual address space is private the application cannot change the data of another application. Each application runs on its own. If a crash happens the lockdown is limited to this application. Other applications and operating systems are not affected by the lockdown [21].

At the User Mode security level the virtual address space is limited. A process running in User Mode cannot access the virtual addresses reserved for the operating system. Limiting the virtual address space of a User Mode application prevents the application from changing and damaging critical system data. Commands running in kernel mode share a single common virtual address space. Therefore, if the Kernel Mode driver mistakenly writes to a different virtual address it could put the operating system or other driver's data in jeopardy. In addition, if a Kernel Mode driver generates an error in the system the operating system is also affected by this error [22]. The diagram in Figure 1 shows the interaction structure between User and Kernel Mode components.

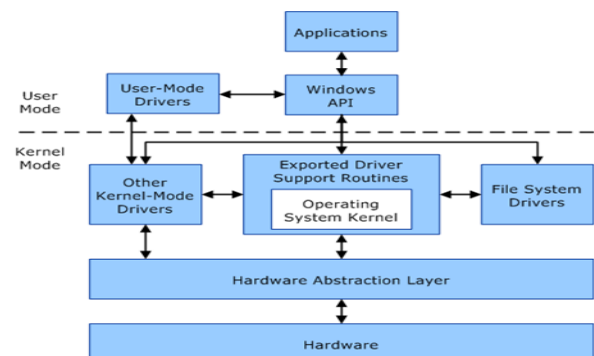


Figure 1. User and kernel mode to interaction [23]

## 2.2. RAM management

The virtual address range available for a process is called the process's virtual address space. In User Mode each process has its own virtual address space. For a 32-bit process the virtual address space is between 0x00000000 and 0x7FFFFFFF. For a 64-bit process the virtual address space is between 0x00'00000000 - 0x7F'FFFFFFF. The virtual addresses defined for the process are also called virtual memory [18].

Figure 2 shows the location of two 64-bit processes named myapp.exe and myapp1.exe in RAM. Both processes are located at addresses in the virtual address space. Both processes are stored in shadowed 4 KB pages. In the virtual space three adjacent addresses of the MyApp.exe process and the two adjacent addresses in the myapp1.exe process are mapped to non-adjacent addresses on the RAM page. Again, the two processes are also paged in an address that is different from the addresses in the virtual address space [24].

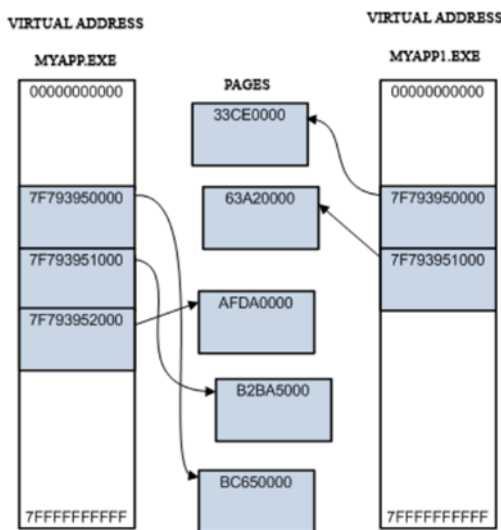


Figure 2. Samples process management.

In User Mode the virtual address space for the 32-bit operating system is 2 GB and 8 TB for the 64-bit system. In Kernel Mode the virtual address space for the 32-bit operating system is 2 GB and 248 TB for the 64-bit system [24].

### 2.2.1. EPROCESS

All processes running on the Windows operating system are kept in the EPROCESS (Executive Process) table. The EPROCESS table stores the process ID, creation date, release date, and exit status information of the running process [19].

### 2.2.2. PEB

The Process Environment Block (PEB) is where one of the data structures in EPROCESS, the properties,

attributes, memory addresses, operating system version and DLL information of the running process are stored. In addition, the initial address of the running process is also accessed from the PEB [12].

### 2.2.3. File\_Object

The File\_Object table is where I / O functions, file names, and cache information of the terminated process created by the Windows operating system are kept. At the same time, File\_Object also contains the folder and device information for the open files [25].

### 2.2.4. Pagefile.sys

Pagefile.sys is the system file that the Windows operating system uses as a temporary memory when RAM capacity is insufficient. This system file must be included in the RAM image in order to perform a complete analysis in computer forensics processes [25].

## 2.3. Windows driver kit

The WDK is the library used to develop User or Kernel Driver Mode with C ++ using the Visual Studio platform as shown in Figure 3. To use a User or Kernel Mode Driver developed with the WDK it has to be signed and tested. The Windows Hardware Certification Kit and the Hardware Lab Kit are used for signing and testing in the WDK.

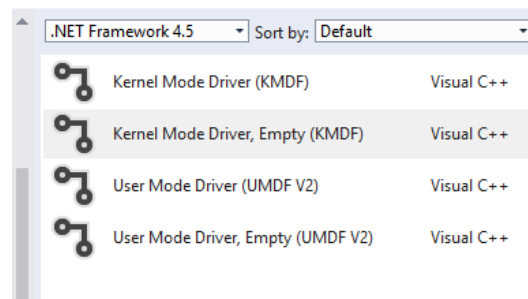


Figure 3. Varieties of WDK driver.

## 3. The Study

### 3.1. Kernel mode ram driver development

The Windows driver was developed with the C ++ programming language in the WDK template using the Windows Driver Frameworks (WDF) library. The WDK required to develop the driver is included in the Visual Studio 2015 and 2017 platforms. The WDK is also used in Windows 7 and later operating systems.

The developed driver needs to have a digital signature in order to be able to run in the operating system. Extended Validation Code Signing Certificates (EVCS) were used to provide digital signatures for the Kernel Mode Driver. EVCS are digital signature certificates that include the hardware security

modules required for the operation of the Kernel Mode driver in operating systems. This certificate is purchased from security companies for commercial use. Digital signing is done with the Test Certificate Kit during driver development and testing with WDK. The Test Certificate Kit is software that enables the Kernel Mode driver to be tested and used in the Windows operating system. To use the certificate generated with the Test Certificate Kit the Windows operating system must be configured to "disable driver signing enforcement" in the initial settings.

When a new kernel driver is installed in the operating system it communicates with I/O, Power and Plug & Play managers. During the initial installation of the driver a request is sent to the I/O manager. This request is made with the IRPs (I / O Request Packets) parameters in the driver file. The driver to be loaded must respond correctly to the I/O manager's request with the IRPs parameter. If incorrect parameters are sent this causes a lockout, freezing or blue screen errors since it will be through Kernel Mode [12].

The driver development process begins with the opening of a new Kernel Mode Driver template via Visual Studio 2017, as shown in Figure 4.

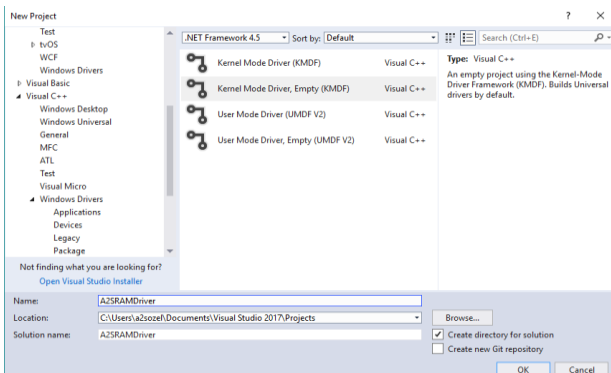


Figure 4. Template of kernel mode driver.

In the new project template, driver.c has been created in order to create the driver, and the c ++ library file address\_pte\_list has been created in order to access the addresses on the PTE. The functions DriverEntry and A2SRamDriverEvtDeviceAdd, which send requests to the I/O manager in the Driver.c file are defined as in Figure 5.

```

DRIVER_INITIALIZE DriverEntry;
EVT_WDF_DRIVER_DEVICE_ADD A2SRamDriverEvtDeviceAdd;

NTSTATUS DriverEntry(_In_ PDRIVER_OBJECT DriverObject, _In_ PUNICODE_STRING RegistryPath)
{
    NTSTATUS status;
    WDF_DRIVER_CONFIG config;

    KdPrintEx((DPFLTR_IHVDRIVER_ID, DPFLTR_INFO_LEVEL, "A2SRamDriver: DriverEntry(n)");
    WDF_DRIVER_CONFIG_INIT(&config, A2SRamDriverEvtDeviceAdd);
    status = WdfDriverCreate(DriverObject, RegistryPath, WDF_NO_OBJECT_ATTRIBUTES, &config, WDF_NO_HANDLE);
    return status;
}

NTSTATUS A2SRamDriverEvtDeviceAdd(_In_ WDFDRIVER Driver, _Inout_ PWDFDEVICE_INIT DeviceInit)
{
    NTSTATUS status;
    WDFDEVICE *hDevice;
    UNREFERENCED_PARAMETER(Driver);

    KdPrintEx((DPFLTR_IHVDRIVER_ID, DPFLTR_INFO_LEVEL, "A2SRamDriver: A2SRamDriverEvtDeviceAdd(n)");
    status = WdfDeviceCreate(&DeviceInit, WDF_NO_OBJECT_ATTRIBUTES, &hDevice);
    return status;
}

```

Figure 5. Use of DriverEntry and A2SRamDriver EvtDeviceAdd functions.

The FILE\_READ\_DATA function of the library wdm.h in WDF is used to give the driver access to RAM addresses. The IoCreateDeviceSecure function needs to be set as shown in Figure 6 to give the driver access to RAM.

```

IoCreateDeviceSecure
(
    DriverObject, sizeof(DEVICE_EXTENSION), &Device_Name,
    FILE_DEVICE_UNKNOWN,
    FILE_DEVICE_SECURE_OPEN,
    FALSE,
    &SDDL_DEVOBJ_SYS_ALL_ADM_ALL,
    &A2S_GUID,
    &Device_Object
);

```

Figure 6. Call of IoCreateDeviceSecure functions.

After the driver is loaded into the system, device identification is performed to access RAM via the image acquisition software.

```
#define A2S_DEVICE_NAME L"a2sram"
```

When the driver is loaded into the system, the IRPs parameters are communicated to the I/O manager via the IRP\_MJ\_READ and IRP\_MJ\_WRITE functions, which are referenced from the library wdm.h as shown in Figure 7.

```

__drv_dispatchType(IRP_MJ_READ)
DRIVER_DISPATCH A2S_Read;
NTSTATUS A2S_Read(IN PDEVICE_OBJECT Device_Object, IN PIRP Irp);

__drv_dispatchType(IRP_MJ_WRITE)
DRIVER_DISPATCH A2S_Write;
NTSTATUS A2S_Write(IN PDEVICE_OBJECT Device_Object, IN PIRP Irp);

```

Figure 7. IRP\_MJ\_READ and IRP\_MJ\_WRITE functions.

The \_\_outword and \_\_inword functions of the wdm.h library provide access to RAM address ranges using the functions shown in Figure 8. In addition, test data and read commands are sent to each address. In this way, address jump is prevented when the RAM's image is taken.

```

u32 Pci_Config_Read(u16 rambus, u16 ramslot, u16 ramfunc, u16 ramoffset)
{
    u32 data;
    __outword(0xCf8, 0x80000000 || (rambus <<16) || (ramslot <<11) || (ramfunc <<8) || ramoffset);
    data = __inword(0xCFC);
    return data;
}

void Pci_Config_Write(u16 rambus, u16 ramslot, u16 ramfunc, u16 ramoffset, u64 ramvalue)
{
    __outword(0xCf8, 0x80000000 || (rambus <<16) || (ramfunc <<11) || (ramoffset <<8) || ramvalue);
    __outword(0xCFC, ramvalue);
}

```

Figure 8. Driver's RAM access functions.

The RAM driver must have a digital signature file in order to be loaded into the operating system. The digital signature can be obtained by following the path Signing> Test Certificate> Create Test Certificate from the Properties window of the Project (Figure 9).

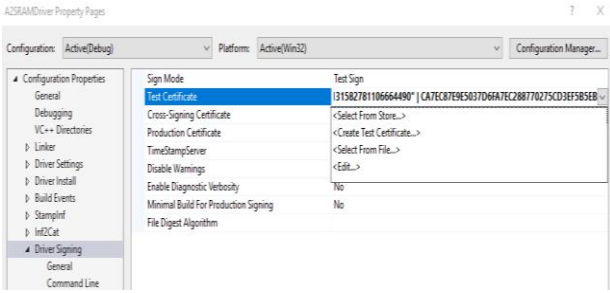


Figure 9. Obtaining test certificate for driver.

### 3.2. Testing the kernel mode driver

To create the Kernel Mode RAM Driver's system files the project must first be compiled. After compilation a driver installation file named A2SRamDriver.sys and a Kernel Mode driver named A2SRamDriver.inf are generated in the Debug folder. The developed drivers are compiled separately for 32bit and 64bit in Visual Studio, and driver files are created.

The developed RAM driver file needs to be tested using image acquisition software. Image acquisition is carried out in different RAM capacities on Windows 8, 8.1 and 10 (32 and 64 bit) operating systems. The 2GB pagefile.sys file allocated by the memory management is also included in the image. The driver usage model for the image acquisition software is given in Figure 10. As can be seen in Fig. 11, the driver has been successfully loaded into the system and the RAM bit-to-bit image has been taken.

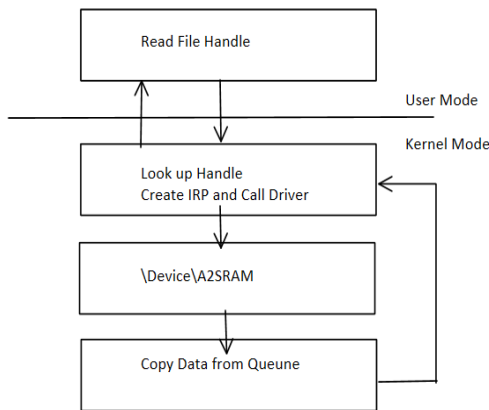


Figure 10. Driver's operating model.

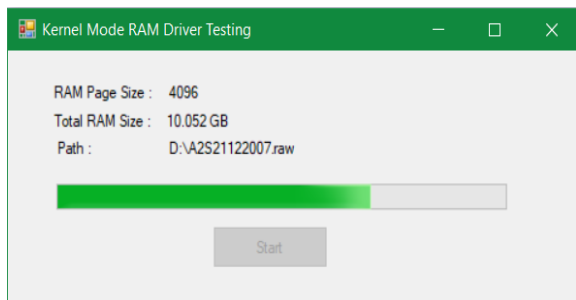


Figure 11. Testing the driver.

## 4. Conclusion and Future Work

The operating system stores user-generated processes and data in RAM. Therefore, data crucial to the prosecution of cybercrimes are very likely to be found in RAM. A bit-to-bit image must be retrieved in order to collect data from RAM.

The purpose of the study is to copy the entire contents of the RAM from the user interface in the operating system. A Kernel Mode driver has been developed that provides full access to RAM to achieve this goal. The developed Kernel Mode RAM driver has been tested on Windows 8, 8.1 and 10 (32 and 64 bit) operating systems, and image acquisition has been achieved. The durations of image capture in each operating system version for different RAM sizes are given in Table 1. As can be seen, the larger the RAM size, the longer it takes to obtain an image. Moreover, it seems that the installation of the operating system on either a virtual or a physical machine has no effect on the image acquisition time.

Table 1. Image acquisition times based on windows operating system version.

OS Version	RAM (GB)	Pagefile.sys Size (GB)	RAM Imager Time (second)
Windows 8 32 bit (Virtual Machine)	2GB	2GB	13
Windows 8 64 bit (Virtual Machine)	2GB	2GB	14
Windows 8.1 32 bit ((Virtual Machine)	4GB	2GB	17
Windows 8.1 64 bit (Virtual Machine)	4GB	2GB	17
Windows 10 32 bit (Virtual Machine)	8GB	2GB	21
Windows 10 64 bit (Virtual Machine)	12 GB	2GB	33
Windows 10 64 bit (Physical Machine)	12 GB	2GB	33

When acquiring a RAM image the image retrieval software needs to occupy the minimum of RAM space since it is possible to accidentally delete the existing data when installing the image retrieval software. The developed RAM driver and image acquisition software take up 156KB of RAM. Therefore, this software is the less likely to cause data loss when compared to the image acquisition software given in Table 2.

**Table 2.** Space that RAM image retrieval software occupy in the RAM.

Image Dumper	RAM Size
Forensic Toolkit	13 MB
WinEn (EnCase)	120 MB
KnTDD (KnTTools)	19 MB
Fastdump Pro	3 MB
Guymager	56 MB
Fmem	43 MB
Memoryze	6 MB
Memory DD	7 MB
Belkasoft Live RAM Capturer	6.5 MB
DumpIt	0.5 MB
Windows Memory Toolkit	12 MB

There are studies in the literature involving kernel process development [7]. These studies worked on Windows Vista and earlier operating systems [7,11]. There are no studies related to the development of Kernel Mode RAM drivers. The images used in RAM analysis were taken from open source code or commercial software [3,5,8,9].

The study was developed with a view to application in computer forensics. The Kernel Mode driver provides access to all RAM addresses and operations. Future work planned for this includes data scraping operations on the RAM image. The goal is to allow access to such user information as password, picture, word and pdf files as a result of file searching and file carving.

### Acknowledgements

I would like to express my greatest gratitude to Süleyman Demirel University Scientific Research Projects Coordination Unit Board of Management, who supported this study with the project numbered 5035-D1-17.

### References

- [1] Amari, K. (2009). Techniques and tools for recovering and analyzing data from volatile memory. SANS Institute InfoSec Reading Room.
- [2] Ariffin, K. A. Z., Mahmood, A. K., Jaafar, J., & Shamsuddin, S. (2015). Tracking File's Metadata from Computer Memory Analysis. In *Computer and Information Technology; Ubiquitous Computing and Communications; Dependable, Autonomic and Secure Computing; Pervasive Intelligence and Computing (CIT/IUCC/DASC/PICOM)*, 2015 IEEE International Conference on (pp. 975-980). IEEE.
- [3] Butler, J., & Murdock, J. (2011). Physical Memory Forensics for Files and Cache. *Craigchamberlain.Dreamhosters.Com*. Retrieved from [http://www.craigchamberlain.dreamhosters.com/blackhat2011/materials/Butler/BH\\_US\\_](http://www.craigchamberlain.dreamhosters.com/blackhat2011/materials/Butler/BH_US_)

- 11\_ButlerMurdock\_Physical\_Memory\_Forensics WP.pdf%5Cnpapers2://publication/uuid/0D588947-26F8-4823-86C4-B1E231D50CD4
- [4] Vidas, T. (2007). The Acquisition and Analysis of Random Access Memory. *Journal of Digital Forensic Practice*, 1(4), 315-323. <https://doi.org/10.1080/15567280701418171>
- [5] Dolan-Gavitt, B. (2007). The VAD tree: A process-eye view of physical memory. *Digital Investigation*, 4(SUPPL.), 62-64. <https://doi.org/10.1016/j.diin.2007.06.008>
- [6] Garcia, G. L. (2007). Forensic physical memory analysis: an overview of tools and techniques. In *TKK T-110.5290 Seminar on Network Security*, 305-320.
- [7] Russinovich, M., Solomon, A., Ionescu, A., *Windows Internals (6th Edition)*, Part 2, Microsoft Press, 2012.
- [8] Petroni, N. L., Walters, A., Fraser, T., & Arbaugh, W. A. (2006). FATKit: A framework for the extraction and analysis of digital forensic data from volatile system memory. *Digital Investigation*, 3(4), 197-210. <https://doi.org/10.1016/j.diin.2006.10.001>
- [9] Richard III, G. G., & Rousev, V., (2005). Scalpel: A Frugal, High Performance File Carver. In *DFRWS*.
- [10] Ruichao, Z., Lianhai, W., Shuhui, Z., (2009). Windows Memory Analysis Based on KPCR. In: *Fifth International Conference on Information Assurance and Security*, vol. 2, pp.677-680.
- [11] Schatz, B., Director, E., (2007). Recent developments in volatile memory forensics. URL: <http://www.schatzforensic.com/presentations/BSchatz-CERT-CSD2007.pdf>.
- [12] Zhang, L., Zhang, D., & Wang, L. (2010). Live digital forensics in a virtual machine. *ICCASM 2010 - 2010 International Conference on Computer Application and System Modeling, Proceedings*, 4(Iccasm), 328-332. <https://doi.org/10.1109/ICCASM.2010.5620364>
- [13] Simon, M., Slay, J., (2010). Recovery of Skype Application Activity Data from Physical Memory, *2010 International Conference on Availability, Reliability and Security*, p: 284-288s.
- [14] Okolica, J., & Peterson, G. L. (2010). Windows operating systems agnostic memory analysis. *Digital investigation*, 7, S48-S56.
- [15] Sitaraman, S. (2006). *Computer and Network Forensics. Digital Crime and Forensic Science in Cyberspace*. Hershey: Idea Group Inc. pp. 55-74.
- [16] Stüttgen, J., Vömel, S., & Denzel, M. (2015). Acquisition and analysis of compromised

- firmware using memory forensics. *Digital Investigation*, 12, S50–S60.
- [17] Li, S., Jia, X., Lv, S., & Shao, Z. (2010). Research and application of USB filter driver based on windows kernel. 3rd International Symposium on Intelligent Information Technology and Security Informatics, IITSI 2010, 438–441. <https://doi.org/10.1109/IITSI.2010.10>
- [18] Matousek, T., & Jezek, P. (2009). DeSpec: Modeling the Windows Driver Environment. *Electronic Notes in Theoretical Computer Science*, 203(7), 55–69. <https://doi.org/10.1016/j.entcs.2009.03.026>
- [19] Liwei, W. (2007). The Development of Device Driver under the Windows Operation System [J]. *Computer & Digital Engineering*, 3, 066.
- [20] Ni, T., Yin, Z., Wei, Q., & Wang, Q. (2012, November). High-Coverage Security Testing for Windows Kernel Drivers. In *Multimedia Information Networking and Security (MINES), 2012 Fourth International Conference on* (pp. 905-908). IEEE.
- [21] Van Baar, R. B., Alink, W., & van Ballegooij, A. R. (2008). Forensic memory analysis: Files mapped in memory. *Digital Investigation*, 5(SUPPL.), 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.diin.2008.05.014>
- [22] Okolica, J. S., & Peterson, G. L. (2011). Windows driver memory analysis: A reverse engineering methodology. *Computers & Security*, 30(8), 770–779.
- [23] Matousek, T., & Jezek, P. (2009). DeSpec: Modeling the Windows Driver Environment. *Electronic Notes in Theoretical Computer Science*, 203(7), 55–69. <https://doi.org/10.1016/j.entcs.2009.03.026>
- [24] Vömel, S., & Freiling, F. C. (2011). A survey of main memory acquisition and analysis techniques for the windows operating system. *Digital Investigation*, 8(1), 3–22. <https://doi.org/10.1016/j.diin.2011.06.002>
- [25] Vömel, S., & Stuttgen, J. (2013). An evaluation platform for forensic memory acquisition software. *Digital Investigation*, 10(SUPPL.), 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.diin.2013.06.004>



## Schiff Bazı İçeren Tek Kristal Bileşik Üzerinde X-Işınları, Spektroskopik ve Moleküler Doking Çalışmaları

Tuncay KARAKURT<sup>1</sup>, Seher MERAL<sup>2</sup>, Ayşen ALAMAN AĞAR<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya ve Proses Mühendisliği, 40100, Kırşehir, Türkiye

<sup>2,3</sup>Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 55271, Samsun, Türkiye

(Alınış / Received: 21.02.2019, Kabul / Accepted: 21.05.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

**Anahtar Kelimeler**  
Gaussian 09W,  
Fenol-imin,  
Keto-amin,  
Moleküler doking

**Özet:** Schiff bazı ve tiyazol halkası içeren 2,2'-((1E,1'E)-(ethan-1,2-dibis(azaneliden))bis(methaneliden))bis(4-(trifloromethoksi)fenol tek kristali bu çalışmada sentezlenmiştir. Sentezlenen kristalin yapısı, IR spektroskopik ve X-ışınları analizi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. İncelenen bileşiğin fenol-imin ve keto-amin gibi iki farklı tautomer formda olabileceği görülmüştür. Deneysel ve teorik tüm çalışmalar iki tautomer yapı üzerinde yapılmıştır. Bunun içinde bileşiğin yapısal parametreleri, GAUSSIAN 09W paket programı ve DFT/B3LYP teorisi ile optimize edildikten sonra IRC (intrinsic reaction coordinate), frontier moleküler orbital(FMO) hesaplamaları yapılmıştır. IRC çalışmasında fenol-imin formunun keto-amin formuna göre daha düşük enerjiye sahip olduğu gözlenmiş olup iki form arasındaki enerji farkı -14.71 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, fenol-imin ve keto-amin formlarına ait HOMO enerji değerleri sırasıyla, -6.31 ve -5.77 eV olarak hesaplanmıştır. Son olarak da iki tautomer yapının antifungal aktivite çalışmaları için 2RKV protein yapısına inhibitör ajan olabilmesi yönünde Moleküler Doking çalışması yapılmıştır. Bu hesaplama sonucunda fenol-imin ve keto-amin formuna ait affinite değerleri (Doking skoru) sırasıyla, -7.7 ve -7.3 kcal/mol olarak elde edilmiş olup HOMO orbital enerjileri ile affinite değerlerinin orantılı olduğu çalışmamızda gözlenmiştir.

## X-Rays, Spectroscopic and Molecular Docking Studies on Single Crystal Compounds Containing Schiff Base

**Keywords**  
Gaussian 09W,  
Phenol-imine,  
Keto-amine,  
Molecular docking

**Abstract:** 2,2'-((1E,1'E)-(ethane-1,2-diylbis(azaneylylidene))bis(methaneylylidene))bis(4-(trifluoromethoxy)phenol single crystal containing Schiff base and thiazole ring was synthesized in this work. The synthesized crystalline structure was confirmed using IR spectroscopic and X-ray analysis techniques. It has been found that the analyzed compound may be two different tautomer forms such as phenol-imine and keto-amine. All experimental and theoretical studies were made on the two tautomeric structures. For this purpose, IRC (intrinsic reaction coordinate) and frontier molecular orbital (FMO) calculations were performed after the structural parameters of the title compound were optimized using GAUSSIAN 09W package program and DFT/B3LYP theory. In the IRC study, it was observed that the phenol-imine form had lower energy than the keto-amine form and the energy difference between the two forms was calculated as -14.71 kJ/mol. HOMO energy values of phenol-imine and keto-amine forms was calculated as -6.31 and -5.77 eV, respectively. Finally, Molecular Docking study was performed for the 2RKV protein structure to be an inhibitory agent for the antifungal activity studies of the two tautomer forms. As a result of this calculation, the affinity values of the phenol-imine and keto-amine form (Docking score) were obtained as -7.7 and -7.3 kcal / mol, respectively, and it was observed in our study that the HOMO orbital energies and the affinity values were proportional.

### 1. Giriş

Genel formülü C=N- olan bir azometin grubu olan Schiff bazları çeşitli süstitüe gruplar ihtiva eder [1,2].

Özellikle molekül içi N-H...O ya da O-H...N hidrojen bağı olan, sırasıyla keto-amin ve fenol-imin olarak ifade edilen iki farklı tautomer yapı ile o-hidroksi Schiff bazları oldukça ilgi çekmektedir [3-5]. Schiff

bazlarının sentezleri ve tautomer yapılarının incelenmesi üzerine literatürde pek çok araştırma bulunmaktadır [6-8]. Özel bir izomerizm örneği olan tautomerizm, modern organik kimya, biyokimya, tıbbi kimya, farmakoloji, moleküler biyoloji çalışmalarında önemli rol oynar. Proteinler, enzimler ve reseptörler ile spesifik etkileşimleri de dahil olmak üzere birçok organik reaksiyonun ve biyokimyasal işlemin mekanizmalarının anlaşılması, yapıları içindeki tautomerizasyonun iyi bilinmesine dayanmaktadır [9]. Tautomerizm, nükleik asitlerin yapısını ve bunların mutasyonlarını kısmen açıklar [10]. Fenolimin ve keto-amin tautomer yapıları fotokromizm ve termokromizm özellikler gösterirler. Fotokromizm özeliğinin, radyasyon şiddetini ölçme ve kontrol etme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi kullanım alanları mevcuttur [11]. Ayrıca, Schiff bazı içeren moleküller çeşitli endüstriyel işlemlerde kullanılmaktadır [12-15]. Aynı zamanda anti-kanser antibakteriyel, antifungal ve anti-viral etkilerinden dolayı farmakolojik özelliklere de sahiptir [16-18].

Çalışmamızda, bahsedilen bu etkiler ışığında sentezi yapılan yeni Schiff bazı olan bileşiğin yapısı, IR ve X-ışınları kırınımı analizi teknikleri kullanılarak deneysel olarak aydınlatılmıştır. Deneysel çalışmalar ile karşılaştırmak amacıyla teorik olarak IRC (intrinsic reaction coordinate), frontier moleküler orbital (FMO) enerjileri ve moleküler doking simülasyon yöntemi ile de 2RKV *Fusarium graminearum* protein yapısı kullanılarak başlık bileşiği için inhibitör ajan aday olabileceği yönünde çalışmalar yapılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. X-Işınları kristal yapı belirleme

Kristalin X-ışını kırınım verileri, MoK $\alpha$  ışını kullanılarak, Bruker APEX-II CCD [19] difraktometresi ile toplanmıştır. Kristalin yapı çözümü SHELXT-2014 [20] yazılımı ve SHELXL-2014 [21] yazılımı ile de yapı arıtım işlemi yapıldı. Arıtım işlemi sonucunda hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirilmiş olup, aromatik C-H ve C-H<sub>2</sub> bağ uzunlukları sırasıyla, 0.93 ve 0.97 Å olarak sabitlenmiştir. Yapı çözümü ve

arıtım işlemleri Olex2 [22] programı ile gerçekleştirilmiştir.

### 2.2. Kristalin sentezi

2,2'-((1E,1'E) - (ethan - 1,2 dibis (azaneliden)) bis (methaneliden)) bis (4 - (trifloromethoksi) fenol etanol içinde 2 - hidroksi - 5 - (trifluoromethoksi) benzaldehid içeren ethan - 1,2 - diamin ile yoğunlaştırılarak sentezlendi. 0.0097 mmol 2-hidroksi - 5 - (triflorometoksi) benzaldehit, 20 mL etanol içinde çözüldü ve 20 mL etanol içerisinde 0.0097 mmol etan-1,2-diamin damla damla ilave edildi. Çözelti 18 saat 90 °C'de geri soğutma işlemi yapıldı. Sarı renkli ürün eter ile yıkanarak ve oda sıcaklığında etanolde kristalleştirildi (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (Şekil 1). (E.N.=398K, verim 85 %).

### 2.3. Teorik hesaplama detayları

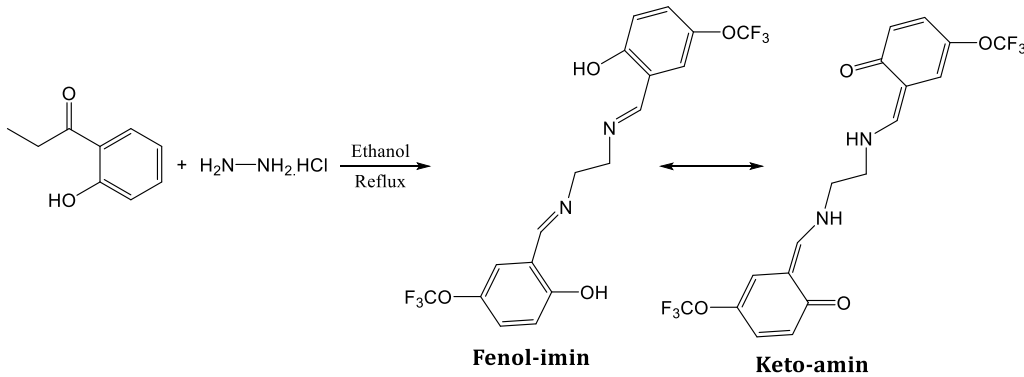
Kristalin optimize işlemleri ve bazı parametrelerinin hesaplamaları Gaussian09 [23] programı DFT/B3LYP [24, 25] teorisi ve 6-31G(d) [26] baz seti kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar GaussView 5 [27] programı yardımıyla görselleştirilmiştir. Moleküler doking çalışmaları ise PyRx [28] programı ile yapılmıştır.

## 3. Bulgular

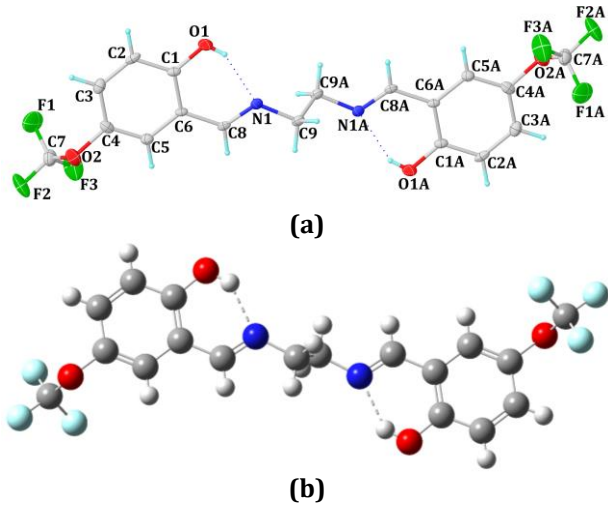
### 3.1. Kristalin yapısal analizi

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O<sub>4</sub> molekülüne ait kristal parametreleri, veri toplama ve arıtım sürecindeki ayrıntılar Tablo 1'de, molekülün, yapı çözümü ve arıtımı sonucunda çizilmiş bir diyagramı Şekil 2a.'da ve Gaussian programında kullanılan giriş molekülü, Şekil 2b.'de verilmiştir.

Şekil 2a.'da gösterilen asimetric birimde yarım bir molekülünden meydana gelmiştir. Kristal yapı, iki C=O grubu ve N1-C9-C9A-N1A torsiyon açısına göre bir Z,Z konfigürasyonundan meydana gelmiştir. Bileşik, triflorometoksi ve birbirine paralel olan iki fenol halkasına sahiptir.



Şekil 1. Kristalin sentez aşaması

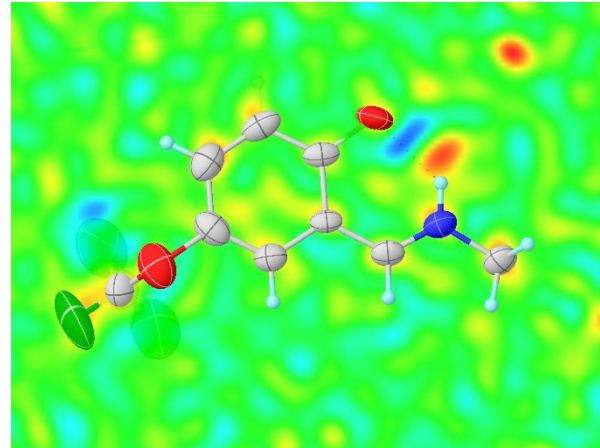


Şekil 2.  $C_{18}H_{14}N_2F_6O_4$  Kristalinin fenol-imin formundaki (a) deneysel (b) hesaplanan şekilleri

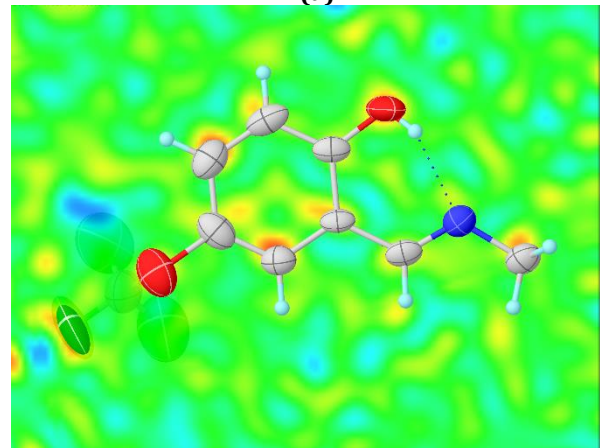
Tablo 1.  $C_{18}H_{14}N_2F_6O_4$  Kristaline ait veri toplama ve arıtım değerleri

<b>Kristal Formu</b>	Fenol-imin
<b>Kimyasal Formül</b>	$C_{18}H_{14}F_6N_2O_4$
<b>Molekül Ağırlığı</b>	436.31
<b>Sıcaklık/K</b>	293(2)
<b>Kristal sistem</b>	Monoklinik
<b>Uzay grubu</b>	$P2_1/c$
<b>a/Å</b>	19.774(4)
<b>b/Å</b>	7.6285(15)
<b>c/Å</b>	6.1502(10)
<b><math>\alpha/^\circ</math></b>	90
<b><math>\beta/^\circ</math></b>	91.279(6)
<b><math>\gamma/^\circ</math></b>	90
<b>V/Å<sup>3</sup> (Birim Hücresinin hacmi)</b>	927.5(3)
<b>Z(Birim Hücredeki Molekül Sayısı)</b>	2
<b>D/g/cm<sup>3</sup> (Hesaplanan Yoğunluk)</b>	1.562
<b><math>\mu/mm^{-1}</math>(çizgisel soğurma katsayısı)</b>	0.150
<b>F(000)</b>	444.0
<b>Kristal boyutu/mm<sup>3</sup></b>	0.09 × 0.08 × 0.04
<b>Radyasyon</b>	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
<b><math>\Theta</math> aralığı/<math>^\circ</math></b>	6.182 to 49.994
<b>İndeks Aralığı</b>	$-23 \leq h \leq 23, -9 \leq k \leq 9, -6 \leq l \leq 7$
<b>Toplanan Yansıma</b>	14267
<b>Bağımsız yansıma</b>	1594 [ $R_{int} = 0.0746, R_{sigma} = 0.0471$ ]
<b>Parametre sayısı</b>	1594/0/140
<b>Goodness-of-fit on <math>F^2</math>(Yerleşim Doğrulama Faktörü)</b>	1.104
<b>Sonuç R indeksi [<math>I \geq 2\sigma(I)</math>]</b>	$R_1 = 0.1244, wR_2 = 0.2873$
<b>Sonuç R indeksi [Tüm data]</b>	$R_1 = 0.1693, wR_2 = 0.3146$
<b><math>\Delta\sigma_{max}, \Delta\sigma_{min}</math> (e/Å<sup>3</sup>)</b>	0.50/-0.34
<b>CCDC Numarası</b>	1888748

Deneysel ve hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları Tablo 3'de gösterilmiştir. C1-O1 bağ uzunluğu deneysel olarak 1.33(8) Å gözlenmiş olup literatür değeriyle 1.34(15) [29] uyum içerisindedir. C8=N1, C6-C8, C5-C6 ve C1-C2 bağ uzunlukları, deneysel olarak 1.26(7), 1.45(8), 1.39(8) ve 1.38(9) Å olarak gözlenmiştir. Bu uzunluklar literatürde sırasıyla, 1.28 (14), 1.49 (14), 1.39 (15) ve 1.39(16) Å [30] ve 1.279 (3), 1.486 (3), 1.399 (3) ve 1.383 (3) Å [31] olarak verilmiştir. C1-O1 tek bağ karakteri gösterirken C8=N1 bağ uzunluğu çift bağ karakteri göstermiştir. Bu uzunluklar molekülün fenol-imin formunu benimsediğini desteklemektedir. Şekil 3a'da asimetrik birimde keto-amin formundaki kristalin elektron yoğunluğu fark haritasına bakıldığında, O1 atomu yanında bulunan mavi renkli bölgede proton eksikliği olduğunu, N1 atomuna bağlı olan H1 atomu yanındaki kırmızı bölge ise proton fazlalığı olduğunu göstermektedir [32]. Bu yüzden, H1 atomunun keto-amin formunda yanlış bir pozisyonda olduğu, Şekil 3b'de ise fenol-imin formundaki kristalde O1 ve N1 atomları etrafında proton eksikliği ya da fazlalığı görülmediğinden, H1 atomunun doğru konumlandığı söylenebilir.



(a)



(b)

Şekil 3. İki tautomer yapının elektron yoğunluk fark haritası.

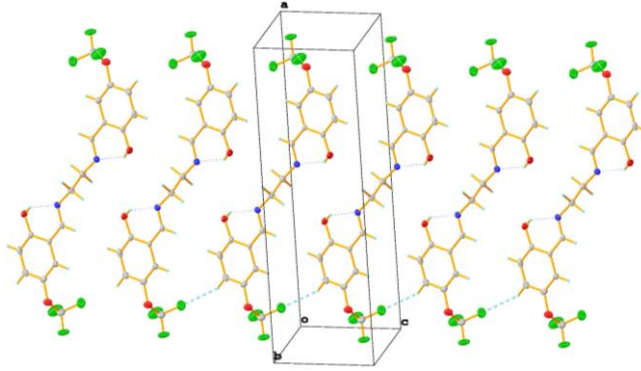
Kristalde molekül içi O-H...N tipi molekül içi hidrojen bağı, bir tane de moleküller arası C-H...F klasik hidrojen bağı olduğu belirlenmiştir. C3 atomu (simetri

kodu: x, y, z) donör gibi davranarak F1 atomu (simetri kodu: x, y, -1+z) ile C-H...F hidrojen bağı oluşturmaktadır. Oluşan bu hidrojen bağları C(5) zincir motifli dimerleri meydana getirmiştir. Ayrıca kristal içindeki moleküler düzenlenişte C-H...Cg ( $\pi$ -halka) etkileşmesi de mevcuttur. Bu etkileşimler, (x, y, z) konumundaki C5 atomunun, fenol halkasının kütle merkezi ile [kütle merkezi kesirsel koordinatları: 0.25908(14), 0.5037(3), 0.5573(4)] yapılmıştır. Tablo 2'de bu etkileşimlere ait simetri bilgileri verilmiştir.

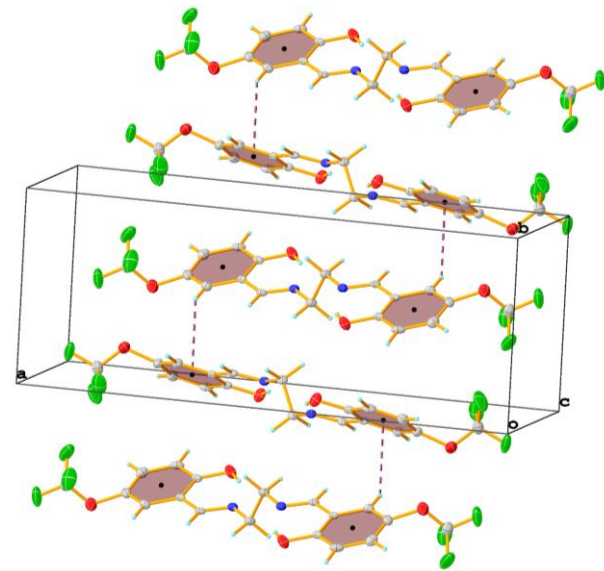
**Tablo 2.** Fenol-imin formundaki kristal için Hidrojen Bağı ve  $\pi$ -halka etkileşimlerine ait parametreler

D-H...A (Å)	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O1-H1...N1	0.70(6)	2.02(5)	2.63(7)	143(6)
C3-H3...F1 <sup>i</sup>	0.93	2.52	3.364(10)	150
C5-H5...Cg(1) <sup>ii</sup>	0.93	2.97	3.668(7)	133

Simetri kodları: (i) x, y, -1+z; (ii) x, 3/2-y, 1/2+z  
Kristalin fenol-imin formuna ait birim hücre içerisindeki C-H...F etkileşimleri Şekil 4 ve C-H...Cg etkileşimleri ise Şekil 5'de gösterilmiştir.



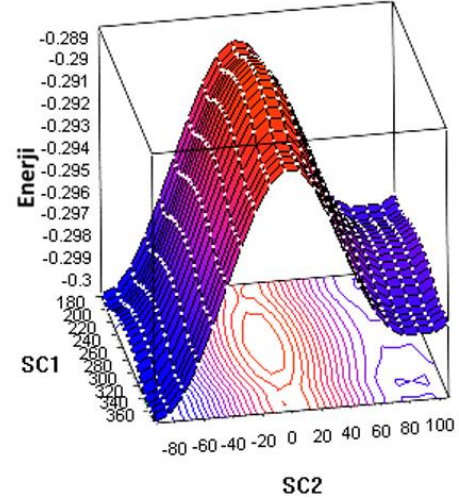
**Şekil 4.** C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O<sub>4</sub> Kristalinin fenol-imin formundaki C-H...F etkileşimleri ile kendini tekrarlaması



**Şekil 5.** Fenol-imin formundaki kristalin C-H...Cg etkileşimleri ile paketlenmesi

Gaussian programı ile 3 boyutlu potansiyel enerji yüzeyi taraması (PES) (Şekil 6) sonucu ortaya çıkan 4 minimum enerjiye karşılık gelen konformasyonlardan elde edilen optimize moleküllerden minimum enerjiye

sahip olan en kararlı molekül de Şekil 2b'de gösterilmiştir. PES analizi için, moleküle ait  $\theta_1$ (C7-O2-C4-C5) ve  $\theta_2$ (N1-C8-C6-C5) dihedral açıları -180/+180° aralığında 20°'lik açılarla değiştirilerek her bir adımda tek nokta enerjileri hesaplandı. Kararlı molekülün  $\theta_1$  ve  $\theta_2$  dihedral açıları sırasıyla 179.9° ve -90.1° olarak belirlenmiştir.



**Şekil 6.** Fenol-imin formuna ait 3 boyutlu PES analizi haritası

İki tautomer forma ait olan deneysel ve teorik hesaplama sonuçları karşılaştırmalı olarak Tablo 3'de listelenmiştir.

### 3.2. Tautomerizm (IRC)

Çalıştığımız molekülün iki tautomer yapıya sahip olup olmadığını yapmış olduğumuz teorik hesaplamalar ile inceledik. İki tautomer yapının ve molekülün geçiş durumuna (TS) ait bazı yapı parametreleri hesaplanmıştır. Tablo 4'de iki tautomer yapıya ait enerjiler, ileri ve geri yönlü reaksiyonlara ait aktivasyon enerjileri verilmiştir. Molekülün geçiş durumuna ait imajiner titreşim frekansı 1213i cm<sup>-1</sup> olarak hesaplanmış olup geçiş durumunun doğruluğu da böylece ispatlanmıştır. Keto-amin ve fenol-imin tautomer formlar, molekül içi proton transferi reaksiyonu ile birbirlerine dönüşmeleri mümkündür. O atomundan N atomuna ya da N atomundan O atomuna doğru hidrojen atomunun göçü nedeni ile yapı içinde bazı değişiklikler meydana gelebilir. Fenol-imin formundan keto-amin formuna doğru proton transferi gerçekleşirken O-H bağ uzunluğu artarak kopar. O atomundan kopan H atomu N atomuna bağlanarak proton transferi süreci tamamlanır. Tablo 5'e bakıldığında, bu süreç gerçekleşirken, N1-C8 ve C1-C6 bağ uzunlukları artarken O1-C1, C6-C8 bağ uzunlukları azalmıştır. Yapısal açıdan bakıldığında, bütün sonuçlar, geçiş durumunun, keto-amin formundan daha çok fenol-imin formuna benzediğini göstermiştir.

Proton transferi işleminin enerji profilinin gösterildiği Şekil 7'de, iki tautomer yapı arasındaki enerji farkı -14.71 kJ/mol olarak hesaplanmış olup fenol-imin



formunun keto-amin formuna göre daha stabil olduğu görülmektedir.

**Tablo 3.** Kristalinin iki tautomer formuna ait deneysel ve teorik parametreler

Bağ Uzunlukları (Å)	Deneysel (Fenol-imin)	Deneysel (Keto-amin)	DFT (Fenol-imin)	DFT (Keto-amin)
O1-C1	1.33(8)	1.339(7) 1.246(7)	1.34	1.26
N1-C8	1.26(7)	1.246(7)	1.26	1.32
N1-C9	1.46(7)	1.453(7)	1.45	1.44
F2-C7	1.25(1)	1.249(8)	1.40	1.40
C9-C9A	1.48(9)	1.478(7)	1.35	1.35
C8-C6	1.45(8)	1.445(7)	1.45	1.39
C6-C1	1.40(7)	1.400(6)	1.42	1.46
C6-C5	1.39(8)	1.394(7)	1.40	1.42
C1-C2	1.38(8)	1.389(8)	1.40	1.44
O2-C7	1.30(1)	1.301(8)	1.34	1.36
C5-C4	1.36(9)	1.351(8)	1.38	1.36
C4-C3	1.40(1)	1.399(9)	1.39	1.42
<b>Bağ Açıkları (°)</b>				
C8-N1-C9	119.0(5)	120.4(4)	119.3	125.3
C7-O2-C4	117.5(6)	118.0(5)	116.8	116.7
N1-C8-C6	123.5(5)	124.0(5)	122.5	122.9
C1-C6-C8	121.2(5)	121.1(4)	121.2	119.4
C5-C6-C8	119.8(5)	119.8(4)	119.5	119.7
C5-C6-C1	119.0(5)	119.1(4)	119.2	120.7
O1-C1-C6	121.7(5)	120.9(4)	122.1	122.2
O1-C1-C2	118.6(6)	119.7(5)	118.4	121.8
C2-C1-C6	119.7(5)	119.4(5)	119.4	115.9
N1-C9-C9A	109.8(5)	110.4(4)	110.2	111.4
C4-C5-C6	120.8(6)	120.6(5)	120.1	119.6
O2-C7-F1	110.8(8)	115.7(7)	112.4	112.5
F2-C7-F1	106.9(8)	108.9(7)	108.6	108.6
<b>Dihedral Açılar (°)</b>				
C8-C6-C1-O1	0.2(9)	-0.4(7)	-0.0	0.2
N1-C8-C6-C5	-177.1(6)	-177.4(5)	179.8	179.3
C5-C6-C1-O1	178.5(6)	178.5(4)	-179.8	-179.8
C7-O2-C4-C5	97.4(8)	-97.5(7)	90.4	91.1
C8-N1-C9-C9A	-114.8(6)	114.9(5)	-121.4	-107.7

Tablo 4'e bakıldığında, geçiş durumu enerjisinin, fenol-imin formuna göre relatif enerjisi 18.14 kJ/mol iken, geri reaksiyon bariyer enerjisi 3.43 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre ileri yönlü proton transferinin gerçekleşmesi için yüksek bir enerjiye ihtiyaç varken geri yönlü reaksiyon için ise daha düşük bir enerjiye ihtiyaç vardır. Bu durum, geri yönlü proton transferinin, ileri yönlü proton transferinden çok daha kolay olacağını göstermektedir [32].

### 3.3. Spektroskopik çalışmalar

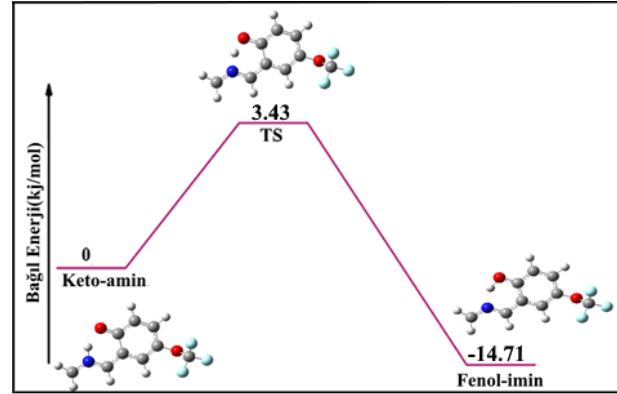
4000-400 cm<sup>-1</sup> aralığında ölçülen IR spektrumu Şekil 8a'da ve teorik olarak hesaplanan IR titreşim frekans spektrumu da Şekil 8b'de verilmiştir. Molekül, C1

**Tablo 4.** İki tautomer forma ait aktivasyon (E<sub>a</sub>) ve geçiş durumu (TS) enerjileri

Fenol-imin(a.u.)	Keto-amin(a.u.)	TS (a.u.)	ΔE(kJ/mol)	E <sub>a</sub> (i) (kJ/mol)	E <sub>a</sub> (g) (kJ/mol)
-	-	-	-	-	-
851,8465364	851,8409331	851,8396259	-14.71	18.14	3.43

ΔE=E<sub>fenol</sub>-E<sub>keto</sub>, E<sub>a</sub>(i) = ileri yönlü aktivasyon enerjisi, E<sub>a</sub>(g) = geri yönlü aktivasyon enerjisi

nokta grubu simetrisinde 42 atoma ve 126 temel titreşim frekansına sahiptir. Tüm hesaplamalar fenol-imin formu için DFT(B3LYP/6-31G(d)) teoremi kullanılarak yapılmıştır.



**Şekil 7.** Fenol-imin ve keto-amin tautomerlerinin bağl enerji diyagramı (asimetrik birim)

3550–3200 cm<sup>-1</sup> arasında çıkması beklenen –OH piki, O-H...N hidrojen bağı dolayısıyla spektrumda deneysel olarak gözlenmemiştir. Bu pik 3048 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Hidrojen bağı varlığında bu gruba ait gerilme titreşim frekans değerleri azalırken bükülme titreşim frekans değerleri ise artmaktadır [29]. O-H moduna ait düzlem içi bükülme titreşim piki, 1490 cm<sup>-1</sup> gözlenmiştir. Literatürde ise bu pikin değeri 1494 cm<sup>-1</sup> [33] ve 1409 [34] cm<sup>-1</sup> olarak gözlenmiştir. Bu mod teorik olarak 1418 cm<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Düzlem dışı açılı bükülme titreşim frekansı 780 cm<sup>-1</sup> olarak gözlenirken 786 cm<sup>-1</sup> olarak da hesaplanmıştır.

Schiff bazlarına ait karakteristik imin piki 1600-1700 cm<sup>-1</sup> bölgesinde karşılaşılmaktadır. Molekülde bulunan imin (C=N) grubuna ait pik 1635 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Aromatik C=C bağlarına ait pikler ise 1489 ve 1580 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. OH grubunun bağı olduğu fenolik C-O piki ise 1260 cm<sup>-1</sup>'de ve CF<sub>3</sub> pikleri ise 1150 cm<sup>-1</sup>'de oldukça şiddetli olarak gözlenmiştir.

### 3.4. Frontier moleküler orbitaller (FMOs)

Bir moleküldeki en önemli orbitaller HOMO ve LUMO olarak adlandırılan sınır moleküler orbitallerdir. Bu orbitaller molekül içi etkileşimleri betimlerler. HOMO ve LUMO orbitalleri arasındaki enerji farkı moleküllerin kimyasal kararlılığının bir ölçüsü olup moleküllerin kimyasal ve spektroskopik özelliklerinin belirlenmesinde büyük rol oynar [35].

**Tablo 5.** Proton transferi süreci sonunda bağ uzunluklarının değişimi

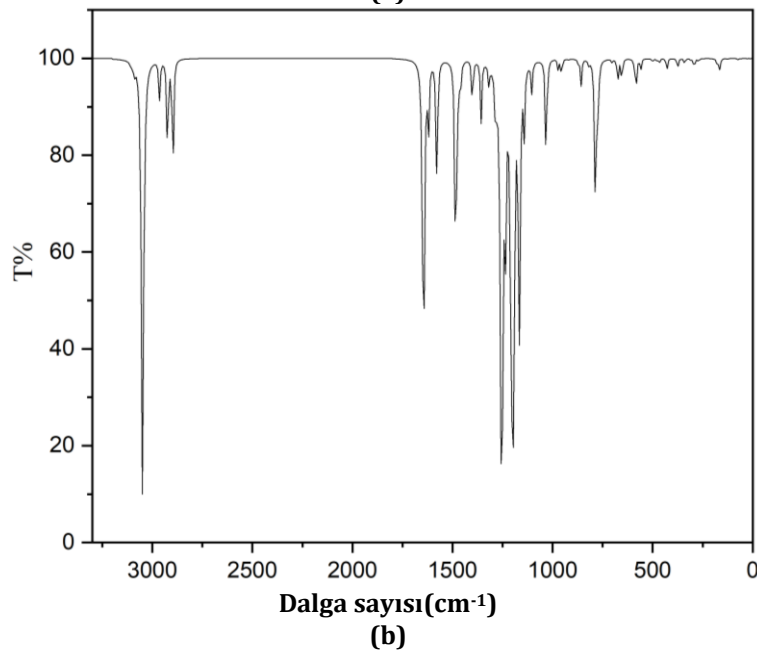
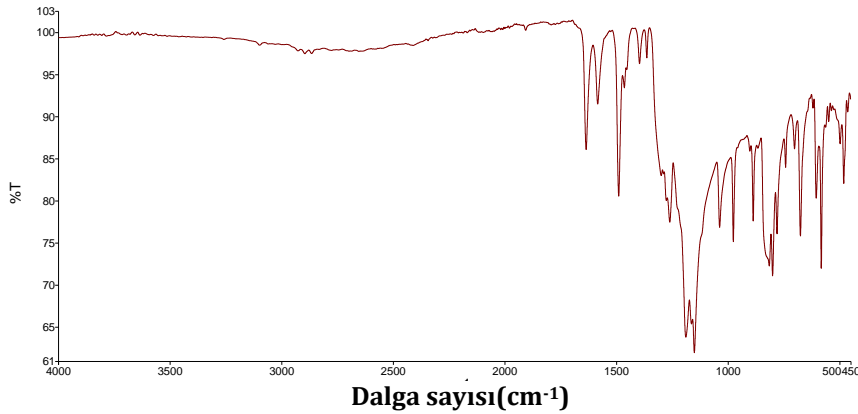
Bağ Uzunlukları (Å)	Fenol-imin	Keto-amin
N1-C8	1.347	1.351
C1-C6	1.416	1.425
O1-C1	1.331	1.268
C6-C8	1.426	1.402

Bu iki orbital arasındaki enerji farkı ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ), fenol-imin formu için 4.42 eV, keto-amin formu için ise 3.43 eV olarak hesaplanmış olup fenol-imin formu için hesaplanan değerin keto-amin formuna göre daha büyük olması daha kararlı yapıda olduğunu gösterir [30]. Şekil 9'da, HOMO ve LUMO orbitallerinin yerleştiği bölgeler gösterilmiştir. FMO orbital (HOMO ve LUMO) enerjileri, biyolojik aktivitelerde özellikle ligant reseptör etkileşimlerini açıklamak için kullanılmaktadır [36]. HOMO enerjisi yüksek ligant molekülü ile reseptör molekülünün daha stabilize edici etkileşimlere neden olduğu ve deneysel aktivite çalışmaları ile daha uyumlu olduğu bildirilmiştir [37]. Çalıştığımız molekülün fenol-imin formuna ait HOMO enerjisinin keto-amin formuna göre yüksek çıkması, olası bir reseptör ligant olarak doking çalışmalarında daha stabilize etkileşimler göstereceği söylenebilir.

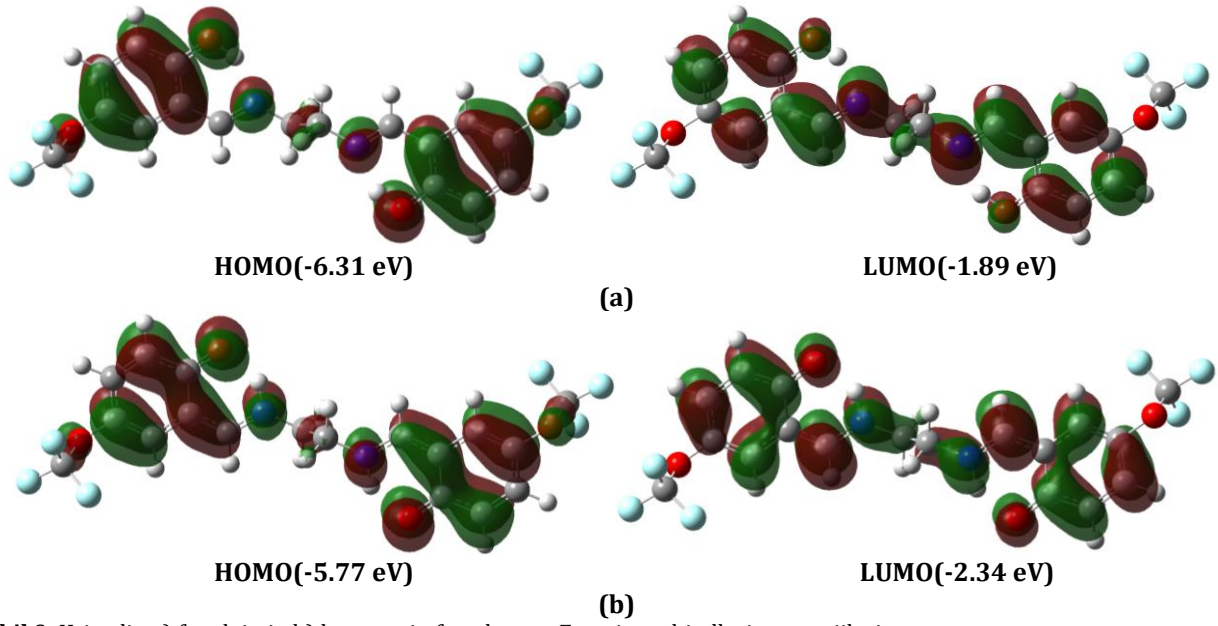
### 3.5. Moleküler doking çalışması

Moleküler doking çalışması Autodock Vina yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Doking veri girişi dosyalarını oluşturmak için PyRx, Reseptör-ligand etkileşimlerini göstermek için de Discovery Studio Visualizer 2017 programları kullanılmıştır. Moleküler doking çalışmaları 1.6 Å çözünürlüğüne sahip *Koenzim A* ve *T-2 mikotoksin* (ZBA) ile kompleks halinde olan trikotesen 3-O-asetiltransferaz (PDB ID: 2RKV) 'nin X-ışını kristal yapıları kullanılarak gerçekleştirildi. Hesaplamalara geçmeden önce 2RKV'nin kristal yapısı ve fenol-imin ve keto-amin bileşikleri, PyRx paketinde yer alan protein ve ligant hazırlama sihirbazları kullanılarak hazır hale getirildi. Doking işlemi öncesi ilk olarak 2RKV protein yapısından doğal ligand (ZBA) haricindeki su ve heteroatomlar çıkarıldıktan sonra hidrojen atomları ve Gasteiger yükleri ilave edilmiştir.

Moleküler doking çalışmaları, sentezlenen bileşiklerin olası bağlanma modlarını görmek için yapılmıştır. İki ligant yapının (fenol-imin ve keto-amin) ve doğal ligand **ZBA**'nın doking skorları (affinite) ve HOMO enerjileri Tablo 6'da, hedef proteinin aktif bağlanma bölgelerine doking işlemleri Şekil 10-12'de verilmiştir.

**Şekil 8.** Kristalin (a) Deneysel (b) Teoriksel IR spektrumları



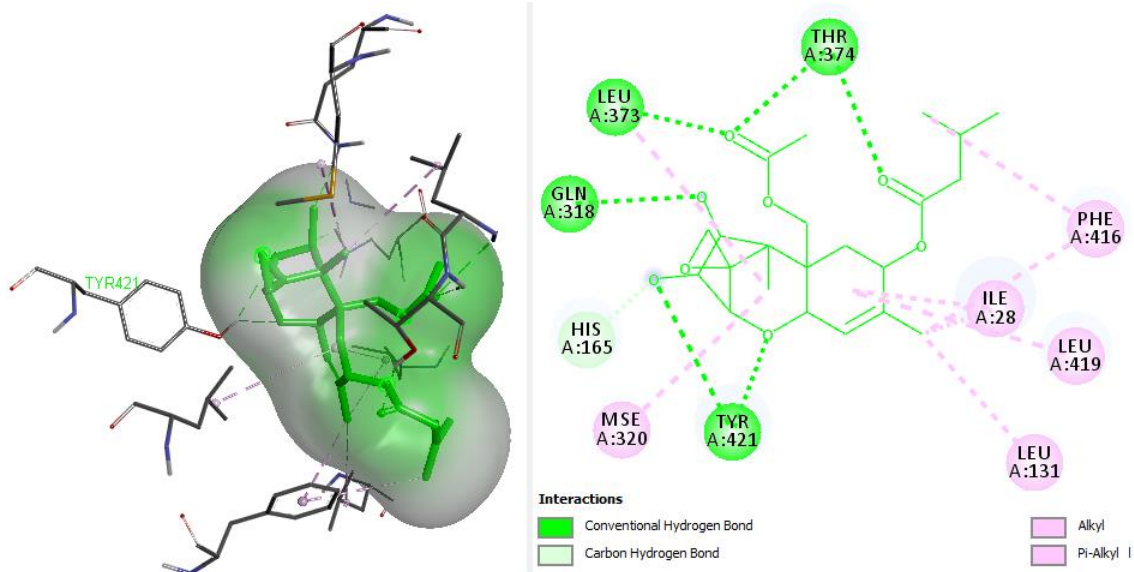


Şekil 9. Kristalin a) fenol-imin b) keto-amin formlarının Frontier orbitalleri ve enerjileri

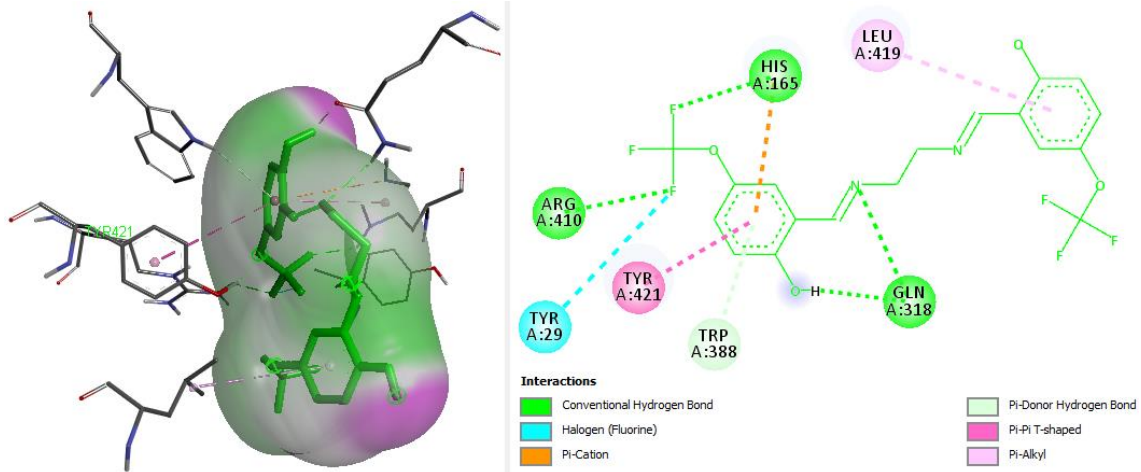
Tablo 6. İki tautomer ve ZBA ligantlarının doking skorları ve reseptörün ARG410, HIS165 ve GLN318 (Şekil 11) ve keto-amin ligantının da O ve F atomları ise reseptörün THR374 ve ARG410 aminoasitleri ile hidrojen bağı etkileşimleri yaptığı gözlenmiştir (Şekil 12). Fenol-imin ligantının Tablo 6'da görüldüğü gibi hesaplanan bağlanma affinitelerine (DScore) göre referans ligantına (ZBA) yakın değer verdiği görülmüştür. Sonuç olarak, iki tautomer ligantın, 2RKV hedef yapısı için inhibitör adayı olabilecek moleküller olarak belirlenebileceği söylenebilir. Ayrıca Tablo 6'da ve literatürde de belirtildiği gibi [34, 36] yüksek HOMO enerji değeri yüksek doking skorunu ortaya çıkarmaktadır. Elde edilen bulgulardan, bu bileşiklerin 2RKV protein yapısı için biyolojik aktiviteye sahip, yeni potansiyel inhibitör bileşik adayları olabileceği ve *in vitro* çalışmaları için kullanılabileceği sonucu çıkarılabilir.

Ligantlar	Affinite (kcal/mol)	E <sub>HOMO</sub> (eV)
ZBA	-8.5	-6.69
Fenol-imin	-7.7	-6.31
Keto-amin	-7.3	-5.77

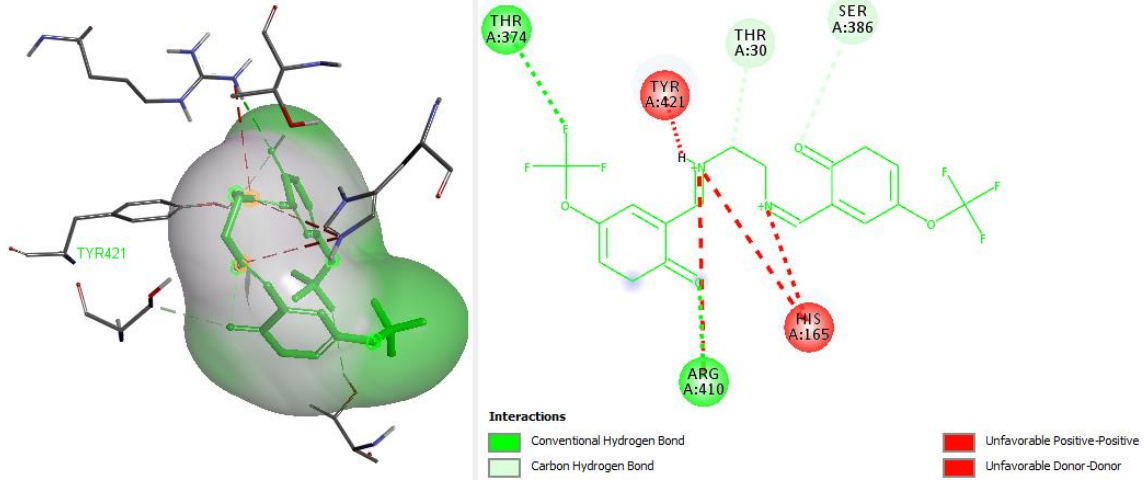
Ligantlar, reseptörlerin aktif bağlanma bölgesine zayıf kovalent olmayan etkileşimler ile daha belirgin olarak da hidrojen bağı, alkil ve  $\pi$ -alkil etkileşimleriyle bağlandığı görülmüştür. Şekil 10'da görüldüğü gibi reseptör ile referans ZBA ligantının O atomu ile reseptörün TYR421 aminoasiti ile 2.63 ve 2.72, HIS165 aminoasiti ile 2.63, THR374 aminoasiti ile 2.47 ve 2.30 GLN318 aminoasiti ile 2.24 ve LEU373 aminoasiti ile 2.88 Å uzunluğunda hidrojen bağları yapmaktadır. Fenol-imin ligantının O ve F atomları,



Şekil 10. ZBA ligantının 2RKV proteinin aktif bölgesindeki doking sonuçlarının 3D ve 2D gösterimi.



Şekil 11. Fenol-imin ligantının 2RKV proteininin aktif bölgesindeki doking sonuçlarının 3D ve 2D gösterimi.



Şekil 12. Keto-amin ligantının 2RKV proteininin aktif bölgesindeki doking sonuçlarının 3D ve 2D gösterimi.

## 6. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, 2,2'- ((1E,1'E) - (ethan - 1,2 - dibis (azaneliden)) bis (methaneliden)) bis (4 - (trifloromethoksi) fenol bileşiğinin yapısı, X-ışınları kırınımı ve IR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda fenol-imin yapısının keto-amin yapısına göre daha kararlı olduğu belirlenmiştir. Teorik hesaplamalarda da yine fenol-imin formunun daha kararlı olduğu görülmüştür. IRC hesaplama sonucunda fenol-imin formunun toplam enerjisi -851,8465364 a.u. ve keto-amin formunun toplam enerjisi ise -851,8396259 olarak hesaplanmıştır. HOMO-LUMO enerji farkının fenol-imin formu için 4.42 eV, keto-amin için ise 3.43 eV çıkmıştır. Fenol-imin formuna ait bu enerji değerinin keto-amin formuna göre daha küçük çıkması, yapısının daha kararlı olduğunu göstermektedir [32]. Bileşiğin kararlı yapısının ve yapısal parametrelerinin teorik olarak hesaplanmasından sonra molekül için mümkün bağlanma modelleri ve konformasyonlarını elde etmek için doking simülasyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar, fenol-imin formunun 2RKV protein yapısı ile olumlu etkileşimler yaptığı ve yeni potansiyel inhibitör bileşik adayı olabileceğini göstermiştir. Fenol-imin formunun doking skoru -7.7 kcal/mol ve HOMO enerji değeri -6.31 eV, keto-amin

formunun ise bu değerleri sırasıyla, -7.3 kcal/mol ve -5.77 eV olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, doking skoru ile ligantların HOMO enerjileri arasında literatürde de belirtildiği gibi [34, 36] bir ilişki kurulabileceği belirtilmiş olup HOMO enerjisi arttıkça doking skorunun da arttığı görülmüştür. Yapılan tüm bu çalışmalar sonucunda fenol-imin formunun keto-amin formuna göre daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir.

## Teşekkür

Bu çalışmada kullanılan hesaplama kaynakları Ulusal Yüksek Başarımlı Hesaplama Merkezi'nin (UHeM), < 5005172018 > numaralı desteğiyle, sağlanmıştır.

## Kaynakça

- [1] Bharti, S.K., Nath, G., Tilak, R., Singh, S. 2010. Synthesis, anti-bacterial and anti-fungal activities of some novel Schiff bases containing 2, 4-disubstituted thiazole ring. European journal of medicinal chemistry, 45 (2010) 651-660.
- [2] Khedr, A.M. Marwani, H.M. 2012. Synthesis, spectral, thermal analyses and molecular modeling of bioactive Cu (II)-complexes with 1, 3, 4-thiadiazole Schiff base derivatives. Their catalytic effect on the cathodic reduction of

- oxygen. *Int J Electrochem Sci*, 7 (2012) 10074-10093.
- [3] Ayhan-Kılıçgil, G., Kus, C., Özdamar, E.D., Can-Eke, B. İscan, M. 2007. Synthesis and antioxidant capacities of some new benzimidazole derivatives. *Archiv der Pharmazie*, 340 (2007) 607-611.
- [4] O'Neil, M.J., Smith, A. Heckelman, P. 2001. *The Merck Index*, 13th edn. Merck & Co. Inc, Whitehouse Station, NJ, 6596.
- [5] Kus, C., Ayhan-Kilçigil, G. Eke, B.C. 2004. Synthesis and antioxidant properties of some novel benzimidazole derivatives on lipid peroxidation in the rat liver. *Archives of pharmacal research*, 27 (2004) 156.
- [6] Dega-Szafran, Z., Kania, A., Grundwald-Wyspiańska, M., Szafran, M. Tykarska, E. 1996. Differences between the N·H·O and O·H·O hydrogen bonds in complexes of 2, 6-dichloro-4-nitrophenol with pyridines and pyridine N-oxides. *Journal of molecular structure*, 381 (1996) 107-125.
- [7] Filarowski, A., Koll, A., Karpfen, A. Wolschann, P. 2004. Intramolecular hydrogen bond in molecular and proton-transfer forms of Schiff bases. *Chemical physics*, 297 (2004) 323-332.
- [8] Asiri, A., Badahdah, K. 2007. Synthesis of some new anils: part 1. Reaction of 2-hydroxybenzaldehyde and 2-hydroxynaphthaldehyde with 2-aminopyridine and 2-aminopyrazine. *Molecules*, 12 (2007) 1796-1804.
- [9] Raczyńska, E.D., Kosinska, W. 2005. Tautomeric Equilibria in Relation to Pi-Electron Delocalization. *Chem. Rev.* 105 (2005) 3561-3612.
- [10] Seanger, W. 1994. *Principles of Nucleic Acid Structure*; Springer; New York, 1994.
- [11] Reddy, K.H., Reddy, P.S. Babu, P.R. 2000. Nuclease activity of mixed ligand complexes of copper (II) with heteroaromatic derivatives and picoline. *Transition metal chemistry*, 25 (2000) 505-510.
- [12] Yu, W., Jia, J., Gao, J., Han, L. Li, Y. 2015. Synthesis, characterization and third-order nonlinear optical properties of symmetrical ferrocenyl Schiff base materials. *Chemical Physics Letters*, 624 (2015) 47-52.
- [13] Zarei, S.A., Piltan, M., 2015. Hassanzadeh, K., Akhtari, K. & Cinčić, D. Synthesis, characterization, crystal structure and predicting the second-order optical nonlinearity of a new dicobalt (III) complex with Schiff base ligand. *Journal of Molecular Structure*, 1083 (2015) 82-87.
- [14] Zakerhamidi, M., Nejati, K., Sorkhabi, S.G. Saati, M. 2013. Substituent and solvent effects on the spectroscopic properties and dipole moments of hydroxyl benzaldehyde azo dye and related Schiff bases. *Journal of Molecular Liquids*, 180 (2013) 225-234.
- [15] Brown, I., Leopold, D., Mohite, S., Sandreczki, T. 1995. Conducting thermoset polymers: A comparative study of Schiff base precursors with different end groups. *Synthetic metals*, 72 (1995) 269-274.
- [16] Dhahagani, K., Kumar, S.M., Chakkaravarthi, G., Anitha, K., Rajesh, J., Ramu, A. Rajagopal, G. 2014. Synthesis and spectral characterization of Schiff base complexes of Cu (II), Co (II), Zn (II) and VO (IV) containing 4-(4-aminophenyl) morpholine derivatives: Antimicrobial evaluation and anticancer studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117 (2014) 87-94.
- [17] Hanif, M. Chohan, Z.H. 2013. Design, spectral characterization and biological studies of transition metal (II) complexes with triazole Schiff bases. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 104 (2013) 468-476.
- [18] Güngör, Ö., Gürkan, P. 2014. Synthesis and characterization of higher amino acid Schiff bases, as monosodium salts and neutral forms. Investigation of the intramolecular hydrogen bonding in all Schiff bases, antibacterial and antifungal activities of neutral forms. *Journal of Molecular Structure*, 1074 (2014) 62-70.
- [19] Bruker, A. 2008. APEX2, V2008. 6, SADABS V2008/1, SAINT V7. 60A, SHELXTL V6. 14. Bruker AXS Inc, Madison, Wisconsin, USA, (2008).
- [20] Sheldrick, G.M. 2015. SHELXT-Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 71 (2015) 3-8.
- [21] Sheldrick, G.M. 2015. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 71 (2015) 3-8.
- [22] Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A. Puschmann, H. 2009. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*, 42 (2009) 339-341.
- [23] Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H.B., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. 2009. Gaussian 09, revision a. 02, gaussian. Inc, Wallingford, CT, 200 (2009).
- [24] Becke, A.D. 1993. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, 98 (1993) 5648-5652.
- [25] Lee, C., Yang, W. Parr, R.G. 1988. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into

- a functional of the electron density. *Physical review B*, 37 (1988) 785.
- [26] Foresman, J.B., Frisch, A. 1996. Exploring chemistry with electronic structure methods: a guide to using Gaussian.
- [27] Dennington, R., Keith, T., Millam, J., Eppinnett, K., Hovell, W.L. Gilliland, R. 2009. GaussView. Version.
- [28] Dallakyan, S., Olson, A.J. 2015. Small-molecule library screening by docking with PyRx. *Chemical Biology: Springer*; 2015. p. 243-250.
- [29] Karakurt, T., Cukurovali, A., Subasi, N.T., Onaran, A., Ece, A., Eker, S. Kani, I. 2018. Experimental and theoretical studies on tautomeric structures of a newly synthesized 2, 2'(hydrazine-1, 2-diylidenebis (propan-1-yl-1-ylidene)) diphenol. *Chemical Physics Letters*, 693 (2018) 132-145.
- [30] Chantrapromma, S., Jansrisewangwong, P. Fun, H.-K. 2010. (1E, 2E)-1, 2-Bis [1-(2-methoxyphenyl) ethylidene] hydrazine. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 66 (2010) o2994-o2995.
- [31] Fun, H.-K., Jansrisewangwong, P., Karalai, C. Chantrapromma, S. 2011. (1E, 2E)-1, 2-Bis [1-(3-chlorophenyl) ethylidene] hydrazine. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 67 (2011) o3424-o3424.
- [32] Karakurt, T. 2018. Investigation of the molecular structure of 4-(3-methyl-3-phenylcyclobutyl)-2-[2-(3-methylbenzylidene) hydrazinyl] thiazole in the gas and solid phases. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 74 (2018) 1502-1508.
- [33] Karakurt, T., Cukurovali, A., Subasi, N.T. Kani, I. 2016. Molecular structure and computational studies on 2-((2-(4-(3-(2, 5-dimethylphenyl)-3-methylcyclobutyl) thiazol-2-yl) hydrazono) methyl) phenol monomer and dimer by DFT calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1125 (2016) 433-442.
- [34] Tamer, Ö., Avcı, D. Atalay, Y. 2014. Quantum chemical characterization of N-(2-hydroxybenzylidene) acetohydrazide (HBAH): A detailed vibrational and NLO analysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117 (2014) 78-86.
- [35] Atkins, P. Paula J. 2006. Atkins' physical chemistry. New York: WH Freeman and Company; 2006.
- [36] Karakurt, T. 2018. Tiyadiazol Halkası İçeren "5-(2-Kloro-6-Florobenziltiyo)-1, 3, 4-Tiyadiazol2-Amin" Tek Kristalinin Moleküler Yapısının Deneysel ve Teorik Yöntemlerle İncelenmesi. *Akü Femübid*, 18 (2018) 1158-1166.
- [37] Er, M., Ergüven, B., Tahtacı, H., Onaran, A., Karakurt, T. Ece, A. 2017. Synthesis, characterization, preliminary SAR and molecular docking study of some novel substituted imidazo [2, 1-b][1, 3, 4] thiadiazole derivatives as antifungal agents. *Medicinal Chemistry Research*, 26 (2017) 615-630.

## Karacabey (Bursa) İlçesinin Hidrojeoloji İncelemesi ve İçme Sularının Sağlık Risk Değerlendirmesi

Ayşen DAVRAZ\*<sup>1</sup> , İhsan Selim ERASLAN<sup>2</sup> 

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

(Alınış / Received: 25.02.2019, Kabul / Accepted: 05.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Karacabey,  
Hidrojeoloji,  
Hidrojeokimya,  
Sağlık,  
Bursa

**Özet:** Bu çalışmada Karacabey (Bursa) ilçesi ve çevresinde yeraltısularının hidrojeokimyasal özellikleri incelenmiş ve sağlık risk değerlendirmesi yapılmıştır. İnceleme alanında yeraltısularının Ca-HCO<sub>3</sub>, Ca-Mg-HCO<sub>3</sub> ve Mg-Ca-HCO<sub>3</sub>'lü sular fasiyesinde olduğu tespit edilmiştir. Mg artışı formasyonlar içerisindeki kumtaşı ve konglomera seviyeleri ile kaya-su etkileşiminden kaynaklanmaktadır. İnceleme alanında suların genel olarak fiziksel özellikleri ve anyon-kasyon içerikleri açısından içme suyu sınır değerlerini aşmadığı tespit edilmiştir. Ancak, yeraltısularının As içeriği 9-79.1 µg/l arasında değişmektedir. As artışı genelde volkanik kayalarla ilişkili olarak jeojenik kökenlidir. Bazı lokasyonlarda NO<sub>3</sub>, Fe ve Mn içeriklerinin de içme suyu standart değerlerinin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu artışların jeojenik ve antropojenik kökenli olduğu düşünülmektedir. Çalışmada içme suyu sınır değerlerini aşan As, NO<sub>3</sub>, Fe ve Mn parametreleri için sağlık risk değerlendirmesi yapılmıştır. Su kaynaklarının oral (içme) ve dermal (deri) yolla alım ile gerçekleşebilecek tehlike katsayıları (HQ), tehlike endeksi (HI) ve kanser riski değerleri yetişkin ve çocuk bireyler dikkate alınarak hesaplanmıştır. Su kaynaklarının içmesuyu olarak uzun süreli kullanımında sağlık için olumsuz etki oluşabileceği tespit edilmiştir. As elementi açısından kanser riski olasılığı da bulunmaktadır.

## Hydrogeological Investigation and Health Risk Assessment of Karacabey (Bursa) District

### Keywords

Karacabey,  
Hydrogeology,  
Hydrogeochemistry,  
Health,  
Bursa

**Abstract:** In this study, the hydrogeochemical properties of the groundwater samples in the Karacabey (Bursa) district and surrounding were investigated and health risk assessment was performed. Groundwaters are Ca-HCO<sub>3</sub>, Ca-Mg-HCO<sub>3</sub> and Mg-Ca-HCO<sub>3</sub> facies. The increase of Mg is originated from water-rock interaction related to sandstone and conglomerate levels in different formations. In the study area, it is observed that the waters do not exceed the drinking water limit values in terms of physical properties and anion-cation contents. However, the As content of groundwater ranges between 9-79.1 µg/l. The increase of As is geogenic origin associated with volcanic rocks. In some locations, NO<sub>3</sub>, Fe and Mn contents were found to be higher than the drinking water standard values. These increases are thought to be of geogenic and anthropogenic origin. In this study, health risk assessment was made for As, NO<sub>3</sub>, Fe and Mn parameters which exceed drinking water limit values. Hazard Quotient (HQ), Hazard Index (HI) and Carcinogenic risk values of the spring waters for oral (drinking) and dermal (skin) intake were calculated by taking into consideration adult and child individuals. It has been determined that the long-term use of water resources as drinking water may have a negative impact on health. The carcinogenic risk may also be caused by the As element.

### 1. Giriş

Son yıllarda artan insan baskısı mevcut su kaynaklarını kalite ve miktar açısından olumsuz etkilemiştir. Ülkemizdeki pek çok havzada içme,

kullanma ve sulama suyu ihtiyaçlarının karşılanmasında önemli sorunlar yaşanmaktadır. Günümüzde yüzey suları kolay ulaşılabilir olmaları nedeniyle olumsuz etkilere daha fazla maruz kalmış ve kullanılamaz duruma gelmiştir. Bu durum

\*İlgili yazar: aysendavraz@sdu.edu.tr



yeraltısularının farklı amaçlara yönelik su ihtiyaçlarının karşılanmasında büyük yer tutmasına neden olmuştur. Yeraltısularına yönelik artan ilgi, aşırı çekim sonucu, koruma kullanma dengesinin bozulmasına neden olmakta, insan faaliyetleri ve doğal kökenli kirlilik riskleri de bu kaynakların sürdürülebilirliğini tehdit etmektedir.

Su kalitesi su kaynaklarının sürdürülebilir kullanımı için en önemli parametrelerden birisidir. Yeraltısularının kimyasal bileşimi temas ettiği maddelerin fiziksel özelliklerine, bileşim ve temas süresine bağlı olarak değişmekte ve suyun kökeni ile etkileşimde olduğu ortamlar hakkında da bilgi vermektedir. Yeraltısularını kirleten etkenlerden en önemlisi antropojenik kirlilik olarak tanımlanan tamamen insan faaliyetlerinden (tarım, sanayi, çöp depolama vb.) kaynaklanan kirliliktir. Ancak, doğal olarak da yeraltısularının geçtikleri kayalar içerisinden bünyelerine aldıkları elementlerle (As, Cr, Fe, Mn, Pb vb.) su kalitesi olumsuz etkilenebilmektedir. Su kalitesindeki bozulmalar uzun süreli kullanımda sağlık problemleri de oluşturabilmektedir.

İnceleme alanı olarak Bursa iline bağlı Karacabey ilçesi ve çevresi seçilmiştir (Şekil 1). Karacabey ilçesi ve köylerinde içmesuyu amacı ile kullanılabilir su sıkıntısı bulunmaktadır. Bu sıkıntı daha çok kalite problemlerinden kaynaklanmaktadır. Karacabey Ovası Susurluk havzası içerisinde yer almaktadır. 2013 yılında Orman ve Su İşleri Bakanlığı ve TÜBİTAK ortaklığında yapılan "Susurluk Havzası Koruma Eylem Planı"nda Karacabey Ovası sıcak nokta olarak tanımlanmıştır. Bu tanımlama Karacabey Ovasının kirlilik riski taşıyan bir bölge

olduğunu göstermektedir. Ancak, Karacabey Ovası hidrojeolojisi, hidrojeokimyası ve kirlilik incelemelerinin yapıldığı ayrıntılı bir araştırma bulunmamaktadır. Bu çalışmada Karacabey (Bursa) Ovası'nın ayrıntılı hidrojeolojik ve hidrojeokimyasal araştırmaları yapılarak su kalitesi ve kirlilik durumu tespit edilmiştir. Ayrıca, su kaynaklarının kullanımı ile oluşabilecek sağlık riskleri de incelenmiştir.

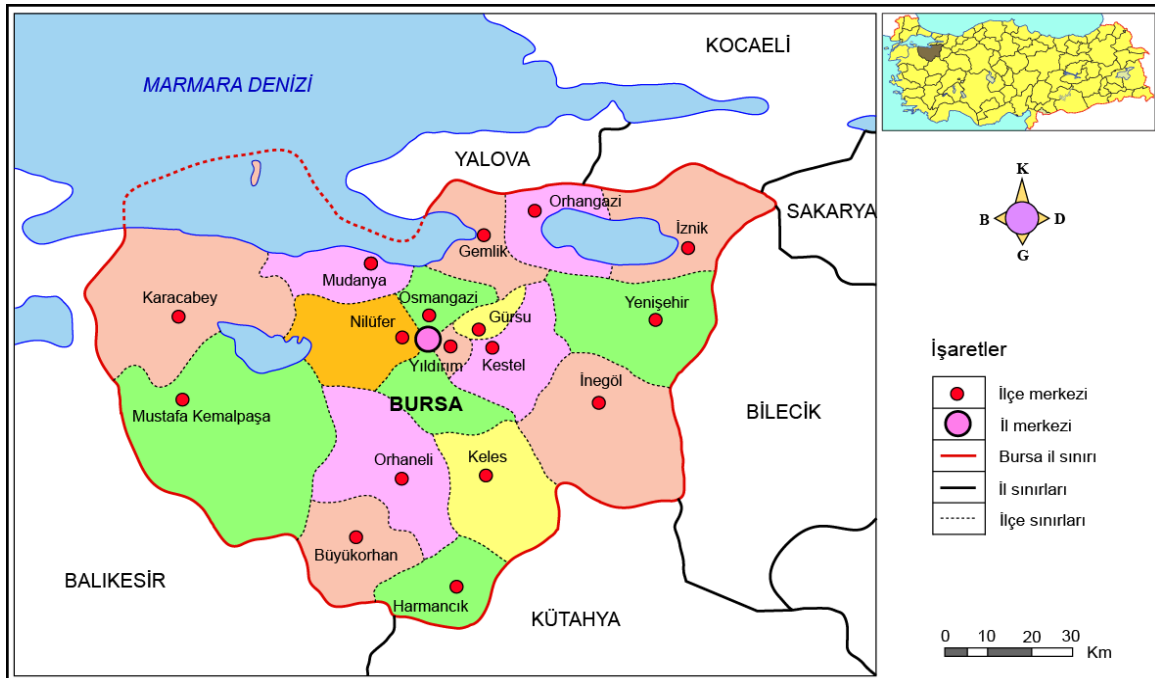
## 2. Materyal ve Metot

Karacabey, Marmara Bölgesinin güney Marmara bölümünde, Bursa iline bağlı bir ilçedir. Doğudan Mudanya ve Bursa, güneyden Mustafakemalpaşa, Susurluk, güneybatıdan Manyas, batıdan Balıkesir'in ilçesi Bandırma ve kuzeyden Marmara denizi ile çevrilidir.

İnceleme alanında yüzeyleyen jeolojik birimler bölgede yapılan önceki araştırmalar gözönünde bulundurularak incelenmiştir. Bu birimler hidrojeolojik özellikleri açısından değerlendirilmiş ve akifer birimler tanımlanarak hidrojeoloji haritası oluşturulmuştur.

### 2.1. Örnekleme ve laboratuvar çalışmaları

İnceleme alanı olarak seçilen bölgede çok sayıda yerleşim alanı bulunmaktadır. Bu çalışmada Ekim-2018'de yerleşim alanlarında kullanılan kaynak suları, kuyu suları ve şebeke sularından su örnekleri alınmıştır. Su örneği alımı sırasında arazide suların elektriksel iletkenlik (EC), sıcaklık (T), hidrojen iyonu konsantrasyonu (pH) ve toplam çözünmüş katı madde (TDS) değerleri Hanna marka çok parametrelili ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Örnek alım noktaları



Şekil 1. İnceleme alanının yer bulduru haritası



saha çalışmaları sırasında GPS ile koordinatlandırılmıştır. Örnekler 0,45 µm geçirgenliğindeki filtre ile süzülmüştür. Anyon ve kation analizleri için ayrı örnek şişeleri kullanılmıştır. Su örneklerinin anyon içerikleri (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ile Florür (F) ve Nitrat (NO<sub>3</sub>) analizleri Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Jeotermal Enerji, Yeraltısuyu ve Mineral Kaynakları Araştırma Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır. Bu iyonlarının belirlenmesi için PERKIN ELMER marka ve Optima 2100 DV model ICP-OES cihazı kullanılmıştır. Kation (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>) ve ağır metal analizleri ise Bureau Veritas (Acme-Kanada) Analitik Laboratuvar Hizmetleri Ltd. Şti. laboratuvarlarında ICP-MS cihazı kullanılarak yaptırılmıştır. Söz konusu laboratuvar ISO 9002 akreditasyonuna sahip olması ve analiz ücretlerinin yurtiçi ve yurtdışı laboratuvarlarına göre daha ekonomik olması nedeniyle tercih edilmiştir. Bureau Veritas Laboratuvarına kation ve ağır metal analizleri için gönderilen 100 ml'lik sızdırmaz kapaklı, polietilen şişe içerisine alınan suyun özelliğinin korunması amacıyla %5'lik HNO<sub>3</sub> ile pH değerleri 2'nin altına düşürülmüştür. Elde edilen sonuçlar farklı diyagramlar ve haritalar üzerinde yorumlanarak içme suyu amacı için kullanılabilirliği tespit edilmiştir.

İnceleme alanında kaynak ve şebeke suları içme suyu amacıyla da kullanılmaktadır. Bu suların uzun süreli kullanımı durumunda olası sağlık riskleri araştırılmıştır.

## 2.2. Sağlık risk değerlendirmesi

Risk değerlendirmesi, çeşitli kirletici maddelere maruz kalmaktan kaynaklanan insan sağlığı için olası riskleri belirleme ve ölçme çabası olarak tanımlanmaktadır [1]. Amerika Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından geliştirilen "Kronik kanser dışı tehlike indeksi (HI) yaklaşımı" ile birden fazla kimyasalın yol açtığı kanserojen olmayan etkiler için potansiyel değerlendirilebilmektedir [2]. Bu yaklaşımda, kirletici maddenin vücuda alınma yolu, maruz kalma süresi, yoğunluğu ve sıklığı dikkate alınarak *Ortalama Günlük Doz (ADD)* tahmin edilmektedir. İnsanın metallerle maruz kalması doğrudan yutma, ağız -burun yoluyla solunum ve deriye maruz kalma şeklinde üç yolla gerçekleşmektedir [3, 4, 5]. Ortalama Günlük Doz (ADD) aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır [6, 7, 8].

$$ADD_{oral} = (C_i \times L \times EF \times ED) / (BW \times AT) \quad (1)$$

$$ADD_{dermal} = (C_i \times SA \times K_p \times ET \times EF \times ED \times 10^{-3}) / (BW \times AT) \quad (2)$$

Formüllerde;

C<sub>i</sub>: içme suyundaki bir (i) kirleticinin konsantrasyonu (mg/l), L: günlük su alım oranı (l/gün), EF: maruziyet sıklığı (gün/yıl), ED: maruziyet süresi (yıl; kanserojen

olmayan risk için 30 yıl, kanserojen olan için 70 yıl), BW: vücut ağırlığı (kg), AT: ortalama maruziyet zamanı (gün, kanserojen olmayan risk için 30 yıl x 365 gün/yıl, kanserojen olan için 70 yıl x 365 gün/yıl), SA: maruz kalan deri alanı (cm<sup>2</sup>), ET: maruziyet zamanı (saat/gün). Formüllerde kullanılan parametreler Tablo 1'de verilmiştir. K<sub>p</sub> değeri sudaki dermal geçirimsizlik katsayısı (cm/saat).

**Tablo 1.** İçme suyu ve dermal kullanım için varsayılan değerler [9]

Parametreler	Yetişkin	Çocuk
L(l/gün)	2	1
EF (gün/yıl)	365-oral 350-dermal	365-oral 350-dermal
ED (yıl)	30	6
BW (kg)	70	15
AT (gün)	10950	2190
SA(cm <sup>2</sup> )	18000	6600
ET (s/gün)	2.6	1

Farklı yollarla ortama günlük doz (ADD<sub>oral</sub>, ADD<sub>dermal</sub>) tahmininden sonra bu etkinin kanserojenik olup olmadığını tespit etmek için Tehlike katsayısı (HQ) hesaplanmaktadır.

$$\text{Tehlike katsayısı (HQ)} = \text{ADD} / \text{RfD} \quad (3)$$

Kanserojen risk, bir bireyin yaşam boyu kanserojen tehlikelere maruz kalmasından dolayı herhangi bir kanser türü geliştirme olasılığı olarak tanımlanmıştır [10]. Kanser riski aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır.

$$\text{Kanser risk} = \text{ADD} \times \text{SF} \quad (4)$$

Yukarıdaki formüllerde bulunan RfD referans doz, SF, kirletici için eğim faktörü (kg d/mg)'dür. Her bir inorganik parametre için belirlenen SF ve RfD değerleri EPA Entegre Risk Bilgi Sistemi çevrimiçi veritabanından ve EPA Sağlık Etkileri Değerlendirme özet tablolarından (HEAST) elde edilebilmektedir [11, 12]. Formüllerde kullanılan K<sub>p</sub>, RfD, SF değerleri Tablo 2'de verilmiştir

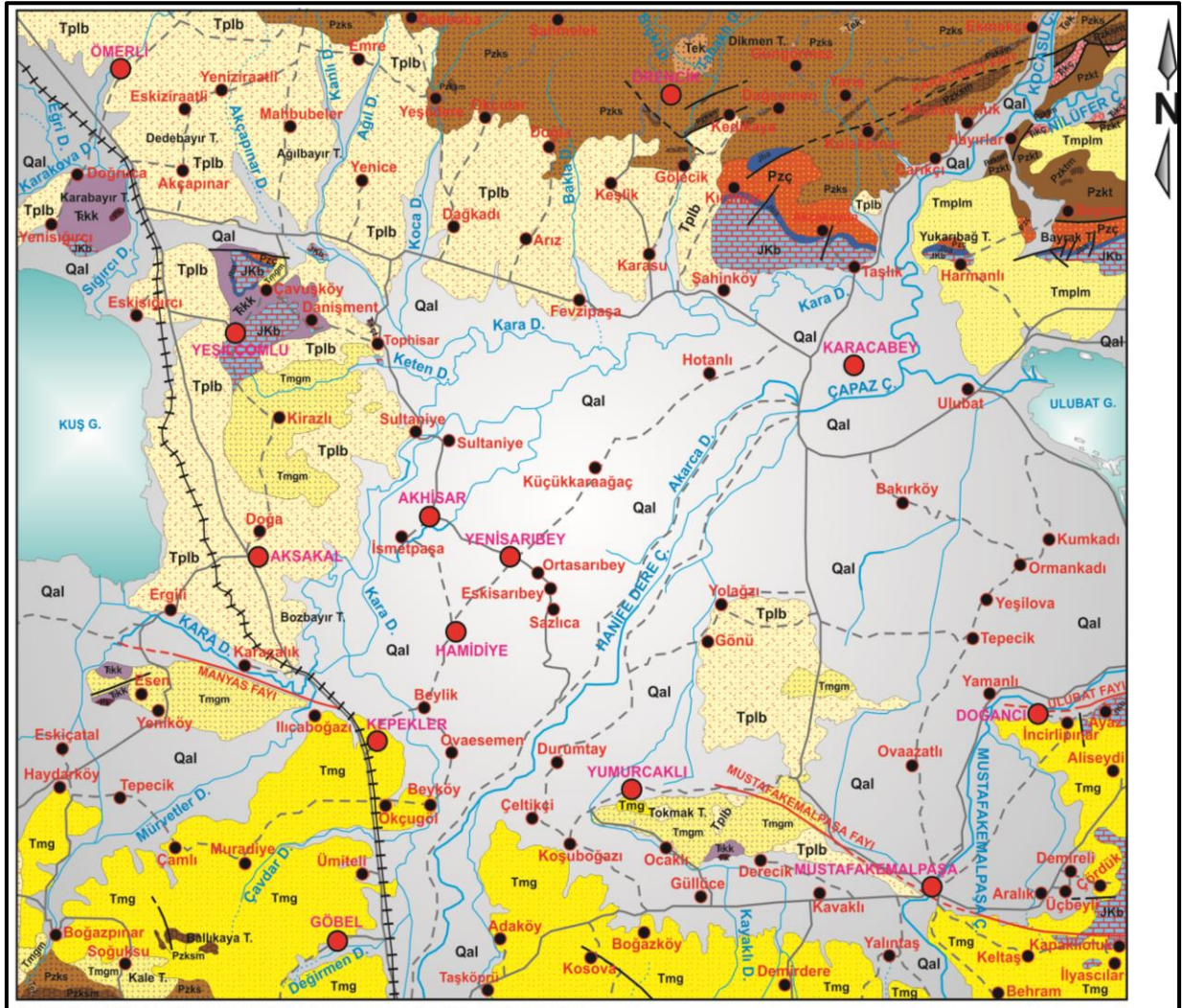
**Tablo 2.** Bazı elementlerin K<sub>p</sub>, RfD, SF değerleri [11, 12]

	K <sub>p</sub> (cm/h)	RfD-oral (mg/kg/d)	RfD-dermal (mg/kg/d)	SF-oral (kg d/mg)	SF-dermal (kg d/mg)
As	1E-03	3E-04	1.23E-04	1.5	3.66
Fe	1E-03	0.3	0.14		
Mn	1E-03	0.14	1.84E-03		
NO <sub>3</sub>		1.6	0.8		

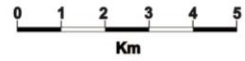
## 3. Bulgular

### 3.1. Jeoloji ve hidrojeoloji

İnceleme alanında Üst Paleozoyik ve Triyas yaştaki birimler temel kayalar olarak yüzeylemektedir (Şekil 2). Paleozoyik birimler Kalabak grubu olarak adlandırılan metamorfik bir istiftten oluşmaktadır. Bu



Bu harita MTA 2011'in çalışmalarından yararlanılarak hazırlanmıştır.



### AÇIKLAMALAR

<b>Qal</b>	Alüvyon (Kuvaterner)	<b>Pzksm</b>	Mermer Üyesi (Devoniyen-Karbonifer)
<b>Tplb</b>	Bayramic Fm (Pliyosen) (Çakıltı, kumtaşı, kıltaşı, silttaşı, (akarsu))	<b>Pzkt</b>	Torasan Fm (Devoniyen-Karbonifer) (Fillat, şist, mermer)
<b>Tmplm</b>	Mesudiye Fm (Ü.Miyosen-Pliyosen) (Kumtaşı, konglomera, kıltaşı, killi kçt., (gösel))	<b>Pzktm</b>	Mermer Üyesi (Devoniyen-Karbonifer)
<b>Tmg</b>	Göbel Fm (O.Ü.Miyosen) (Kumtaşı, konglomera, kıltaşı, killi kçt., (akarsu-gösel))	<b>Pzç</b>	Çamlık Metagranodiyorit (Devoniyen-Karbonifer) (Metagranodiyorit, granitik gnays, metaryolit)
<b>Tmgm</b>	Mudamköy Volkanit Üyesi (O.Ü.Miyosen) (Andezit, bazalt, dasit)		Aktif fay, yeri yaklaşık aktif fay
<b>Tek</b>	Kapıdağ Granodiyorit (Eosen)		Tanımlanmamış fay, yeri yaklaşık tanımlanmamış fay
<b>JKb</b>	Bilecik Fm (Kalloviyen-Hotriviyen) (Neritik kçt.)		Akarsu
<b>Jba</b>	Bayırköy Fm (Liyas) (Kumtaşı, konglomera, kıltaşı, killi kçt.,)		Birinci derecede karayolu
<b>FKç</b>	Çal Fm (Triyas) (Spilitik bazalt, tüf, volkanojenik kumtaşı, permo-karbonifer yaşlı kçt. bloğu)		İkinci derecede karayolu
<b>FKçt</b>	Tophisar Üyesi (Triyas) (Kireçtaşı, kırıntılı kireçtaşı)		Demiryolu
<b>FKk</b>	Karakaya Fm (Triyas) (Metakonglomera, metakumtaşı, kumtaşı, kıltaşı, volkanit, permo-karbonifer yaşlı kçt. blokları)		İnceleme Alanı
<b>Pk</b>	Permiyen Yaşlı Kçt. Bloğu (Triyas)		Yerleşim Yeri
<b>Pzks</b>	Sazak Fm (Devoniyen-Karbonifer) (Metatüf, metavolkanit, fillat, şist, mermer)		

Şekil 2. İnceleme alanının jeoloji haritası [13]



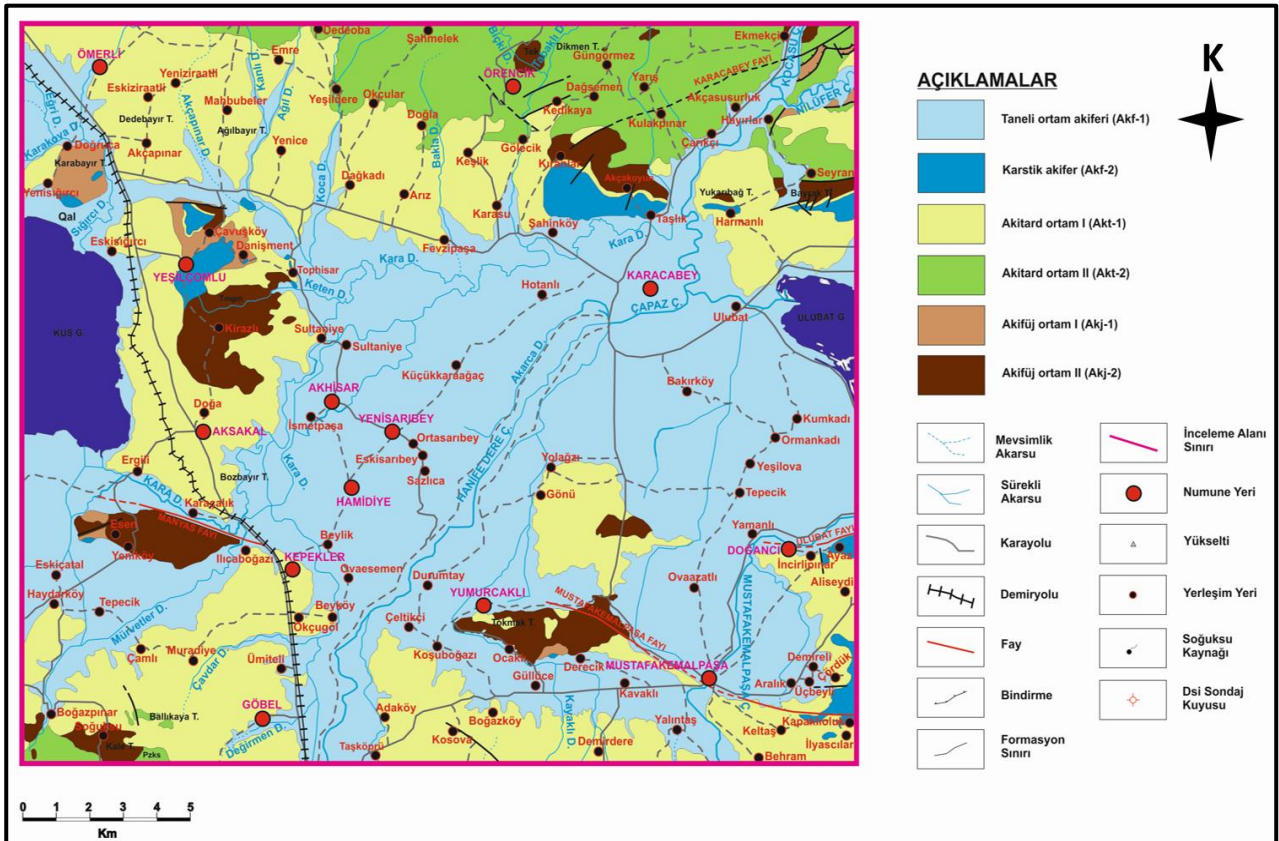
grubun alt bölümü fillat, şist ve mermerlerden oluşan Torasan formasyonu, üstteki bölüm ise metatüf, metavolkanit, fillat, şist ve mermerlerden yapıları Sazak formasyonu olarak adlandırılmıştır. Torasan formasyonu ile tektonik ilişkili gözlenen metagranodiyoritler ise Çamlık metagranodiyoriti olarak ayrılanmıştır. Bölgede Triyas yaşlı birimler metakonglomera, metakumtaşı, kumtaşı ve kiltaşından oluşan Karakaya formasyonu ile spilitik bazalt, tüf, kumtaşı ve kireçtaşlarından oluşan Çal formasyonudur. Jura yaşlı birimler kumtaşı, konglomera, kiltası ardalı Bayırköy formasyonu ve Neritik kireçtaşlarının oluşturduğu Bilecik formasyonudur. İnceleme alanında Eosen yaşlı sadece Kapıkaya granodiyoriti bulunmaktadır. Kumtaşı, konglomera, kiltası ve killi kireçtaşları ardalılarından oluşan Göbel ve Mesudiye formasyonları Miyosen birimlerdir. Bölgede Pliyosen yaşlı Bayramiç formasyonu ve Kuvaterner yaşlı alüvyon en genç birimlerdir [13].

İnceleme alanında bulunan jeolojik birimler hidrojeolojik özelliklerine göre yeniden değerlendirilmiş ve bölgenin hidrojeoloji haritası hazırlanmıştır (Şekil 3). İnceleme alanı içerisinde geniş alanlarda yüzeyleyen alüvyon *Taneli Ortam Akiferi* olarak adlandırılmıştır. Bölgede sulama ve kullanma suyunun bir kısmı farklı kurum ve şahıslar tarafından bu birim içerisinde açılmış sondaj kuyularından sağlanmaktadır. Bilecik formasyonu, Tophisar üyesi ve Permian kireçtaşı birimleri *Karstik Akifer* olarak adlandırılmıştır. Birimler

içerisinde açılmış sondaj kuyuları bulunmamaktadır. Ancak, mevsimsel olarak soğuk su kaynak boşalmaları gerçekleşmektedir [14].

Genel olarak konglomera, kumtaşı ve kiltası litolojilerinin ardalılarından oluşan Bayramiç, Mesudiye, Göbel ve Bayırköy formasyonları su bulundurma açısından benzer hidrojeolojik özellikler taşıdıkları için Akitart Ortam olarak ayrılanmıştır. Konglomera ve kumtaşı birimleri kalınlıkları ve yayılımlarının artışı oranında yeraltı suyu bulundurabilmektedir. Bu nedenle, çok düşük hidrolik iletkenliğe sahip yarı geçirimli litolojileri tanımlayan akitart ortam ismi verilmiştir. İnceleme alanında bu birimlerden kaynak boşalmaları mevcuttur. Ancak, bu birim üzerinde açılmış sondaj kuyusu bulunmamaktadır [14].

Metatüf, metavolkanit, şist, fillat, kuvars, mikasist ve mermer litolojilerinden oluşan Sazak ve Torasan formasyonları içerdikleri litolojilerin yeraltı suyu bulundurma kapasitelerinin sınırlı olması nedeniyle akitart ortam olarak tanımlanmıştır. Sazak ve Torasan formasyonları içinde üye olarak ayrılan mermer birimleri birbirini kesen kırık çatlak sistemlerinin varlığı oranında su bulundurabilmektedir. Karakaya formasyonu ve Çal formasyonu *Akifüj Ortam-1*, Mudamköy volkanit üyesi, Kapıdağ granodiyoriti ve Çamlık metagranodiyoriti ise *Akifüj Ortam-2* olarak ayrılanmıştır [14].



Şekil 3. İnceleme alanının hidrojeoloji haritası [14]

### 3.2. Hidrojeokimya

İnceleme alanının tamamını temsil edecek şekilde K5, K11 ve K15 nolu örnekler şebeke suyundan, K12 ve K13 nolu örnekler kuyu suyundan diğer örnekler ise kaynak sularından alınmıştır. Ekim 2018 döneminde alınan su örneklerinin kimyasal analiz ve arazide ölçüm sonuçları Tablo 3'de verilmiştir.

İnceleme alanında yeraltısularının sertliği 6.59-25.31 Fr<sup>0</sup> arasında değişmektedir (Tablo 3). İnceleme alanında K12, K13, K14, K15 nolu örnekler **Yumuşak**, K5 örneği dışındaki diğer yeraltısuları **Az sert**, K5 ise **Oldukça sert** su sınıfı sınıfında yer almaktadır. Yeraltısularının pH değeri 7.14-8.55 arasında değiştiği için **Bazik karakterli** olarak tanımlanmıştır. İnceleme alanında kaynak sularının EC değeri 370-1550 µS/cm, şebeke sularının 550-1140 µS/cm ve kuyu sularının 620-770 µS/cm arasındadır (Tablo 3), [14].

Ayrıca, su örneklerinde genel olarak anyon ve katyon dağılımını görmek amacıyla hidrojeokimya haritası hazırlanmıştır (Şekil 4).

İnceleme alanında su örneklerine ait kimyasal analiz sonuçları Piper (1944) diyagramı üzerinde gösterilmiştir (Şekil 5). İnceleme alanının batısında Yeşilçömlü (K2) ve doğusunda Doğanç (K10) köyleri civarında bulunan kaynak suları Piper diyagramına göre Ca-HCO<sub>3</sub>'lü sular fasiyesindedir. Bu kaynaklar kireçtaşı akiferinden beslenmektedir. Kaynak sularının yüksek Ca<sup>+2</sup> ve HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> içeriği bu durumu

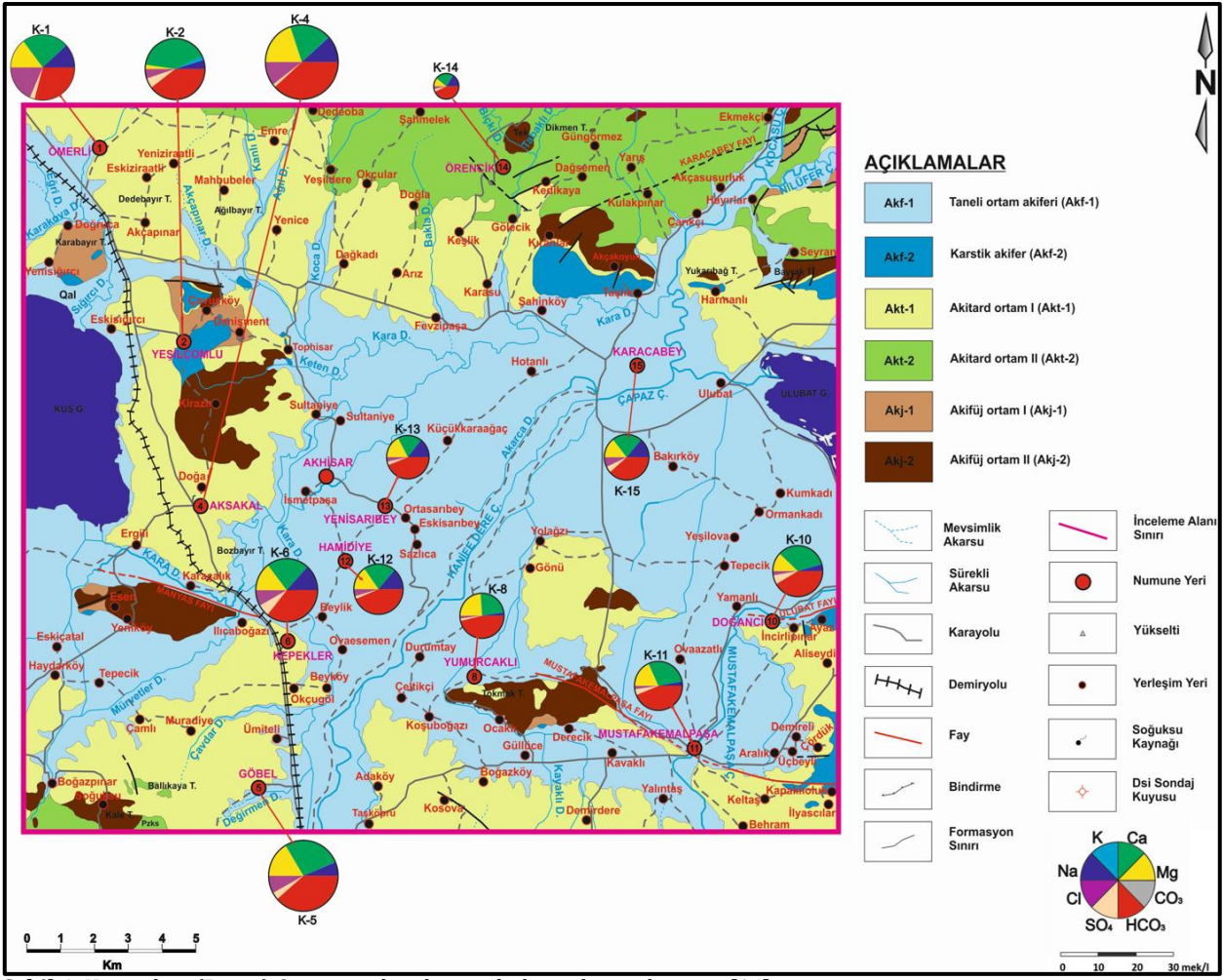
doğulamaktadır. K4 ve K8 nolu örnekler Mg-Ca-HCO<sub>3</sub>'lü sular sınıfındadır. Bu kaynaklar Pliyosen yaşlı Bayramiç ve Miyosen yaşlı Göbel formasyonları içerisinde bulunan kumtaşı ve konglomera seviyelerinden boşalmaktadır. Bu kaynak sularındaki Mg<sup>+2</sup> artışı kaya-su etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Yeraltısularında bulunan magnezyumun kaynağı dolomit, evaporit, magmatik kaya mineralleri (olivin, biyotit, hornblend, ojit vb.) ve metamorfik kayalarda bulunan serpantin, talk, diopsid, tremolit gibi mineralleridir [15]. İnceleme alanından Mg<sup>+2</sup> artışı sedimanter ve volkanik kayalarla ilişkilidir. İnceleme alanındaki diğer kaynak ve kuyu suları ise Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>'lü sular sınıfındadır [14].

İnceleme alanında şebeke suları ve kaynak suları içmesuyu amacı için kullanılmaktadır. Suların içilebilirlik özelliklerinin değerlendirilmesi için öncelikle suların kimyasal analiz sonuçları Türk İçme Suyu [16] ve Dünya Sağlık Örgütü [17] standartları ile karşılaştırılmıştır. Sularındaki Cl<sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyon konsantrasyonları için TS-266 ve WHO tarafından içme ve kullanma sularında en fazla bulunabileceği miktar 250 mg/l olarak belirlenmiş olup inceleme alanındaki yeraltısuları sınır değeri aşmamaktadır. Na<sup>+</sup> için bu değer 200 mg/l olup inceleme alanındaki yeraltısuları bu sınır değeri aşmamaktadır. İnceleme alanında sondaj kuyuları ve kaynak sularından alınan örneklerin genel olarak fiziksel özellikleri ve anyon-katyon içerikleri açısından sınır değerleri aşmadığı görülmektedir.

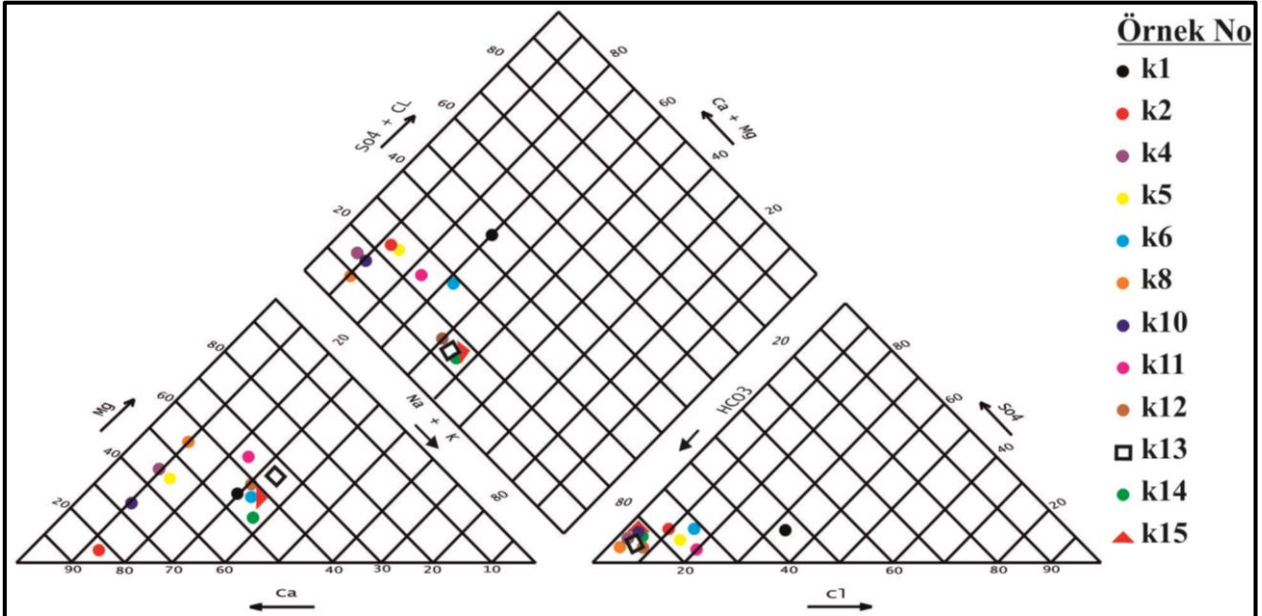
**Tablo 3.** Yeraltısularının hidrojeokimyasal özellikleri (Ekim 2018).

	K1	K2	K4	K5	K6	K8	K10	K11	K12	K13	K14	K15
Na <sup>+</sup> mek/l	2,345	0,947	2,632	1,467	2,853	0,328	0,676	0,422	2,074	1,820	1,273	1,933
K <sup>+</sup> mek/l	0,018	0,450	0,077	0,045	0,046	0,052	0,074	0,041	0,064	0,060	0,048	0,044
Ca <sup>++</sup> mek/l	4,618	8,135	4,135	6,304	4,716	3,213	5,169	4,213	3,138	2,261	1,796	2,984
Mg <sup>++</sup> mek/l	2,900	0,447	4,504	3,803	3,134	3,295	1,874	2,664	2,305	2,166	0,837	2,003
Cl <sup>-</sup> mek/l	3,304	0,777	2,115	1,433	1,223	0,246	0,375	0,303	0,629	0,422	0,238	0,868
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> mek/l	0,425	0,822	0,271	0,598	0,920	0,210	0,806	0,534	0,261	0,330	0,248	0,558
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mek/l	5,198	6,098	7,797	6,898	5,398	5,698	5,798	5,998	6,098	5,498	2,999	4,798
Nitrat mek/l	0,420	1,780	0,325	2,002	2,352	0,386	0,494	0,164	0,044	0,012	0,111	0,088
% hata	2,782	2,579	3,835	3,053	4,141	2,589	2,101	2,381	3,764	0,357	4,753	4,908
Sertlik Fr <sup>0</sup>	18.8	21.47	21.63	25.31	19.66	16.29	17.64	17.22	13.63	11.08	6.59	12.48
EC µS/cm	940	1120	1550	1140	1100	530	830	750	620	770	370	550
pH	7.66	7.14	7.57	7.31	7.64	8.00	7.84	8.36	8.25	8.38	7.50	8.55
Su Sınıfı	Ca-Mg- HCO <sub>3</sub> Cl	CaHCO <sub>3</sub>	MgCa- HCO <sub>3</sub>	CaMg- HCO <sub>3</sub>	CaMg- HCO <sub>3</sub>	MgCa- HCO <sub>3</sub>	CaHCO <sub>3</sub>	CaMg- HCO <sub>3</sub>	CaMg- HCO <sub>3</sub>	CaMg- HCO <sub>3</sub>	CaMg- HCO <sub>3</sub>	CaMg- HCO <sub>3</sub>

K-1: Ömerli, K-2: Yeşilçömlü, K-4: Aksakal, K-5: Göbel, K-6: Kepekler, K-8: Yumurcaklı, K-10: Doğanç, K-11: Mustafakemalpaşa, K-12: Ovahamidiye, K-13: Yenisarıbey, K-14: Örencik, K-15: Karacabey



Şekil 4. Karacabey (Bursa) Ovası yeraltısularının hidrojeokimya haritası [14]



Şekil 5. Karacabey (Bursa) Ovası yeraltısularının kimyasal içeriklerinin Piper diyagramı üzerinde gösterimi [14]



**Tablo 4.** İnceleme alanında yeraltısularının ağır metal, F ve NO<sub>3</sub> analiz sonuçları

No	As µg/l	B µg/l	Ba µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Fe µg/l	Mn µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Zn µg/l	F mg/l	NO <sub>3</sub> (mg/l)
K1	11.2	19	43.99	1.5	16.7	<10	0.65	<0.2	0.5	18.5	0.56	26.04
K2	14.4	63	164.57	1.1	1.7	<10	<0.05	<0.2	<0.2	0.6	0.27	110.39
K4	24.1	61	368.42	1.8	1.3	<10	0.96	<0.2	0.4	1.8	0.65	20.18
K5	22.0	42	429.76	1.5	0.8	<10	<0.05	<0.2	<0.2	0.8	1.01	124.12
K6	25.6	85	118.21	3.5	1.3	<10	2.78	<0.2	<0.2	3.0	0.65	145.86
K8	51.7	77	310.49	1.8	1.1	<10	0.24	<0.2	<0.2	1.3	0.23	23.93
K10	79.1	868	435.26	1.9	0.7	<10	<0.05	<0.2	<0.2	1.1	0.37	30.61
K11	9.0	45	57.99	2.3	2.3	<10	0.21	<0.2	<0.2	12.4	0.99	10.16
K12	52.8	221	155.44	1.3	0.5	262	574.5	1.5	0.3	3.5	0.30	2.71
K13	32.3	321	96.97	1.6	1.6	183	7.75	0.4	<0.2	92.7	0.35	0.76
K14	19.0	13	8.12	1.3	0.4	<10	0.13	<0.2	<0.2	0.6	0.21	6.86
K15	21.4	599	92.93	2.1	5.3	49	4.41	0.2	0.6	47.9	0.40	5.43
TSE 2005	10	1000	-	50	2000	200	50	20	10	-	1.5	50
WHO 2011	10	2400	700	50	2000	-		70	10	-	1.5	50

### 3.3. Sularda kirlilik araştırmaları

İnceleme alanında en önemli kirlilik kaynağı yoğun olarak yapılan tarımsal faaliyetler ve hayvancılıktır. Bölgede sıvı ve katı atıkların bertarafı için düzenli bir tesis bulunmamaktadır. İnceleme alanında kirlilik tespiti için Ekim- 2018 döneminde azot türüleri ve ağır metal analizleri yapılmıştır (Tablo 4).

İnceleme alanında yeraltısularının nitrat içerikleri 0.76-145.86 mg/l arasında değişmektedir. Türk içme suyu ve (WHO) standartlarına göre içme sularında nitrat içeriğinin 50 mg/l'yi aşmaması istenmektedir. Yeraltısuyu örneklerinin genelinde nitrat içeriğinin 10 mg/l üzerinde bulunması suyun antropojenik kirlenmeye maruz kaldığının göstergesidir [16, 17]. İnceleme alanında Yeşilçomlu (K2) ve Kepekler'de (K6) bulunan kaynak suları ile Göbel'de (K5) şebekeden alınan sularda nitrat içeriğinin sınır değerin çok üstünde olduğu görülmektedir (Tablo 4). Bu artış kaynakların beslenme alanlarında antropojenik kökenli kirlleticiler ile ilişkilidir.

Yeşilçomlu (K2) kaynak suyu çeşme şeklinde yerleşim merkezinde kullanılmaktadır (Şekil 6). Bu kaynağın çıkış bölgesi ve borularla taşınması sırasında gerekli önlemlerin alınıp alınmadığı belli değildir. Göbel'den alınan K5 örneği ise şebeke suyundan alınmıştır. Klorlanmadan önce alınan bu örneğin doğal çıkış bölgesi ile ilgili net bulunmamaktadır. K6 nolu Kepekler kaynak suyu örneği ise doğal kaynak boşalımından alınmıştır (Şekil 7). Bu kaynak etrafında herhangi bir önlem alınmamıştır. Bu kaynak suyundaki nitrat artışı kaynak suyu etrafının kirleticilere açık olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6. Yeşilçomlu kaynak suyu



Şekil 7. Kepekler kaynağı boşalımı

Ağır metallerin su içerisindeki varlığı suyun hangi tür kayalarla etkileşim içerisinde olduğunu bildirmesi yanı sıra su içerisindeki miktarı suyun kalitesini de etkilemektedir. Bu nedenle, inceleme alanındaki sularda birincil (major) iyon analizleri ile birlikte ikincil ve üçüncül iyonların analizleri de yapılmıştır. Bu analizlerde sularda bulunabilecek arsenik (As), bor (B), baryum (Ba), krom (Cr), bakır (Cu), demir (Fe), mangan (Mn), nikel (Ni), kurşun (Pb) ve çinko



(Zn) iyonlarının analizleri Bureau Veritas (Acme-Kanada) laboratuvarında yaptırılmıştır (Tablo 4). Değerlendirmede Türk İçme Suyu (TS 266) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) standartları dikkate alınmıştır.

İnceleme alanında yeraltısularının As içeriği 9-79.1 µg/l arasında değişmektedir. Bölgede yeraltısularında As içeriğinin yüksek olduğu bilinmekte ve çoğu kaynak suyu içme suyu amacıyla kullanılmamaktadır. Ancak, analiz sonuçlarına göre şebeke suları ve içmesuyu olarak kullanılan kaynak sularında da As içeriğinin sınır değerinin üzerinde olduğu görülmektedir. İnceleme alanında yeraltısularında As artışı genelde volkanik kayalarla ilişkili olarak jeojenik kökenlidir. Ancak, tarımsal faaliyetlerle ilişkili olarak antropojenik kökenli etkilerin de olabileceği düşünülmektedir.

Hamidiye ve Yenisarıbey'de bulunan sondaj kuyularından alınan örneklerde Fe içeriğinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu lokasyonlardaki Fe artışlarının tarımsal faaliyetlerle ilişkili antropojenik kökenli olduğu düşünülmektedir. Karacabey Ovası'nda sebze ve meyve üretimi yapılmaktadır. Sebze ve meyve üretiminde kullanılan pek çok gübrede (In-Green ultra, Quatro Combi, Quatro BZNF<sub>e</sub> vb.) Fe elementi bulunmaktadır (<http://www.agroquatro.com/assets/agro-quatro-20185.pdf>). Fe içeriğinde olduğu gibi en yüksek Mn içeriği de (574.50 µg/l) Karacabey Ovası'nda Hamidiye'den alınan kuyu suyu örneğinde tespit edilmiştir. K12 nolu bu kuyu suyu örneği Salça Fabrikasından alınmıştır. Hamidiye'de yeraltısularında bu ekstrem Fe ve Mn değerlerinin tarımsal faaliyetler yanısıra endüstriyel etkenlerle de oluşabileceği düşünülmektedir. Bu bölgede bu konu ile ilgili ayrıntılı çalışma yapılmalıdır. Bu çalışmada incelenen B, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn içeriklerinin yüksek olmadığı tespit edilmiştir [14].

### 3.4. Sağlık risk değerlendirme

İnceleme alanında en önemli tehlike kuyu ve kaynak sularında tespit edilen yüksek As içeriğidir. Ayrıca, bazı kaynak sularında NO<sub>3</sub> içeriğinin içme suyu standart değerlerini aştığı görülmektedir. Sulama suyu olarak kullanılan K12 kuyu suyu örneğinde de Fe ve Mn içeriklerinin de içme suyu sınır değerlerinin üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmada içme suyu sınır değerlerini aşan As, NO<sub>3</sub>, Fe ve Mn parametreleri için sağlık risk değerlendirme yapılmıştır. İnceleme alanında analizleri yapılan su kaynaklarının As, NO<sub>3</sub>, Fe ve Mn parametreleri için oral ve dermal yolla alım ile gerçekleştirilecek tehlike katsayıları (HQ), tehlike indeksi (HI) ve kanser riski değerleri yetişkin ve çocuk bireyler dikkate alınarak hesaplanmıştır (Tablo 5).

İçme suyu olarak (oral) ve deri yoluyla (dermal) herhangi bir kirleticiye maruz kalınan ortalama günlük doz (ADD<sub>oral</sub>, ADD<sub>dermal</sub>) değerleri "Materyal ve Metod" bölümünde verilen formül ve katsayılar ile yetişkin ve çocuk bireyler için hesaplanmıştır. Ortalama günlük doz değerleri kullanılarak hesaplanan Tehlike katsayısı (HQ) değeri 1'den büyükse (HQ >1), kanserojen olmayan etkiler için endişe edilebileceğini göstermektedir. HQ'nun yüksek değerleri kanserojen olmayan etki olasılığının yüksek olduğunu göstermektedir [18, 19, 20]. HQ değeri tek başına değerlendirmede kullanılabileceği gibi, araştırma yapılan alana bağlı olarak herhangi bir kirleticinin içmesuyu (yutma) kullanımı ve deri yoluyla alınımında karşılaşılabilecek olumsuz etkileri belirleyebilmek için her bir maruziyet türünde elde edilen tehlike katsayıları (HQ) toplanarak toplam tehlike indeksi (HI) değeri ile de değerlendirilebilmektedir. USEPA'ya göre hesaplanan HI değeri 1'den büyük ise kirleticilerin insan sağlığı üzerinde olumsuz etki edebileceği belirtilmiştir [3, 9]. "Materyal ve Metod" bölümünde verilen formül ile hesaplanan kanser riski değeri için kabul edilebilir veya tolere edilebilir değer 10<sup>-6</sup> ile 10<sup>-4</sup> arasındadır [10, 21].

### Yetişkin

İçme suyu olarak kullanımda yetişkinler için Fe ve Mn elementleri için hesaplanan tehlike katsayısı değerlerinin tamamı 1'den küçüktür. Bu durum Fe ve Mn elementleri açısından içme suyu olarak kullanımda su kaynaklarının olumsuz etki yaratmayacağını göstermektedir. NO<sub>3</sub> içeriği açısından Yeşilçomlu kaynak suyu (K2), Kepekli kaynak suyu (K6) ile Göbel'de şebeke suyundan (K5) alınan örneklerin HQ değerleri 1'den büyüktür ve içme suyu olarak kullanımda NO<sub>3</sub> içeriği bu bölgelerde riskli olabilecektir. As elementi için yapılan tehlike katsayısı (HQ) hesaplamasında Mustafakemalpaşa'dan alınan şebeke suyu örneği dışındaki bütün su örneklerinin içmesuyu olarak kullanımda risk oluşturacağı tespit edilmiştir.

İnceleme alanındaki bütün su örneklerinin As, NO<sub>3</sub>, Fe ve Mn parametreleri için hesaplanan toplam tehlike indeksi (HI) değerleri 1'den büyüktür. Bu durum inceleme alanında analiz edilen su örneklerinin içmesuyu olarak kullanımda sağlık için olumsuz etki edebileceğini göstermektedir. Yetişkinler için hesaplanan kanser riski değerlerinin 1.03x10<sup>-3</sup> ile 9.43x10<sup>-4</sup> arasında değiştiği görülmektedir. İnceleme alanında K4, K8 ve K10 nolu kaynak suları, K6 nolu şebeke suyu ve K12, K13 nolu kuyu sularının kanser riski değerleri kabul edilebilir değer olan 10<sup>-4</sup>'den daha büyüktür (Tablo 5). Bu durum, bu suların yaşam boyu içme suyu olarak kullanımında kanser riski oluşturabileceğini göstermektedir.

**Tablo 5.** Su örneklerinin HQ, HI ve Kanser risk değerleri

No	Yetişkin-HQ <sub>oral</sub>					
	As	Fe	Mn	NO <sub>3</sub>	HI	As-Kan.R.
1	1.07E+00	8.57E-05	1.33E-04	4.65E-01	1.53E+00	4.80E-04
2	1.37E+00	8.57E-05	1.02E-05	1.97E+00	3.34E+00	6.17E-04
4	2.30E+00	8.57E-05	1.96E-04	3.60E-01	2.66E+00	1.03E-03
5	2.10E+00	8.57E-05	1.02E-05	2.22E+00	4.31E+00	9.43E-04
6	2.44E+00	8.57E-05	5.67E-04	2.60E+00	5.04E+00	1.10E-03
8	4.92E+00	8.57E-05	4.90E-05	4.27E-01	5.35E+00	2.22E-03
10	7.53E+00	8.57E-05	1.02E-05	5.47E-01	8.08E+00	3.39E-03
11	8.57E-01	8.57E-05	4.29E-05	1.81E-01	1.04E+00	3.86E-04
12	5.03E+00	2.50E-02	1.17E-01	4.84E-02	5.22E+00	2.26E-03
13	3.08E+00	1.74E-02	1.58E-03	1.36E-02	3.11E+00	1.38E-03
14	1.81E+00	8.57E-05	2.65E-05	1.23E-01	1.93E+00	8.14E-04
15	2.04E+00	4.67E-03	9.00E-04	9.70E-02	2.14E+00	9.17E-04
No	Çocuk-HQ <sub>oral</sub>					
	As	Fe	Mn	NO <sub>3</sub>	HI	As-Kan.R.
1	4.98E-01	4.00E-05	6.19E-05	2.17E-01	7.15E-01	1.12E-03
2	6.40E-01	4.00E-05	4.76E-06	9.20E-01	1.56E+00	1.44E-03
4	1.07E+00	4.00E-05	9.14E-05	1.68E-01	1.24E+00	2.41E-03
5	9.78E-01	4.00E-05	4.76E-06	1.03E+00	2.01E+00	2.20E-03
6	1.14E+00	4.00E-05	2.65E-04	1.22E+00	2.35E+00	2.57E-03
8	2.30E+00	4.00E-05	2.29E-05	1.99E-01	2.50E+00	5.18E-03
10	3.52E+00	4.00E-05	4.76E-06	2.55E-01	3.77E+00	7.93E-03
11	4.00E-01	4.00E-05	2.00E-05	8.47E-02	4.85E-01	9.02E-04
12	2.35E+00	1.16E-02	5.47E-02	2.26E-02	2.44E+00	5.29E-03
13	1.44E+00	8.13E-03	7.38E-04	6.33E-03	1.45E+00	3.24E-03
14	8.44E-01	4.00E-05	1.24E-05	5.72E-02	9.02E-01	1.90E-03
15	9.51E-01	2.18E-03	4.20E-04	4.53E-02	9.99E-01	2.14E-03
No	Yetişkin-HQ <sub>dermal</sub>					
	As	Fe	Mn	NO <sub>3</sub>	HI	As-Kan.R.
1	5.00E-04	1.24E-05	6.79E-04	6.26E-02	6.38E-02	2.26E-07
2	6.43E-04	1.24E-05	5.23E-05	2.65E-01	2.66E-01	2.90E-07
4	1.08E-03	1.24E-05	1.00E-03	4.85E-02	5.06E-02	4.86E-07
5	9.83E-04	1.24E-05	5.23E-05	2.98E-01	2.99E-01	4.43E-07
6	1.14E-03	1.24E-05	2.91E-03	3.51E-01	3.55E-01	5.16E-07
8	2.31E-03	1.24E-05	2.51E-04	5.75E-02	6.01E-02	1.04E-06
10	3.53E-03	1.24E-05	5.23E-05	7.36E-02	7.72E-02	1.59E-06
11	4.02E-04	1.24E-05	2.20E-04	2.44E-02	2.51E-02	1.81E-07
12	2.36E-03	3.60E-03	6.01E-01	6.52E-03	6.13E-01	1.06E-06
13	1.44E-03	2.51E-03	8.10E-03	1.83E-03	1.39E-02	6.51E-07
14	8.49E-04	1.24E-05	1.36E-04	1.65E-02	1.75E-02	3.83E-07
15	9.56E-04	6.73E-04	4.61E-03	1.31E-02	1.93E-02	4.31E-07
No	Çocuk-HQ <sub>dermal</sub>					
	As	Fe	Mn	NO <sub>3</sub>	HI	As-Kan.R.
1	3.84E-02	2.71E-06	1.49E-04	1.37E-02	5.23E-02	1.73E-05
2	4.94E-02	2.71E-06	1.15E-05	5.82E-02	1.08E-01	2.23E-05
4	8.27E-02	2.71E-06	2.20E-04	1.06E-02	9.35E-02	3.73E-05
5	7.55E-02	2.71E-06	1.15E-05	6.55E-02	1.41E-01	3.40E-05
6	8.78E-02	2.71E-06	6.37E-04	7.69E-02	1.65E-01	3.96E-05
8	1.77E-01	2.71E-06	5.50E-05	1.26E-02	1.90E-01	8.00E-05
10	2.71E-01	2.71E-06	1.15E-05	1.61E-02	2.87E-01	1.22E-04
11	3.09E-02	2.71E-06	4.82E-05	5.36E-03	3.63E-02	1.39E-05
12	1.81E-01	7.90E-04	1.32E-01	1.43E-03	3.15E-01	8.17E-05
13	1.11E-01	5.52E-04	1.78E-03	4.01E-04	1.14E-01	5.00E-05
14	6.52E-02	2.71E-06	2.98E-05	3.62E-03	6.88E-02	2.94E-05
15	7.34E-02	1.48E-04	1.01E-03	2.86E-03	7.74E-02	3.31E-05

Su kaynaklarının kullanımı ile deri yoluyla maruziyete bağlı olarak As, NO<sub>3</sub>, Fe ve Mn parametreleri için hesaplanan tehlike katsayıları (HQ<sub>dermal</sub>) ve toplam tehlike indeksi (HI) değerleri 1'den küçüktür (Tablo 5). Bu parametrelerin deri yoluyla vücuda alınmasında riskin olmadığını belirtmektedir. Dermal yolla hesaplanan kanser risk değerleri 1.04x10<sup>-6</sup> ile 6.51x10<sup>-7</sup> arasında değişmektedir. 10<sup>-6</sup>'dan yüksek olan K8, K10 ve K12 örnekleri dışındaki suların dermal yolla maruziyette kanser riski oluşturabileceğini göstermektedir.

### Çocuk

İçme suyu olarak kullanımda çocuk için Fe ve Mn elementleri için tehlike katsayısı (HQ<sub>oral</sub>) değerlerinin tamamı yetişkinlerde olduğu gibi 1'den küçüktür. Sudaki Fe ve Mn içerikleri içme suyu olarak kullanımda olumsuz etki yaratmayacaktır. NO<sub>3</sub> içeriği açısından Göbel'de şebeke suyu (K5) ve Kepekli'deki kaynak suyundan (K6) alınan örneklerin HQ değerleri 1'den büyük olduğu görülmektedir (Tablo 5). As elementi için K4, K6, K8, K10, K12, K13 örneklerinin HQ<sub>oral</sub> değerleri 1'den büyüktür. Çocuk için toplam tehlike indeksi (HI) değerleri K2, K4, K5, K6, K8, K10, K12, K13 örneklerinde 1'den büyüktür. Bu kaynak, kuyu ve şebeke sularının içme suyu olarak kullanımında sağlık açısından risk yaşanabileceğini göstermektedir. Çocuklar için hesaplanan içme suyu olarak kullanımda kanser riski değerlerinin 1.12x10<sup>-3</sup> ile 9.02x10<sup>-4</sup> arasında değiştiği görülmektedir. İnceleme alanında K11 nolu şebeke suyu örneği dışındaki bütün su örneklerinin kanser riski değerleri kabul edilebilir değer olan 10<sup>-4</sup>-10<sup>-6</sup> aralığından daha büyüktür (Tablo 5). İnceleme alanında As elementi açısından uzun süreli kullanımda çocuklar açısından kanser yapma olasılığı bulunmaktadır.

Deri yoluyla maruziyete bağlı olarak As, NO<sub>3</sub>, Fe ve Mn parametreleri için hesaplanan tehlike katsayıları (HQ<sub>dermal</sub>) ve toplam tehlike indeksi (HI) değerleri 1'den küçüktür (Tablo 5). Bu parametrelerin deri yoluyla vücuda alınmasında riskin olmadığını belirtmektedir. Dermal yolla hesaplanan kanser risk değerleri de 10<sup>-6</sup> ile 10<sup>-4</sup> olan tolere edilebilir risk değer aralığı içerisinde. Bu hesaplamalar deri yoluyla maruziyette çocuklar açısından risk olmadığını göstermektedir.

### 4. Tartışma ve Sonuç

İnceleme alanı olan Karacabey ilçesi ve köylerinde çok sayıda su kaynağı bulunmasına rağmen, kalite problemleri nedeniyle, bu kaynaklar ve ovada açılan kuyulardan alınan yeraltısuları içme suyu amacı ile kullanılmamaktadır. Bu çalışmada bölgenin hidrojeolojik incelemesi yapılmış ve yerleşim yerlerinde kullanılan su kaynaklarının hidrojeokimyasal özellikleri ile su kaynaklarının kullanımına bağlı sağlık risk değerlendirmesi yapılmıştır.

İnceleme alanında Üst Paleozoyik ve Triyas yaşlı temel kayalar üzerinde Jura, Miyosen ve Eosen birimler de yüzeylemektedir. Bölgede Pliyosen yaşlı Bayramiç formasyonu ve Kuvaterner yaşlı alüvyon en genç birimlerdir. İnceleme alanı içerisinde geniş alanlarda yüzeyleyen alüvyon *Taneli Ortam Akiferi*, Bilecik formasyonu, Tophisar üyesi ve Permiyen kireçtaşı birimleri *Karstik Akifer*, Bayramiç formasyonu, Mesudiye formasyonu, Göbel formasyonu, Bayırköy formasyonu *Akitart Ortam-1*, Sazak ve Torasan formasyonları *Akitart Ortam-2*, Karakaya formasyonu ve Çal formasyonu *Akifüj Ortam-1*, Mudamköy volkanit üyesi, Kapıdağ granodiyoriti ve Çamlık metagranodiyoriti ise *Akifüj Ortam-2* olarak ayırtlanmıştır.

İnceleme alanında en önemli tehlike kuyu ve kaynak sularında tespit edilen yüksek As içeriğidir. Yeraltısularının As içeriği 9-79.1 µg/l arasında değişmektedir. İnceleme alanında yeraltısularında As artışı genelde volkanik kayalarla ilişkili olarak jeojenik kökenlidir. Ancak, tarımsal faaliyetlerle ilişkili olarak antropojenik kökenli etkilerin de olabileceği düşünülmektedir.

Ayrıca, bazı kaynak sularında NO<sub>3</sub> içeriğinin içme suyu standart değerlerini aştığı görülmektedir. Yeşilçomlu ve Kepekli'de bulunan kaynak suları ile Göbel'de şebekeden alınan sulardaki yüksek nitrat içeriği antropojenik kökenli kirleticiler ile ilişkilidir.

Ovahamidiye ve Yenisarıbey'de bulunan sondaj kuyularından alınan örneklerde Fe içeriğinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu lokasyonlardaki Fe artışlarının tarımsal faaliyetlerle ilişkili antropojenik kökenli olduğu düşünülmektedir. Fe içeriğinde olduğu gibi en yüksek Mn içeriği de (574.50 µg/l) Karacabey Ovası'nda Hamidiye'den alınan kuyu suyu örneğinde tespit edilmiştir.

K12 nolu bu kuyu suyu örneği Salça fabrikasından alınmıştır. Hamidiye'de yeraltısularında bu ekstrem Fe ve Mn değerlerinin tarımsal faaliyetler yanısıra endüstriyel etkenlerle de oluşabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmada incelenen B, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn içeriklerinin yüksek olmadığı tespit edilmiştir.

Bu çalışmada içme suyu sınır değerlerini aşan As, NO<sub>3</sub>, Fe ve Mn parametreleri için sağlık risk değerlendirmesi yapılmıştır. İnceleme alanında analizleri yapılan su kaynaklarının As, NO<sub>3</sub>, Fe ve Mn parametreleri için oral ve dermal yolla alım ile gerçekleşebilecek tehlike katsayıları (HQ), tehlike indeksi (HI) ve kanser riski değerleri yetişkin ve çocuk bireyler dikkate alınarak hesaplanmıştır. İçmesuyu olarak kullanımda bütün su örneklerinin As, NO<sub>3</sub>, Fe ve Mn parametreleri için hesaplanan toplam tehlike indeksi (HI) değerleri dikkate alındığında sağlık için olumsuz etki oluşabileceği tespit edilmiştir. Genel olarak As açısından içmesuyu

olarak uzun süreli kullanımda yetişkin ve çocuklar için kanser riski olabilecektir. Dermal yolla maruziyette yetişkinler için bazı örneklerde risk tespit edilmiştir. Çocuklar açısından ise risk olmadığı görülmüştür.

Karacabey (Bursa) Ovası yoğun olarak sebze ve meyve üretiminin yapıldığı bir bölgedir. Yerel yöneticiler ve yöre halkı tarafından bölgedeki yeraltısularının özellikler As içeriği açısından sağlık sorunları oluşturabileceği bilinmektedir. Bu nedenle içme suyu amacı için kullanılan çok az sayıda su kaynağı bulunmaktadır. Bu çalışmada özellikle içme suyu amacı için kullanılan suların alınan örnekler üzerinde hidrojeokimyasal ve sağlık risk değerlendirmeleri yapılmıştır. Ancak, bütçe kısıtlılığı nedeniyle tek dönem olarak gerçekleştirilen bu araştırmanın sonuçları yine de literatüre ve gelecek yıllarda yapılabilecek yeni araştırmalara ışık tutacaktır. Bu araştırma sonuçlarına göre özellikle As içeriği açısından mevcut durumda içmesuyu olarak kullanılan kaynaklarda da sorunlar oluşabileceği tespit edilmiştir. Bu nedenle, bölgede içmesuyu ve evsel olarak kullanılan su kaynaklarının hidrojeokimyasal özelliklerinin örnek sayıları ve örnekleme dönemleri artırılarak araştırılması yerel yöneticiler ve yöre halkı açısından oldukça önemlidir.

#### Kaynakça

- [1] O'Rourke, M.K., van de Water, P.K, Jin, S., Rogan, S.P., Weiss, A.D., Gordon, S.M., Moschandreas, D.J., Lebowitz, M.D., 1999. Evaluations of Primary Metals from NHEXAS Arizona: Distributions and Preliminary Exposures. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 9, 435-445
- [2] USEPA, 1986. Guidelines for Carcinogen Risk Assessment. U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC. EPA/600/8-87/045
- [3] USEPA, 2004. Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment) Final. EPA/540/R/99/005 OSWER 9285.7-02EP PB99-963312 July 2004, Office of Superfund Remediation and Technology Innovation U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC, 2004.
- [4] De Miguel, E., Iribarren, I., Chacon, E., Ordonez, A., Charlesworth, S., 2007. Risk-Based Evaluation of the Exposure of Children to Trace Elements in Playgrounds in Madrid (Spain), *Chemosphere*, 66, 505-513.
- [5] Wu, B., Zhao, D., Jia, H., Zhang, Y., Zhang, X., Cheng, S., 2009. Preliminary Risk Assessment of Trace Metal Pollution in Surface Water from Yangtze River in Nanjing Section, China, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 82, 405-409.
- [6] Kavcar P, Sofuoglu A, Sofuoglu S, 2009. A Health Risk Assessment for Exposure to Trace Metals via Drinking Water Ingestion Pathway, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 212, 216-227.
- [7] Davraz, A., Afşin, M., Aksever, F., Karataş, Z., Hınıs, M.A., 2016. The Interference of a Deep Thermal System with a Shallow Aquifer and Health Risk Assessment: The Case of Sandıklı (Afyonkarahisar). *Environ Earth Sci*, 75: 332.
- [8] Varol, S., Davraz, A., 2016. Evaluation of Potential Human Health Risk and Investigation of Drinking Water Quality in Isparta City Center (Turkey). *Journal of Water and Health*, 14.3, 471-488.
- [9] USEPA, 2001. Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume 1: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplement Guidance for Dermal Risk Assessment). Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC, USA.
- [10] Li, S., Zhang, Q., 2010. Risk Assessment and Seasonal Variations of Dissolved Trace Elements and Heavy Metals in the Upper Han River, China. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 1051-1058.
- [11] USEPA, 2013 Risk Assessment IRIS (Integrated Risk Information System). [http://www.epa.gov/risk\\_assessment](http://www.epa.gov/risk_assessment)
- [12] IRIS (Integrated Risk Information System), 2005. US Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH. Accessed at: (<http://www.epa.gov/iris>), September-2005.
- [13] MTA, 2011. Pehlivan, Ş., Duru, M., Kanar, F., Kandemir, Ö., Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 1/100000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları, No: 156, Bandırma-H20 Paftası, Jeoloji Etütleri Dairesi, Ankara.
- [14] Eraslan, İ.S., 2019. Karacabey (Bursa) Havzasının Hidrojeoloji İncelemesi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 97 s (Yayınlanmamış).
- [15] Şahinci, A., 1991. Doğal Suların Jeokimyası, Reform Matbaası, 546, İzmir.
- [16] TSE, 2005. İnsani Tüketim Amaçlı Sular. Türk İçme Suyu Standartları TS 266 sayılı standart - Türk Standartları Enstitüsü -Ankara.
- [17] WHO, 2011. Guidelines for Drinking-Water Quality, 4th ed., World Health Organization, WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, ISBN 978 92 4 1548151.
- [18] USEPA, 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund. Vol. I. Human Health Evaluation Manual. Part A. Interim Final, Office of Emergency and Remedial Response, U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

- [19] Khan S, Cao Q, Zheng YM, Huang YZ, Zhu YG, 2008. Health Risks of Heavy Metals in Contaminated Soils and Food Crops Irrigated with Wastewater in Beijing China, Environ. Pollut., 152, 686–692.
- [20] Muhammad, S., Shah, M.T., Khan, S., 2011. Health Risk Assessment of Heavy Metals and Their Source Apportionment in Drinking Water of Kohistan Region, Northern Pakistan. Microchem. J., 98, 334-343.
- [21] Lim, H. S., Lee, J. S., Chon, H. T. & Sager, M. 2008. Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au–Ag mine in Korea. J. Geochem. Exploration. 96, 223–230.

## Hayrabolu'da Evsel Katı Atık Toplama Faaliyetleri Sonucu Oluşan Sera Gazlarının Tespiti ve Karşılaştırılması

Eyüp Nafiz KORKUT\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>İstanbul Büyükşehir Belediyesi, Çevre Koruma ve Kontrol Dairesi, , 34440, İstanbul, Türkiye

(Alınış / Received: 25.03.2019, Kabul / Accepted: 05.08.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Evsel atık toplama,  
Sera gazı emisyonu,  
Küresel ısınma faktörü,  
Evsel atık toplama aracı,  
Atık yönetimi

**Özet:** Bu çalışmada Tekirdağ ilinin Hayrabolu ilçesine ait mahallelerde evsel atıkların toplanması sonucu oluşan sera gazı miktarları araştırılmıştır. Çalışma 2017 senesinin Mayıs ayı boyunca yapılmıştır. Evsel atıkların toplanması için kullanılan araçların yaptıkları toplam mesafeler ve topladıkları atık miktarları ayrıntılı olarak tespit edilmiştir. Bu tespitler kullanılarak her bir toplama aracının meydana getirdiği sera gazı miktarları CO<sub>2</sub> eşdeğeri olarak hesaplanmıştır. Küresel ısınma faktörü olarak tanımlanan ve her bir toplama aracı için 1 ton toplanan atık başına oluşan CO<sub>2</sub> eşdeğerleri hesaplanmıştır. Sonuçta ilçede evsel atık toplamaya bağlı her mahallede ve toplamda meydana gelen sera gazı miktarları hesaplanmıştır. Buna göre Hayrabolu'da toplamda aylık 18,68 ton CO<sub>2</sub> eşdeğeri tespit edilmiştir. Ayrıca, aylık ortalama küresel ısınma faktörü 13,30 kg CO<sub>2</sub>-eş/ton-atık olarak hesaplanmıştır. Son olarak tespit edilen bu değerler literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

## Determination and Comparison of Greenhouse Gases As A Result of Household Solid Waste Collection in Hayrabolu

### Keywords

Household waste collection,  
Greenhouse gas emission,  
Global warming factor,  
Household waste collection  
vehicle,  
Waste management

**Abstract:** Tekirdağ is a city that located in Northwest of Turkey. Hayrabolu is one the sub districts of Tekirdağ. Total greenhouse gas emissions and average global warming factor for Hayrabolu and its districts were estimated as a result of household waste collection activities. This study was carried out during May of 2017. The amount of distance travelled and diesel fuel consumed by waste collection vehicles were recorded. These recorded values were used for the calculation and estimation of greenhouse gases amounts. The quantified diesel fuel consumptions for each waste collection vehicles were evaluated separately in order to compare with each other. Total monthly greenhouse gas emission for Hayrabolu was estimated as 18,68 tons CO<sub>2</sub>-equivalent. On the other hand, the average monthly global warming factor was calculated as 13,30 kg CO<sub>2</sub>-equivalent per ton of waste collected. Lastly, these estimated values were compared with the values in the literature.

### 1. Giriş

Özellikle son 20-30 senelik süreçte, fosil yakıtların kullanımına bağlı atmosfere salınan sera gazları (GHG) ve diğer kirleticiler artmaktadır. Bu gazların artışı, küresel ısınma olarak isimlendirilen bütün dünya yüzeyinin ısınmasına sebep olmaktadır. Bu artış aynı zamanda bölgesel ve küresel iklimlerin beklenenin dışında soğuk veya sıcak olmasına ve sürelerinin değişimine sebep olmaktadır. Günümüzde hala şehir içi insan ve yük taşımacılığı faaliyetlerinde fosil yakıtlara bağlılık yüksek oranda devam etmektedir. Evsel katı atıkların toplanıp taşınması,

yük taşımacılığı sınıfında değerlendirilmekte olup çoğunlukla fosil yakıtların (dizel) kullanımı ile gerçekleştirilmektedir. Bu yakıtların kullanımı, atmosfere verilen sera gazları ve diğer kirlilik parametrelerinin artmasına sebep olmaktadır. Simonetto ve Borenstein [1] ve Iriarte ve diğ. [2] evsel atık toplama ve transferinin hala çalışılması ve optimize edilmesi gereken bir araştırma konusu olduğunu, sonuçta iş verimliliğini artıracığı ve yakıt tasarrufu sağlayacağını, buna bağlı olarak da, sera gazlarının azaltımına fayda sağlayacağını ortaya koymuşlardır. Bunun temini için öncelikle bütün şehirler ve yerleşimler için evsel katı atık toplama,



transfer ve taşıma faaliyetlerinden kaynaklanan GHG'lerin tespit edilmesi, gerekli optimizasyon ve iyileştirmeler yapılması gerekmektedir.

Katı atıkların toplanması, transferi ve taşınması neredeyse tamamen dizel yakıt tüketen araçlarla yapılmaktadır. Dizel yakıtın hem temini hem de tüketiminden kaynaklanan GHG oluşturmaktadır. Her bir ton toplanan katı atık için tüketilen dizel yakıt miktarı bölgede toplanan katı atığın miktarına, toplama alanına, toplama araçlarının türüne ve hacmine, boşaltma noktasının mesafesine ve araç sürücülerinin araçları nasıl kullandıklarına göre değişim göstermektedir. Dizel yakıt tüketimi, toplama aracının hızlanmasında, yavaşlamasında, sabit hızla seyrinde ve toplama noktalarında sıkıştırma yaparken farklılık göstermektedir. Aynı zamanda toplanan atığın yoğunluk ve toplama aracının hacmi de yakıt tüketimi ve dolayısıyla GHG oluşumlarını etkilemektedir. Bu konuda yapılacak optimizasyon çalışmaları, özellikle gidilen yolun azaltılması ve araç doluluklarının artırılması; işçilik, zaman ve yakıttan ekonomik tasarruf sağlayarak GHG azaltımına katkıda bulunacaktır.

Katı atıkların toplanması ve transferine bağlı olarak oluşan GHG tahminleri konusunda birçok çalışma mevcuttur. 1 ton ıslak katı atığın toplanıp, transferi ve taşınması sonucu oluşan kg cinsinden CO<sub>2</sub> eşdeğeri Eisted ve diğ. [3] tarafından küresel ısınma faktörü (GWF) olarak tarif edilmiştir. Eisted ve diğ. [3] ve Larsen ve diğ. [4] Danimarka'da bazı belediyelerin 1 ton katı atığın toplanıp 20 km mesafeye taşınmasından oluşan GWF'lerin 9-17 kg CO<sub>2</sub>-eş (kg CO<sub>2</sub> eşdeğeri), 150 km'ye taşınmasından oluşan GWF'lerin ise 24-44 kg CO<sub>2</sub>-eş arasında değiştiğini hesaplamışlardır. Kullanılan bu küresel ısınma faktörü şehirlerin katı atık toplama, transfer ve taşımada kullanabilecekleri karşılaştırılabilir bir ifade olarak kullanılması büyük bir öneme sahiptir ve kolaylık sağlamaktadır. Bu faktörün tespiti İstanbul için ilçe bazında Korkut ve diğ. [5] tarafından yapılmış ve 4,60-15,20 kg CO<sub>2</sub>-eş arasında değiştiği hesaplanmıştır. Bu çalışmaya benzer olarak diğer il ve ilçelerin bu faktörleri kendileri için tespit etmesi, karşılaştırması ve minimize etmesi için gerekli çalışmaları biran önce yapmaları gerekmektedir. Günümüzde kullandığımız GHG azaltımı ya da karbon ayak izi olarak isimlendirilen parametrelerin azaltımı konusunda rekabet etmek, çevre, verimlilik ve hava kalitesinin iyileştirilmesine en yüksek faydayı sağlayacaktır.

Toplama araçlarının yakıt tüketimi ve buna bağlı emisyonlar toplama araçlarının özelliklerine, toplama bölgesinin nüfus yoğunluğu ve coğrafi özelliklerine ve toplanan atıkların yoğunluklarına göre farklılıklar gösterebilmektedir. Larsen ve diğ. [4], evsel atık, geri kazanılmış camlar ve geri kazanılmış kağıt atıkları taşıyan toplama araçlarının şehir içi ve şehir dışı faaliyetlerinden kaynaklanan dizel yakıt tüketimlerini hesaplamışlar ve 1 ton toplanan atık için, şehir içi ve şehir dışı yakıt tüketiminin 1,4 lt ile 10,1 lt dizel

aralığında değiştiğini göstermişlerdir. Larsen ve diğ. [4] ayrıca, geri kazanılmış kağıt toplanması için harcanan yakıt tüketimini incelemişler ve 1 ton geri kazanılmış kağıdın toplanıp tesise getirilmesi için harcanan dizel yakıt miktarının 3,7 lt ile 4,9 lt arasında değiştiği tespit etmiş ve bu miktar yakıtların tüketilmesi sonucu oluşan GWF değerlerinin 11,5 kg CO<sub>2</sub>-eş ile 15,7 kg CO<sub>2</sub>-eş arasında değiştiğini hesaplamışlardır. Spielman ve diğ. [6] farklı araçlarla taşınan 1 ton katı atığın 1 km mesafeye taşınması için GWF'ün 0,091 ile 0,0557 kg CO<sub>2</sub>-eş olduğunu belirlemişlerdir. Diğer bir çalışmada Spielman [7] 3,5-20 ton katı atık taşıyan toplayıcı araçlar için CO<sub>2</sub> emisyonunun her km için 0,5716 kg, 20-28 ton taşıyan araçlar için CO<sub>2</sub> emisyonunun her km için 0,7793 kg ve 28 tondan daha fazla yük taşıyan araçlar içinse her km için CO<sub>2</sub> emisyonunun 0,8913 kg olduğunu tespit etmişlerdir.

Larsen ve diğ. [8] 1 ton evsel katı atığın toplanıp taşınmasından kaynaklanan GWF'ün 30 kg CO<sub>2</sub>-eş olduğunu belirlemişlerdir. Az miktardaki atıkların uzun mesafelere düşük kapasiteli araçlarla taşınması büyük emisyonlara sebep olmaktadır. Bu yüzden optimum transfer istasyonu yerlerinin tespit edilerek inşa edilmesi emisyon azaltılmaları için önemlidir. Smith ve diğ. [9], Fisher [10] ve Skovgaard ve diğ. [11] Avrupa'da evsel katı atıkların toplama ve taşınmasının meydana getirdiği GWF'lerinin 5-17 kg CO<sub>2</sub>-eş/ton-atık olduğunu belirlemişlerdir. Salhofer ve diğ. [12] kağıt ve bazı plastik türlerinin taşınması için bazı senaryolar oluşturmuş ve GWF'lerin 13-22 kg CO<sub>2</sub>-eş/ton-atık arasında olduğu hesaplanmıştır. Geri kazanılmış Polietilen filmlerin 1 tonunun toplanıp taşınmasından kaynaklanan GWF'ün 12-137 kg CO<sub>2</sub>-eş arasında geniş bir aralıkta değiştiğini belirlemişlerdir. Hesaplanan bu değerlerin geniş bir aralıkta değişiyor olması taşıma mesafesindeki farklılıklar ve toplanıp taşınan malzemenin yoğunluğuna bağlıdır. Mesafe arttıkça ve taşınan malzemenin yoğunluğu düştükçe GWF artmaktadır.

Toplama, transfer ve taşımadan kaynaklanan küresel ısınma faktörü her bir ton toplanan katı atık için genelde 50 kg CO<sub>2</sub>-eş'nin altındadır. Fakat düşük yoğunluklu atıkların taşındığı ve taşıma mesafelerinin uzak olduğu örneklerde, bu değerler yüksek olabilmektedir. ICF Consulting [13] ve Metcalfe [14] toplama ve taşımının veriminin, bir defada çok miktarda atık taşınması ve yeni ekipmanların kullanılması ile artırılabilirliğini göstermişlerdir. Diğer taraftan, Facanha ve Horvath [15] ve Iriarte ve diğ. [2] araç türü ve aerodinamik özelliklerin, çalışma bölgesine ait topoğrafyanın, hava kalitesinin, iyi ve verimli sürüş tekniklerinin oluşan emisyonlar ve yakıt tüketimleri üzerine etkilere göstermişlerdir. Buna benzer çalışmalar, GHG emisyonları ve yakıt tüketimlerinin, toplama yapılan bölgenin topografik durumu, araç tipi ve atık karakterine bağlı olduğunu ortaya koymaktadır. Her bölgenin kendine özgü coğrafi yapısı, farklı atık

karakterleri ve kullandığı araçların farklılığından dolayı toplama ve taşımadan kaynaklanan yakıt tüketimleri ve GHG tespitleri ayrıca incelenmeli ve birbirleri ile karşılaştırılmalıdır.

Simonette ve Borenstein [1] SCOLDSS adı verilen karar verme destek sistemini kullanarak katı atık toplama planlamışlardır. Bu bilgisayar programında oluşturulan karar destek hesaplamalarını Brezilya'nın Porto Alegre şehri için gerçekleştirmişlerdir. Bu programın kullanımı ile toplama araçlarının gittiği mesafelerde %8,82 azalma ve yapılan haftalık sefer sayısında da %17,89 azalma sağlanmıştır. Dolayısıyla bu direk emisyon azaltımına karşılık gelmektedir. Iriarte ve diğ. [2] yoğun nüfuslu Barselona metropol bölgesi için 3 farklı atık toplama sisteminin potansiyel çevre etkilerini hayat dönüşüm değerlendirme (LCA) yöntemini kullanarak yapmışlardır. Bu konuda hazırlanıp çalışılan senaryolarda, eğer transfer istasyonu ile depolama sahası arasındaki mesafe 11 km den fazla ise atık taşıma, toplamadan %50 daha fazla yakıt tüketimi dolayısı ile daha fazla emisyon oluşturmaktadır. Gidilen mesafe ve sefer sayısında azaltım sağlanması, verimliliği artıracak ve dolayısı ile GHG gazlarının azaltımını sağlayacaktır. Benzer çalışmalar, bir şehrin atık toplama bilgilerini kullanarak modelleme yapılmasına ve gelecek için tahminler yapılarak karşılaştırmalar yapılmasına fırsat verecektir. Bu ileriye dönük yapılacak çalışmalarda büyük kolaylık sağlayacaktır. Aynı zamanda bu modellerin kullanımı hem yakıt tasarrufu sağlayacak hem de GHG emisyonlarını azaltma yönünde yapılacaklar konusunda öngörülerde bulunacaktır. Jaunich ve diğ. [16],[17] iki farklı şehrin verilerini kullanarak mekanistic toplama modeli geliştirmiş ve bu modeli diğer bir şehre uygulayarak doğrulamışlardır. Bu modelde gelecekteki nüfus değişiklikleri, atık miktarındaki değişiklikler, geri dönüşüm uygulamalarındaki farklılıklar gözönüne alınarak, o şehre has model oluşturulmuş ve geleceğe dönük yakıt tüketimlerinin tespiti ve GHG tahminleri yapılmış ve bu gazların azaltımı konusunda yapılabilecekler tartışılmıştır. Aynı model İstanbul için uygulanmış ve Korkut ve diğ. [5] makalesinde ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Ayrıca aynı makalede, İstanbul'da 2015 senesi için katı atıkların ilçeler bazında toplanmasından kaynaklanan GHG ve GWF miktarları ve kişi başına oluşan kg CO<sub>2</sub> eşdeğerleri hesaplanmıştır. Bu değerlerin İstanbul gibi bir metropol için ilçeden ilçeye, nüfus yoğunluğu, ilçenin coğrafi büyüklüğü ve ilçenin ticari ve endüstriyel faaliyet yoğunluklarına bağlı olarak değişim gösterdiği ortaya konmuştur.

Bu çalışma, Korkut ve diğ.'nin [5] İstanbul ilçeleri için yaptığı emisyon tespiti çalışmasına benzer olarak Türkiye'nin birçok ilçesine nüfus ve yüzeysel alan olarak benzerlik gösteren Tekirdağ ilinin Hayrabolu ilçesi için Mayıs 2017 ayı boyunca yapılmıştır. Bunun için öncelikle her bir atık toplama aracının aylık

yaptığı mesafe, aylık tükettiği dizel yakıt miktarı, ve topladığı atık miktarı tespit edilmiş ve araç bazında GHG ve GWF değerleri hesaplanmıştır. Her aracın oluşturduğu GHG'ler toplanarak ilçe için aylık toplam emisyon hesaplanmıştır. Bunların yanı sıra her araç için topladığı aylık atık miktarları değerlendirilerek her aracın oluşturduğu GWF'ler hesaplanmıştır. Ayrıca genel toplamda oluşan GHG değerinin toplam toplanan atık miktarına bölünmesiyle ortalama GWF değeri hesaplanmıştır. Ortalama GWF değerinin her mahalleden toplanan aylık atık miktarı ile çarpılması sonucu her mahallenin oluşturduğu GHG miktarları hesaplanmıştır. Mahalle bazında hesaplanan GHG değerlerinin mahalle nüfusuna bölünmesiyle kişi başına ortalama GHG'ler hesaplanmıştır.

## 2. Materyal ve Metod

### 2.1. Çalışma bölgesinin tanımlanması

Hayrabolu, Tekirdağ ilinin nüfus bakımından sekizinci büyük ilçesi olup, toplam nüfusu 32.157 olup yüzey alanı 990 km<sup>2</sup> 'dir. Nüfus yoğunluğu yaklaşık 32 kişi/km<sup>2</sup>'dir. Tekirdağ, büyükşehir belediyesi olmadan önce Hayrabolu ilçesinin merkeze ait 4 mahallesi, 2 beldesi ve 46 köyü mevcuttu. Bu şehir, büyükşehir belediyesi olunca Hayrabolu ilçesinin 4 merkez mahallesine ilaveten 2 belde ve 46 köyde mahalle statüsüne kavuşarak ilçenin mahalle sayısı 52'ye çıkmıştır. Aydınevler, Hisar, İlyas ve Kahya merkez mahalleleri ve eski belde olan Çerkezmüsellim ve Şalgamlı mahalleleri ilçenin nüfusunun büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Bu 6 mahallenin toplam nüfusu 21.868'dir. Eski köy olan diğer 46 mahallenin toplam nüfusu ise 10.289'dir. Merkez mahallelerde genelde ticaret ve sanayi iş kolu olarak yaygınken diğer mahallelerde tarım ve hayvancılık ağırlıktadır.

Çalışma süresi olan Mayıs 2017'ye ait mahallelerin toplam nüfusları, yüzeysel yerleşim alanları, atık alınan nokta sayıları, atık toplama sıklıkları ve aylık toplanan atık miktarları tespit edilmiştir. İlçe genelinde mahallelerden toplanan evsel atıklar Hisar mahallesinde bulunan transfer istasyonuna taşınmaktadır. Transfer istasyonunda daha geniş hacimli araçlara yüklenen evsel katı atıklar Tekirdağ'ın diğer bir ilçesi olan Süleymanpaşa'da bulunan düzenli depolama sahasına bertaraf edilmek üzere taşınmaktadır. Bu çalışmada transfer istasyonu ile depo sahası arasındaki taşıma değerlendirilmemiş, sadece evsel katı atık toplamadan kaynaklanan emisyonlar hesap edilmiştir.

Hayrabolu ilçesinde özellikle geri kazanımın en yüksek tutulması için birçok çalışma uygulamaya konulmuştur. Geri kazanım çalışmaları özellikle şehir merkezinde ağırlık kazanmıştır. Bu çalışmalar hem yakıt tasarrufu hem de emisyon azaltımı için fayda sağlayacaktır. Geri kazanım faaliyetleri genelde okullar, alışveriş merkezleri ve kamu binalarında

yoğunluk kazanmaktadır. Fakat geri kazanım ülkenin diğer birçok şehrinde olduğu gibi yeterli seviyeye ulaşmamıştır. Yetersiz geri kazanım hem lüzumsuz depo sahası kullanımı artırmakta hem de geri kullanılabilir malzemelerin değerlendirilmesine sebebiyet vermektedir. Geri dönüşün miktarları konusunda elde edilen veriler yetersiz olduğu için bunların GHG emisyonlarına etkisi konusunda yeterince analiz ve değerlendirme yapılmamıştır.

## 2.2. Atık toplama faaliyetleri

Belediye hizmetleri içinde yer alan katı atık toplama hem belediye bütçelerde önemli masraflara hem de yüksek miktarda fosil yakıtların kullanımına yol açmaktadır. Fosil yakıtların kullanımını sonucunda sera gazı emisyonları oluşmaktadır. Evsel katı atıkların toplanıp transfer istasyonları veya depo sahalarına taşınması genelde belediyelerin alt yüklenicilere ihale yoluyla belli süreler için sözleşme ile yaptıkları hizmetlerdir. Tekirdağ ilinin bir ilçesi olan Hayrabolu'da evsel katı atıkların toplama işlemi alt yüklenici bir şirket tarafından gerçekleştirilmektedir.

Bu çalışmada toplama, mahallelerdeki sokak ve caddelerden konteynerlerin içindeki katı atıkların toplama aracına mekanik kollar vasıtasıyla otomatik olarak boşaltılması olarak tanımlanmaktadır. Toplama mesafesi olarak toplama aracının garajdan çıkıp ilk toplama noktasına varışı arasındaki mesafe, ilk katı atık toplama ile son katı atık toplama arasındaki gidilen mesafe, son toplama noktasından transfer istasyonu ya da depolama sahasına kadar gidilen mesafe ve boşaltım sonrası transfer istasyonundan ya da depo sahasından yeni bir toplama güzergahı ya da garaja kadar gidilen mesafe olarak tanımlanmıştır. Bu aynı zamanda bir sefer sayısına karşılık gelmektedir.

Toplama araçlarının topladıkları katı atıkları aktarma istasyonunda daha büyük hacimli taşıma araçlara boşaltması, aktarma ya da transfer olarak tanımlanır. Toplanan evsel atıklar ilçenin merkez Hisar mahallesinde bulunan transfer istasyonunu getirilmektedir. Buradan daha geniş hacimli taşıma araçlarına yüklenen atıklar Tekirdağ'ın diğer bir ilçesi olan Süleymanpaşa'da bulunan düzenli depolama sahasına taşınmaktadır. Büyük hacimli taşıma araçları genelde 4 veya 5 toplama aracının transfer istasyonuna getirdiği atıkları tek seferde depolama sahasına taşımaktadır. Hayrabolu Hisar mahallesinde bulunan transfer istasyonu ile Süleymanpaşa ilçesindeki düzenli depo sahası arasındaki mesafe 33 km'dir. Bu araçlar transfer istasyonu ile depolama sahası arasında sürekli seferler yapmaktadır.

Toplama araçlarının yakıt kullanımları, bölgenin topografik durumu, araç tipi, şoförün aracı kullanım şekli, trafik yoğunluğu, konteynerlerin boşaltılması sırasında harcanan zamana göre değişim göstermektedir. Korkut ve diğ. [5], İstanbul için toplama araçlarının ortalama km için harcadıkları

dizel miktarının 0,5 lt olduğunu, ilçe belediyeleri temizlik işleri müdürlükleri ve İstanbul Büyükşehir Belediyesi Atık Yönetimi Müdürlüğü'nün tespitlerine dayandırarak vermişlerdir. Hayrabolu ilçesi için bu çalışma süresi boyunca gerçek tüketilen yakıt miktarları kayıt edilmiş ve hesaplamalarda kullanılmıştır.

Atık toplama faaliyetleri Hayrabolu ilçesinde Mayıs 2017 ayı boyunca incelenmiştir. Bu sürece ait atık toplama araç sayıları, araçların yaptığı sefer sayıları, araç bazında aylık toplanan atık miktarları, her aracın aylık yaptığı mesafe ve harcadıkları aylık dizel yakıt miktarları tespit edilmiştir. Ayrıca ilçenin mahalle nüfusları, yüzeysel yerleşim alanları, mahallelerden aylık toplanan atık miktarları, toplama nokta sayıları ve diğer veriler Hayrabolu Belediyesi tarafından temin edilmiştir.

Çalışma süresi içinde, katı atık toplama sıklığı şehir merkez mahallelerinde her gün, eski belde olan Çerkezmüşellim ve Şalgamlı mahallelerinde haftada 3 veya 4 sefer ve eskiden köy olan diğer 46 mahallede de haftada bir sefer olarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma süresi boyunca atık toplamada kullanılan araçların kapasiteleri 5 m<sup>3</sup> ile 13 m<sup>3</sup> arasında değişmiş ve 1 adet 5 m<sup>3</sup>, 1 adet 6 m<sup>3</sup>, 3 adet 7 m<sup>3</sup> ve 5 adet 13 m<sup>3</sup> lük toplama aracı kullanılmıştır. Toplama genelde taşıma ve işçilik yoğun bir hizmet olduğu için, bu ilçede de genelde bütün atık toplama çalışmalarında olduğu gibi araçların her seferi için bir şoför ve iki toplama personeli bulundurulmuştur.

İlçe merkez mahallelerinde yaşayan insanlar apartman ve müstakil konutlarda, diğer mahallelerde ise çoğunlukla müstakil evlerde ikamet etmektedirler. Genelde günlük oluşturdukları katı atıkları cadde ve sokaklara belediye tarafından yerleştirilen 800 lt'lik konteynerlere bırakılmaktadırlar. Bırakılan konteyner sayıları mahallelerin nüfus ve yoğunluğuna göre değişim göstermektedir. Düşük nüfuslu mahallelerde konteynerler orda yaşayan insanların tespit ettikleri noktalara belediye tarafından yerleştirilmiştir.

İlçenin 4 merkez ve eski belde olan 2 mahallesinde atık alınan nokta sayısı 87 ile 391 arasında değişmekte olup toplamda 1204 atık toplama noktasından 1058,2 ton/ay atık toplanmıştır. Eski köy niteliğindeki yeni 46 mahallede ise toplam da 887 atık toplama noktası bulunmakta ve toplama nokta sayısı mahalleye göre 6 ile 54 arasında değişmektedir. Genelde bu mahallelerde toplama noktası sayısı 10 ile 20 civarındadır. Bu mahallelerden aylık toplam 316 ton atık toplanmıştır.

Bu çalışmada transfer istasyonu ile depo sahası arasında yapılan taşıma işlemi GHG hesaplamada göz önünde bulundurulmamış, sadece cadde ve sokaklardan toplanan katı atıkların transfer istasyonuna getirilmesi sonucu oluşan GHG değerleri ve buna bağlı GWF'ler hesaplanmıştır.

### 2.3. GHG, GWF ve kişi başına CO<sub>2</sub>-eş hesabı,

Hayrabolu da atık toplama faaliyetleri için tüketilen yakıt ve buna karşı oluşan GHG emisyonları ve GWF değerleri Şekil 1. deki akım şeması kullanılarak hesap edilmiştir.

2017 yılı Mayıs ayı süresince evsel katı atık toplama faaliyetleri için toplama araçları tarafından yapılan aylık sefer sayıları, topladıkları aylık atık miktarları, toplam aylık yaptıkları mesafeler ve tükettikleri dizel yakıt miktarı GHG ve GWF hesaplamalarında kullanılmak üzere kaydedilmiştir. İlâveten aynı dönemde ilçesinin mahalle nüfusları ve her mahalleden toplanan atık miktarları tespit edilmiştir. Bu değerler kullanılarak her toplama aracının oluşturduğu GHG emisyonları ve GWF değerlerini hesaplanmıştır. Kullanılan toplama araçlarının toplam aylık tükettikleri dizel yakıt miktarları ve topladıkları aylık toplam atık miktarları hesaplanarak bu ilçenin toplamda oluşturduğu GHG değerleri ve ortalama GWF değeri hesaplanmıştır. Mahalle nüfusları kullanılarak en son kişi başına oluşan GHG emisyonları hesaplanmıştır.

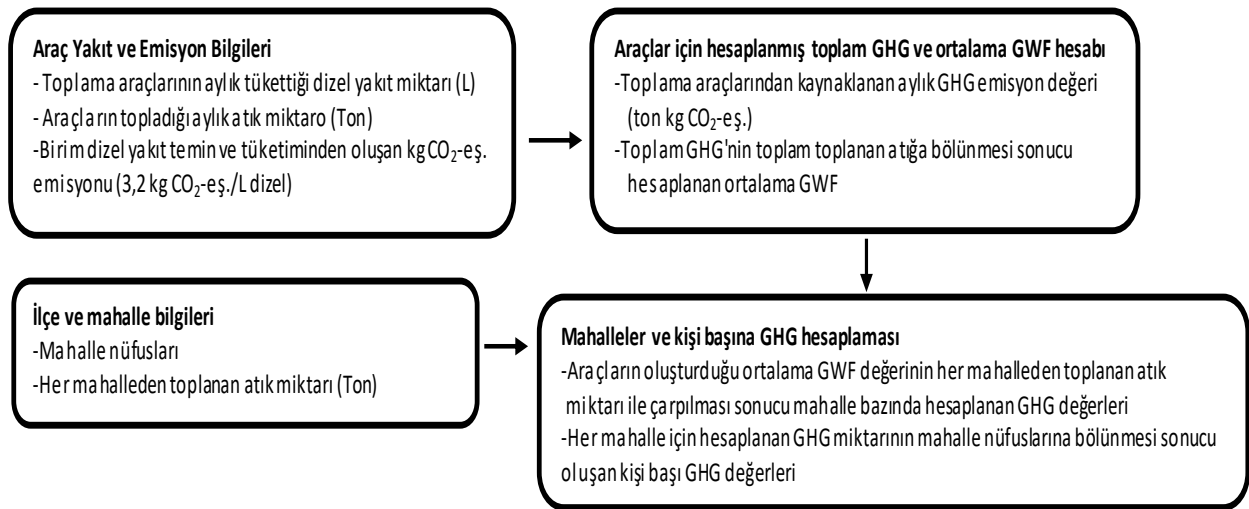
Her toplama aracının bir ay boyunca tükettiği yakıt miktarı tespit edilmiştir. Fruergaard ve diğ. [18] 1 lt dizel yakıtın temini için 0,5 kg CO<sub>2</sub>-eş ve yakılması sonucu olarak da 2,7 kg CO<sub>2</sub>-eş emisyon oluştuğunu, toplamda da 3,2 kg CO<sub>2</sub>-eş emisyon oluştuğunu rapor etmişlerdir. Daha sonra her aracın bir ay boyunca tükettiği dizel yakıt miktarları 3,2 kg CO<sub>2</sub>-eş.lt<sup>-1</sup> ile çarpılarak her aracın oluşturduğu GHG emisyonları hesaplanmıştır. Toplam 10 adet toplama aracının bir ay boyunca oluşturdukları GHG değerleri birbirleri ile toplanarak Hayrabolu ilçesinin atıklarını toplamak için meydana gelen toplam aylık GHG emisyonu hesaplanmıştır. Bu arada her aracın bireysel olarak

oluşturduğu GHG miktarları aylık topladıkları atık miktarına bölünerek her aracın meydana getirdiği GWF değerleri hesaplanmıştır. Ortalama bir GWF bulmak için araçların faaliyetlerinden meydana gelen toplam aylık GHG değeri toplam aylık toplanan atık miktarı bölünerek bulunmuştur. Bu değer diğer literatür değerleri ile karşılaştırma bakımından önemlidir.

Diğer taraftan her mahallenin toplam yüzeysel yerleşim alanı, nüfusu, aylık toplanan atık miktarı, atık alınan nokta sayısı, kişi başına oluşturduğu atık miktarları tespit edilmiştir. Araçların oluşturduğu ortalama GWF miktarları her mahallede toplanan atık miktarı ile çarpılarak her mahallenin atık toplamak için meydana getirdiği GHG miktarları hesaplanmıştır. Ayrıca her mahallede kişi başına oluşan GHG miktarı mahalleye ait GHG değerinin mahalle nüfusuna bölünmesiyle bulunmuştur.

### 3. Bulgular

Hayrabolu ilçesi merkez ve diğer mahallelerinde atık toplama faaliyetlerinde kullanılan toplama araçları Mayıs 2017 ayı boyunca araştırılmıştır. Bu araştırma süresi boyunca kullanılan araçların sayı ve atık toplama hacimleri Tablo 1.de verilmiştir. Bunun yanında, bir ay süresince her aracın toplam sefer sayısı, toplam yaptığı mesafe, toplam topladığı atık miktarı ve toplam tükettiği dizel yakıt miktarı ayrı ayrı tespit edilmiş ve yine aynı tabloda verilmiştir. Her aracın sefer başına topladığı atık miktarları ve sefer başına yapılan mesafeler ortalama olarak hesaplanmış ve aynı tabloda verilmiştir. Her aracın aylık oluşturduğu toplam GHG miktarları ve her aracın aylık ortalama oluşturduğu GWF miktarları hesaplanmış ve aynı tabloda verilmiştir.



Şekil 1. Sera gazı ve küresel ısınma faktörü hesabı için akım şeması

**Tablo 1.** Evsel atık toplama araçlarına ait detaylı bilgiler

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	13	50	2083,90	330	835,39	6,6	41,7	2,52	2,67	8,10
2	13	50	1782,90	240	827,85	4,8	35,7	3,42	2,65	11,04
3	13	50	2047,55	225	1019,92	4,5	41,0	4,55	3,26	14,49
4	13	30	871,50	75	363	2,5	29,1	4,88	1,16	15,47
5	7	50	1505,05	90	463,84	1,8	30,1	5,18	1,48	16,44
6	7	50	2231,25	110	647	2,2	44,6	5,88	2,07	18,82
7	5	20	463,40	35	70	1,75	23,2	2,00	0,22	6,29
8	13	50	1547,90	210	550	4,2	31,0	2,65	1,76	8,38
9	7	50	1544,30	90	431	1,8	30,9	4,80	1,38	15,33
10	6	-	841,40		633				2,03	-
<i>Toplam</i>	-	-	14.919	1.405	5.841				18,68	
<i>Ort.</i>	-	-								13,30

1. Araç No, 2. Kasa Hacmi (m<sup>3</sup>), 3. Ortalama Aylık Sefer Sayısı, 4. Ortalama Aylık Yaptığı Mesafe (Km), 5. Ortalama Aylık Topladığı Atık Miktarı (Ton), 6. Harcadığı Toplam Yakıt (Lt), 7. Sefer Başına Toplanan Atık (Ton/sefer), 8. Sefer Başına Alınan Yol (Km/sefer), 9. Birim Atık Taşınması için Harcanan Yakıt (L/ton.km), 10. Toplam GHG (ton CO<sub>2</sub>.eş), 11. GWF (kg CO<sub>2</sub>.eş/ton atık)

5 ile 13 m<sup>3</sup> arasında değişen evsel atık taşıma hacimlerine sahip toplam 10 araç bir aylık çalışma süresi boyunca 400 sefer yaparak toplam 1405 ton atık toplamışlardır. Sefer başına ortalama olarak yaklaşık 3,5 ton atık toplanmıştır. Toplanan atıkların %77'si 13 m<sup>3</sup>'lük taşıma hacimli araçlarla toplanmıştır. Her aracın topladığı toplam aylık miktarın toplam sefer sayısına bölünmesiyle ortalama sefer başına toplanan atık miktarları hesaplanmıştır. Tablo 1'in yedinci kolonunda her aracın sefer başına taşıdığı ortama atık miktarları verilmektedir. 1 nolu 13 m<sup>3</sup>'lük taşıma aracının sefer başına en yüksek 6,6 ton atık taşıdığı tespit edilmiştir. Diğer 2, 3 ve 4 nolu 13 m<sup>3</sup>'lük araçların sefer başına ortalama topladıkları atık miktarları 2,5 ton ile 4,8 ton arasında değişmektedir. Aynı taşıma hacmine sahip araçlarla çok farklı miktarlarda atık toplaması yapıldığı burada görülmektedir. Toplama ve taşımanın optimize edilmesi araçların en verimli kullanımını sağlayacaktır. Bunun yanında, 7 m<sup>3</sup>'lük araçların sefer başına topladıkları ortalama atık miktarları çok fazla değişim göstermeyip 1,8 ton ve 2,2 ton'dur. 5 m<sup>3</sup>'lük aracın ortalama sefer başına topladığı atık miktarı ise 1,75 ton'dur. 6 m<sup>3</sup>'lük aracın kaç sefer yaptığı ve ne kadar atık topladığı tespit edilemediği için, bu araçla alakalı sefer başına ortalama toplanan atık miktarı hesaplanamamıştır.

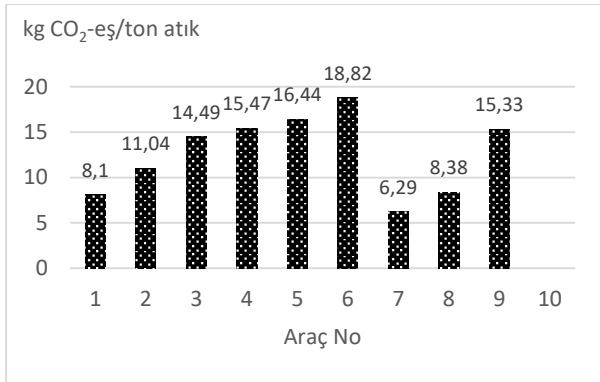
Çalışma süresince yaklaşık 14.919 km mesafe yapılarak toplam 1405 ton evsel atık toplanıp transfer istasyonuna taşınmıştır. 13 m<sup>3</sup>'lük araçların aylık toplam yaptığı mesafeler 871 km ile 2084 km arasında değişmekte olup bu araçların yaptığı aylık

toplam mesafe 8334 km'dir. Toplama için yapılan mesafenin %56'lık kısmı 13 m<sup>3</sup>'lük araçlar yapılmıştır. 7 m<sup>3</sup>'lük araçlar için bu mesafeler 1505 km ile 2231 km arasındadır. 5 m<sup>3</sup>'lük araç toplam 463 km mesafe yapmıştır. 13 m<sup>3</sup>'lük araçların sefer başına yaptıkları mesafeler 31 km ile 42 km arasında değişirken, 7 m<sup>3</sup>'lük araçlar için bu mesafeler 30 km ile 45 km arasındadır. 13 m<sup>3</sup> ve 7 m<sup>3</sup>'lük araçların sefer başına yaptıkları mesafeler hemen hemen aynıdır. Sefer başına yapılan en düşük mesafe 5 m<sup>3</sup>'lük araç için olup 23 km'dir.

Ayrıca toplama ve taşıma verimliliğinin tespit edilip karşılaştırılabilmesi için 1 ton evsel atığın toplanıp 1 km taşınması için ne kadar dizel yakıt kullanıldığı hesaplanmış ve yine Tablo 1. de verilmiştir. 13 m<sup>3</sup>'lük araçlar için, 1 nolu araç 2,52 lt/ton-km değeri ile en verimli toplama ve taşımayı yaparken, 4 nolu araç 4,88 lt/ton-km ile en verimsiz araçtır. 7 m<sup>3</sup>'lük araçlar için bu değer 4,80 lt/ton-km ile 5,88 lt/ton-km arasındadır. 5 m<sup>3</sup>'lük araç için 2 lt/ton-km'dir. 5m<sup>3</sup>'lük aracın motor gücünün düşük olması ve sadece belli noktalardan yüksek miktarlarda evsel atık toplaması bu düşük değeri oluşturmuştur. Bu değerlerin yüksek olduğu araçlar için birçok toplama noktasına uğradıkları ve bu noktalarda uzun rölantide çalıştıkları yorumları yapılabilir. Araç bazında bu değerlerin düşürülmesi hem verimlilik sağlayacak hem de daha az GHG emisyonlarının oluşuma katkı sağlayacaktır.

Araçların oluşturdukları GHG emisyonları tamamen tüketilen yakıt miktarı ile alakalı olup 0,22 ton CO<sub>2</sub>-eş ile 3,26 ton CO<sub>2</sub>-eş arasında değişmektedir. 10 aracın

aylık toplam oluşturduğu GHG miktarı 18,68 ton CO<sub>2</sub>-eş'dir. Diğer bir deyişle bu değer Hayrabolu ilçesinin 52 mahallesinden evsel atık toplama sonucu oluşan aylık toplam GHG değeridir. İlâveten her araç için ortalama aylık GWF değerleri hesaplanmış ve Tablo 1'in en son sütununda verilmiştir. Şekil 2. de her bir toplama aracının ortama aylık GWF'leri verilmiştir. En düşük GWF, 6,29 kg CO<sub>2</sub>-eş/ton-atık ile 5 m<sup>3</sup>lük motor gücü düşük araca aittir. 13 m<sup>3</sup>lük araçlar için bu değer 8,10 kg CO<sub>2</sub>-eş/ton-atık ile 15,47 kg CO<sub>2</sub>-eş/ton-atık gibi geniş bir aralıkta değişmektedir. 7 m<sup>3</sup>lük araçlar içinse 15,33 kg CO<sub>2</sub>-eş/ton-atık ile 18,82 kg CO<sub>2</sub>-eş/ton-atık gibi çok yüksek değerlere sahiptir. Bu sonuçlardan 7 m<sup>3</sup>lük araçların doluluk oranlarının az olduğu yorumu rahatlıkla yapılabilir. 1 ton evsel atığın 1 km mesafeye taşınması için araç bazında tüketilen yakıt miktarları ile araç bazında hesaplanan GWF değerleri arasında doğrudan bir ilişki vardır. Bu değerlerden herhangi birinin hesaplanması diğeri hakkında bilgi verebilmektedir. Her araç GWF değerlerinin hesaplanmasının yanı sıra, Hayrabolu için ortalama bir GWF değeri; toplam aylık GHG değerinin toplam aylık evsel atık miktarına bölünmesiyle 13,30 kg CO<sub>2</sub>-eş/ton-atık olarak hesaplanmıştır.

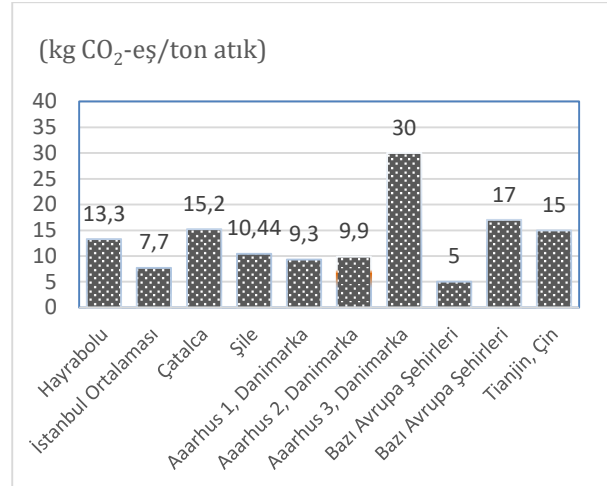


Şekil 2. Araçlardan kaynaklanan GWF değerleri

Şekil 3. de Hayrabolu için hesaplanmış ortalama GWF değeri bazı diğeri şehirlerle karşılaştırılmıştır. Uluslararası literatüre bakıldığında Larsen ve diğ. [4] Danimarka'nın Aarhus şehri için ortalama GWF değerini 30 kg CO<sub>2</sub>-eş/ton-atık olarak vermiştir. Yine Larsen ve diğ. [8] aynı şehir için benzer bir çalışma yapmış ve GWF'lerin 9,3-9,9 kg CO<sub>2</sub>-eş/ton-atık arasında değiştiğini tespit etmişlerdir. Fisher [10], Skovgaard ve diğ. [11], Smith ve diğ. [9] bazı Avrupa şehirleri için GWF değerlerini hesaplamış ve 5-17 kg CO<sub>2</sub>-eş/ton-atık arasında vermişlerdir. Benzer olarak Zhao ve diğ. [19], Çin'in Tianjin şehri için GWF değerini 15 kg CO<sub>2</sub>-eş/ton-atık olarak tespit etmişlerdir. Hayrabolu için bu değer 13,30 kg CO<sub>2</sub>-eş/ton-atık'tır. Korkut ve diğ. [5] GWF değerini İstanbul için ortalama 7,7 kg CO<sub>2</sub>-eş/ton-atık olarak tespit edilmiştir. İstanbul için bu değer düşük olmasının sebebi yüksek nüfus yoğunluğu ve toplama mesafelerinin kısa olması olarak gösterilebilir.

Korkut ve diğ. [5], GWF'leri Çatalca'da en yüksek 15,2 kg CO<sub>2</sub>-eş/ton-atık ve Şile'de ise 10,44 kg CO<sub>2</sub>-eş/ton-

atık olarak hesaplamışlardır. Hayrabolu için tespit edilen bu değer, Çatalca ve Şile ilçeleri için tespit edilen değerler aralığında kalması bu ilçelerin toplama ve taşıma karakterlerinin birbirine benzediğini göstermektedir. Hayrabolu için tespit edilen değerin, Avrupa ve Çin'deki bazı şehirler için tespit edilen GWF değerlerine mertebesinde olması, toplama işleminin normal yapıldığı, fakat yine de veriminin artırılabilirliğini ortaya koymaktadır. Bunun içinde toplama ve taşıma mutlaka optimize edilmelidir.



Şekil 3. GWF değerlerinin Hayrabolu ve diğeri bazı şehirlerle karşılaştırılması

Hayrabolu ilçesinin her mahallesinin toplam yüzeyel yerleşim alanı, nüfusu, atık alınan nokta sayısı, aylık toplam toplanan atık miktarı ve kişi başına oluşan atık miktarları Tablo 2.de ayrıntılı olarak verilmiştir. Bu tabloda ayrıca, her mahalle için GHG emisyonları ve mahallelerdeki kişi başına oluşan GHG'ler hesaplanmıştır. Bunun için, araçların faaliyetleri sonucu hesaplanmış ortalama GWF değeri olan 13,30 kg CO<sub>2</sub>-eş/ton-atık, her mahalleden toplanan ton cinsinden atık miktarı ile çarpılmak suretiyle her mahallenin meydana getirdiği GHG emisyonları hesaplanmıştır.

İlçenin en fazla nüfusa sahip mahalleleri merkez mahalleleridir. Bu mahalleler; İlyas 6700, Aydınevler 6150, Hisar 3019, ve Kahya 2154 kişi nüfusa sahiptir. Eski belde olan ve şimdi mahalle olan Çerkezmüsellim 2501 ve Şalgamlı 1354 kişi nüfusa sahiptir. Bu 6 mahallenin nüfusu toplam ilçe nüfusunun %68'ini oluşturmaktadır. En kalabalık olan bu 6 mahalleden toplanan evsel atık miktarı 1058,2 ton olup bütün 52 mahalleden toplanan atıkların %77'sine oluşturmuştur. %23'lük kısım eski köy vasıflı diğeri 46 mahalleden toplanmıştır. Atıkların çoğunluğu nüfusun yüksek olduğu 4 merkez ve 2 eski belde olan mahallelerden toplanmıştır. Atık alınan toplama noktalarının yarısından fazlası yine bu 6 mahallededir.

Hayrabolu'nun bütün mahalleleri için ortalama kişi başına toplanan günlük atık miktarı, Tablo 2. de verilen ilçeden bir ay boyunca toplanan atık



miktarının toplam nüfusa bölünmesiyle 1,42 kg/kişi-gün olarak bulunmuştur. Ayrıca, kişi başına toplanan atık miktarları her mahalle için ayrı ayrı hesaplanıp değerlendirilmiştir. Buna göre, eski belde olan Çerkezmüsellim ve Şalgamlı mahallelerinden sırasıyla kişi başına günlük 4,38 kg ve 2,22 kg atık toplanmıştır. Bu değerler günlük kişi başına toplanan en yüksek evsel atık miktarını meydana getirmiş ve ortalamanın üstündedir. Bu yüksek değerlerin sebebi olarak evsel atıklara tarımsal ve hayvancılığa bağlı atıkların karıştığı rahatlıkla söylenebilir. Genelde tarım ve hayvancılığın yaygın olduğu Hayrabolu ilçesinde merkez mahalleleri dışında oluşan tarım ve hayvancılık atıkları tarım arazilerinde değerlendirilirken, merkez mahallelerde bu atıklar evsel atıklarla birlikte toplanmaktadır. Merkez mahallelerde ticaret ve sanayi faaliyetleri de bulunduğundan kişi başına günlük atık miktarı fazla çıkabilmektedir. Merkez mahallelerinden Hisar için 0,53 kg/kişi.gün ve Aydınlar için 1,52 kg/kişi.gün değerleri hesap edilmiştir. Merkez mahallelerde hem nüfusun fazla olması hem de toplanan atık miktarının fazla olmasına rağmen kişi başına toplanan günlük atık miktarı mahalleye bağlı olarak genel ortalamaya yakın veya altında çıkmaktadır. 4 merkez mahallesi ve eski belde olan 2 mahallenin dışında kalan tarım ve hayvancılığın yaygın olduğu mahallelerden toplanan ortalama kişi başına günlük evsel atık miktarı 1,07 kg'dır. Hacılı mahallesinden kişi başına günlük 2,62 kg atık toplanmıştır. Bu değer merkez dışı mahallelerin ortalamasının yaklaşık 2,5 katı olup aynı zamanda en yüksek değerdir. Merkez dışı olan bir mahallede bu kadar yüksek bir değer için sebebi olarak evsel atıklara Çerkezmüsellim ve Şalgamlı'da olduğu gibi yüksek miktarda tarım ve hayvancılığa bağlı atıkların karıştığını göstermiştir. Diğer taraftan Cambazdere, Aydınlar gibi mahallelerde 0,4-0,5 kg/kişi.gün gibi düşük veya çok düşük kişi başına atık oluşumu tespit edilmiştir. Bu düşük değerler evsel atıklara tarım ve hayvancılık sonucu oluşan atıkların karıştırılmadığını göstermektedir. Merkez ve merkez dışı mahalleler için ayrı ayrı atık karakterizasyonunun yapılması bu konuda daha doğru yorumlamaların yapılmasına büyük fayda sağlayacaktır.

Her mahalleden toplanan aylık atık miktarları yukarıda toplama araçları için ortalama olarak hesap edilmiş GWF değeri olan 13,30 kg CO<sub>2</sub>-eş/ton-atık ile çarpılarak her mahallenin oluşturduğu toplam aylık GHG emisyonları hesap edilmiş ve Tablo 2. de verilmiştir. Çerkezmüsellim gibi en yüksek atık miktarının toplandığı mahallelerde GHG, 4373 kg CO<sub>2</sub>-eş gibi en yüksek değere çıkarken, Cambazdere, Bayramşah, Duğcalı, Fahrioğlu, Hacılı, İsmaili, Muzruplu, Parmaksız, Umurça, Yörgüç ve Yörükler gibi en düşük atık miktarlarının toplandığı mahallelerde 30-40 kg CO<sub>2</sub>-eş gibi en düşük değerlere ulaşmaktadır.

Çerkezmüsellim mahallesi en yüksek GHG değerine sahip olup, daha sonraki en yüksek değerler merkez

mahalleleri ve Şalgamlı mahallesi için 3724 kg CO<sub>2</sub>-eş ile 638 kg CO<sub>2</sub>-eş arasında değişmektedir. Bu 6 mahalleden atık toplamaya bağlı olarak oluşan toplam GHG miktarı 14.074 kgCO<sub>2</sub>-eş'ne eşittir. Diğer 46 mahalle için GHG miktarları 527 kg CO<sub>2</sub>-eş ile 29 kg CO<sub>2</sub>-eş gibi geniş bir aralıkta değişmektedir. Bu 46 mahalle toplam 4195 kg CO<sub>2</sub>-eş GHG oluşturmuştur. Hayrabolu'da atık toplama sonucu toplam aylık 18.269 kg CO<sub>2</sub>-eş (18,27 ton CO<sub>2</sub>-eş) GHG oluşmaktadır. Toplanan atık miktarlarına paralel olarak, toplam GHG'nin %77'si nüfus ve toplanan atık miktarlarının en yüksek olduğu 6 mahallede oluşurken diğer %23'lük kısmı diğer 46 mahallede oluşmaktadır. Nüfusun yüksek olduğu mahallelerde ortalama GHG 2346 kg CO<sub>2</sub>-eş iken, nüfusun düşük olduğu 46 mahallede ortalama GHG 91 kg CO<sub>2</sub>-eş'dir. Görüldüğü gibi merkez ve merkez olmayan mahalleler arasında GHG oluşumu bakımından büyük farklılıklar oluşmuştur. Bu sebeple bütün mahalleleri aynı kategoride karşılaştırmak yerine, nüfus çokluğuna göre sınıflandırılmalı ve karşılaştırılmalıdır.

Toplam aylık 18,27 ton CO<sub>2</sub>-eş GHG değeri yıllık yaklaşık toplam 219 ton CO<sub>2</sub>-eş'ne karşılık gelmektedir. Bu yıllık değer, Nafiz E. Korkut ve diğ.'nin [5] makalesindeki İstanbul ilçeleri için hesaplanan değerlerle karşılaştırıldığında, hem nüfus hem de oluşturdukları GHG emisyonlarına benzerlik bakımından Şile ilçesine benzer değerler vermektedir. Şile'nin 2015 ilçe nüfusu 33.477 ve oluşturduğu yıllık GHG değeri 194 ton CO<sub>2</sub>-eş iken Hayrabolu'nun 2017 nüfusu 32.157 ve oluşturduğu yıllık GHG değeri 219 ton CO<sub>2</sub>-eş'dir. Yine bu değer İstanbul'un diğer düşük nüfuslu bir ilçesi olan Çatalca ile de karşılaştırılabilir. Bahse konu makalede Çatalca'nın nüfusu 67.329 ve oluşturduğu senelik GHG emisyonu 425 ton CO<sub>2</sub>-eş'dir. Çatalca'nın nüfusu Hayrabolu'nun hemen hemen iki katında biraz fazla olup Hayrabolu ilçesinin iki katından biraz fazla GHG oluşturmaktadır. Bu sebeple nüfus ile atık toplamaya bağlı oluşan GHG arasında doğrusal ilişki kurulabilir. İstanbul'un diğer ilçelerinin nüfusları Hayrabolu'dan çok fazla ve yoğun olmasından dolayı bu ilçelerle Hayrabolu'yu GHG'yi göz önüne alarak karşılaştırmak uygun görülmemiştir.

Her mahalle için kişi başına oluşan GHG miktarları yine Tablo 2. de verilmiştir. Bütün mahalleler için ortalama kişi başına değer 0,47 kg CO<sub>2</sub>-eş olarak hesaplanmıştır. Kişi başına oluşan en düşük GHG miktarı Cambazdere mahallesi için 0,17 kg CO<sub>2</sub>-eş'dir. Bu değer en yüksek Çerkezmüsellim mahallesi için 1,75 kg CO<sub>2</sub>-eş'dir. Korkut ve diğ. [5] İstanbul için ortalama kişi başına oluşan GHG miktarını 3,16 olarak hesaplamıştır. İstanbul'da kişi başına meydana gelen atık miktarı 1,12 kg iken Hayrabolu'da ise bu değer 1,46 kg'dır. Hayrabolu'da kişi başına toplanan atık fazla olmasına rağmen, kişi başına oluşan GHG İstanbul'dan çok daha azdır. İstanbul'da bu değer ilçeden ilçeye büyük değişiklikler göstermektedir.

**Tablo 2.** Hayrabolu mahalleleri için hesaplanmış GHG ve kişi başı GHG değerleri

Yerleşim adı (Mahalle)	Yerleşim alanı (km <sup>2</sup> )	Nüfus (kişi)	Atık alınan nokta sayısı	Aylık top-lanan atık miktarı (ton)	Kişi başı atık üretimi (kg/kişi.gün)	GHG emisyonu, (kg CO <sub>2</sub> -eş)	Kişi başı GHG değerleri (kg CO <sub>2</sub> -eş/kişi)
Aydınevler	16,42	6150	180	280,0	1,52	3724	0,61
Çerkezmüsellim	55,08	2501	391	328,8	4,38	4373	1,75
Hisar	22,34	3019	154	48,0	0,53	638	0,21
İlyas	15,56	6700	171	260,0	1,29	3458	0,52
Kahya	34,06	2154	87	52,0	0,80	692	0,32
Şalgamlı	22,66	1344	221	89,4	2,22	1189	0,88
Ataköy	0,44	211	15	5,0	0,79	67	0,32
Avluobası	0,71	127	14	4,8	1,26	64	0,50
Aydınlar	0,48	386	21	6,2	0,54	82	0,21
Bayramşah	0,32	92	10	3,0	1,09	40	0,43
Buzağcı	0,55	152	14	4,8	1,05	64	0,42
Büyükkarakarlı	1,36	455	31	11,2	0,82	149	0,33
Cambazdere	0,46	237	10	3,0	0,42	40	0,17
Canlıdır	0,55	103	13	3,6	1,17	48	0,46
Çeneköy	0,91	348	29	9,8	0,94	130	0,37
Çıkrıkçı	0,57	324	26	9,2	0,95	122	0,38
Dambaslar	0,57	324	21	7,2	0,74	96	0,30
Danişment	0,51	351	31	10,2	0,97	136	0,39
Delibedir	0,48	199	17	5,4	0,90	72	0,36
Duğcalı	0,38	56	9	2,8	1,67	37	0,67
Emiryakup	0,48	275	21	7,2	0,87	96	0,35
Fahrioğlu	0,45	58	7	2,4	1,38	32	0,55
Hacılı	0,27	28	6	2,2	2,62	29	1,05
Hasköy	0,64	290	22	7,4	0,85	98	0,34
Hedeyli	0,61	302	33	9,6	1,06	128	0,42
İsmaili	0,34	69	9	2,4	1,16	32	0,46
Kabahöyük	0,78	349	33	9,8	0,94	130	0,37
Kadriye	1,18	328	23	8,6	0,87	114	0,35
Kandamış	0,73	172	17	6,4	1,24	85	0,49
Karababa	0,49	160	17	5,4	1,13	72	0,45
Karabürçek	0,53	167	18	6,6	1,32	88	0,53
Karakavak	0,63	236	33	10,6	1,50	141	0,60
Karayahşi	0,40	181	15	5,0	0,92	67	0,37
Kemaller	0,36	181	20	7,0	1,29	93	0,51
Kılıçlar	0,66	124	17	5,4	1,45	72	0,58
Kurtdere	0,38	156	15	5,0	1,07	67	0,43
Kutlugün	0,40	266	20	7,0	0,88	93	0,35
Küçükkarakarlı	0,66	89	14	4,8	1,80	64	0,72
Lahna	1,01	768	54	39,6	1,72	527	0,69
Muzruplu	10,59	125	7	2,4	0,64	32	0,26
Öreyköy	0,32	127	12	2,8	0,73	37	0,29
Övenler	0,43	155	17	5,4	1,16	72	0,46
Parmaksız	0,44	87	10	3,0	1,15	40	0,46
Soylu	0,98	497	45	16,0	1,07	213	0,43
Subaşı	0,49	408	29	9,8	0,80	130	0,32
Susuzmüsellim	0,44	220	24	8,8	1,33	117	0,53
Tatarlı	0,57	245	22	7,4	1,01	98	0,40
Temrezli	0,51	265	19	6,8	0,86	90	0,34
Umurbey	0,48	176	16	5,2	0,98	69	0,39
Umurça	0,31	126	10	3,0	0,79	40	0,32
Yörgüç	0,34	184	11	3,2	0,58	43	0,23
Yörükler	0,53	110	10	3,0	0,91	40	0,36
Toplam	201,84	32.157	2.091	1.374		18.269	23,99

Örneğin, Bahçelievler ilçesi kişi başına 1,01 kg CO<sub>2</sub>-eş GHG değeri ile en düşük emisyon oluşturan ilçedir. Bu değer yüksek olduğu ilçeler için mutlaka toplama optimizasyonu ve araç doluluk analizlerinin yapılması gerekmektedir. Buradaki çalışma da, Çerkezmüşellim ve buna benzer kişi başına GHG değerinin yüksek olduğu mahallelerde bu değerlerin düşürülmesi için toplama optimizasyonu ve araç doluluk analizleri yine yapılmalıdır. Bunlar GHG emisyonlarının toplamda azaltılmasına katkı sağlayacaktır.

Tablo 1'de araçların topladığı toplam atık miktarı 1405 ton/ay iken Tablo 2'de mahallelerden aylık toplanan atık miktarı ise yaklaşık 1374 ton/aydır. Aradaki yaklaşık 31 tonluk fark belediyenin yaptığı sokak, cadde ve pazar yeri gibi temizlik faaliyetlerinden oluşan miktardır. Bu miktar toplam GHG ve ortalama GWF hesaplamalarında göz önünde bulundurulmuştur.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Aynı toplama ve taşıma kapasiteli araçlarla sefer başına toplanan atık miktarları araçtan araca büyük farklılıklar gösterebilmektedir. Hem verimliliğin artırılması ve ekonomi sağlanması hem de daha az GHG oluşturmak için, araçların mutlaka yüksek doluluk oranları ile çalıştırılması, sefer başına toplanan atık miktarlarının artırılması, en kısa güzergahların kullanılması ve toplama noktalarında en kısa sürelerin geçirmeleri gerekmektedir. Mahallelerin transfer istasyonuna uzaklıkları değişmektedir. Bu yüzden iyi planlama yapılması gereklidir. Bütün toplama güzergahları bir arada değerlendirilerek hem kısa hem de yüksek doluluk elde edilebilecek alternatifler kullanılmalıdır. Düşük yoğunluklu ve geniş yüzey alanına sahip mahallelerde toplama mesafeleri uzun olduğu için ton başına toplanan atıklar için harcanan yakıt fazla, dolayısı ile oluşan GHG emisyonları fazladır. Bu bölgelerde toplama işlemi iyi değerlendirilmelidir.

Atık toplama sırasında kaç yerde durularak atık yüklemesi yapıldığı, her durmada toplama aracına boşaltılan konteynır sayısı ve durmalar arasında gidilen mesafeler gibi detaylı bilgiler kullanılarak atık toplamada harcanan dizel yakıtın miktarını tespit etmeye yönelik bazı modeller geliştirilmiştir (der Boer ve diğ., [20]; Sonesson, [21]). Her atık toplama bölgesinin kendine ait farklı nüfus yoğunluğu, farklı yüzey alanları, konutların birbirine yakınlığı ve toplama noktaları arasında mesafelerin farklılığı gibi özellikleri mevcut olduğundan, her bölge için geliştirilen modellerin girdileri farklılık gösterebilir. Bu çalışmada tespit edilmiş tüketilen yakıt miktarları benzer modellere uygulanarak ve model parametreleri ayarlanarak geleceğe dönük hem yakıt tüketim hem de GHG tahminleri yapılabilir.

Şehirler için toplam GHG değerleri oluşan kirlilik boyutları hakkında bilgi vermekte ve uzmanların bu

değerleri karşılaştırılıp, karar vermeleri kolaylaşmaktadır. Fakat GWF'lerin hesaplanıp karşılaştırılması, birim toplanan atık başına oluşan GHG emisyonları verdiği için, değerlendirme yapma bakımından daha belirleyicidir. Bu bakımdan GWF değerlerinin göz önüne alınarak karşılaştırmalar yapılması GHG emisyonlarını göz önüne alarak yapılan değerlendirmelerden daha doğru olacaktır. Çünkü, değişik mahalleler için toplanan birim atık başına oluşan GHG emisyon değerleri GWF olarak ifade edilmektedir. Mahallelere giden toplama araçlarının her mahalle için ayrı ayrı yaptığı mesafelerin tespit edilmesiyle her mahallenin GWF değerleri hesaplanabilir. Bu zorluktan dolayı bu çalışmada, her mahalle için ayrı bir GWF değeri hesaplamak yerine toplama araçlarının toplam faaliyetleri sonunu ortalama bir GWF değeri bulunmuş ve bu değerden faydalanarak her mahallenin oluşturduğu GHG değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar hem gelecek yıllara ait tahminlerde kullanılacak hem de karşılaştırma yapma imkanı sunacaktır.

GHG emisyonlarının en yüksek olduğu mahalleler merkez ve eski belde olan 6 mahalle olup, nüfusun yoğun olduğu bu bölgelerde atık azaltma ve geri kazanma konusunda çalışmaların yapılması gerekir.

Ambalaj atıklarının ayrı toplanması için ayrı konteynerler cadde ve sokaklara yerleştirilmeli ve bu konuda halkı bilinçlendirici çalışmalar yapılmalıdır. Diğer taraftan eski köy statüsünde bulunan nüfus yoğunluğu düşük mahallelerde haftalık yapılan atık toplama tekrar değerlendirilmelidir. Her mahallenin transfer istasyonu ve depo sahasına mesafeleri hesaplanarak toplama ve taşımanın aşırı maliyetli olduğu mahallelerde yerinde bertaraf usulleri mutlaka değerlendirilmelidir. Uzun ve dağınık toplama noktalarının bulunduğu mahallelerde taşımayı dolayısıyla GHG emisyonlarını minimize edecek alternatifler değerlendirilmelidir. Bu konuda mutlaka fayda maliyet analizleri gerçekleştirilmelidir. İlçeye hizmet eden mevcut transfer istasyonuna ilaveten seçiminin uygun yapılacağı bir bölgeye personele ihtiyaç duymayacak basit bir transfer istasyonu daha yapılabilir. Bu toplama araçlarının hem taşıma için gittiği mesafeyi hem de sefer sayısını azaltacaktır. Böylece yakıt tasarrufu sağlanarak düşük GHG oluşumları meydana gelir. Daha verimli ve yakıt tasarruflu araçların kullanılması, fosil yakıtlar yerine doğalgaz veya elektrikli araçların toplama faaliyetlerinde yer alması, bütün sistemlerin yeniden değerlendirilmesine sebep olacaktır.

Tarım ve hayvancılığın yoğun olarak yapıldığı mahallelerde bu faaliyetlerden oluşan atıkların evsel atıklara karıştırılmayıp mutlaka farklı şekillerde değerlendirilmesi alternatifleri araştırılmalıdır. Hayrabolu da kış yaz nüfusu arasında değişim olup buna benzer bir çalışmanın tüm yıl boyunca yapılması, bütün toplama faaliyetinin ortaya konması bakımından önem taşımaktadır.

Hayrabolu için atık toplamadan kaynaklanan toplam GHG 18,70 ton-CO<sub>2</sub>-eş'dir. Bu toplam GHG değeri sadece toplamayı kapsamakta olup transfer istasyonlarından depo sahalarına taşımaları, özel atık taşımalarını, geri kazanılan maddelerin taşınımından oluşan GHG'leri göz önüne almamaktadır. Buna benzer yapılacak çalışmalarda toplama ve taşımanın bir arada ele alınması ve en düşük GHG ve GWF değerlerini veren alternatiflerin seçilmesi daha uygun olacaktır. Toplamayı en verimli hale getirirken transfer istasyonu ile depolama sahası arasındaki mesafe iyi değerlendirilmelidir. Her mahalle için ayrı ayrı toplama ve taşıma mesafelerinin tespit edilmesi, o mahalle için yapılacak çalışmalarda daha doğru sonuçların elde edilmesini sağlayacaktır. Sistemde verimliliği artıracak iyileştirmelere sürekli dikkat edilmelidir. Toplama ve taşımanın bir arada değerlendirildiği çalışmalarda haliyle daha yüksek GWF değerleri ortaya çıkacaktır. Bütün şehirler için toplama ve taşıma kaynaklı emisyonların tespit edilmiş olması birbirleriyle karşılaştırma imkânı sağlayacaktır. Bunun için değişik senaryolar hazırlanarak birim atık başına toplama ve taşımadan kaynaklanan emisyonları düşürmek için gerekli çalışmalar yapılmalıdır. Böylece şehirler GHG azaltımı konusunda daha aktif rol oynayacaklardır.

### Teşekkür

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi sürecinde ve sonrasında bilgilerin temini ve diğer konularda desteklerini esirgemeyen Hayrabolu Belediyesinin ilgili personeline teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, bu süreçte desteklerini esirgemeyen, İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. İbrahim Demir'e ve yardımlarından dolayı aynı bölümde asistanlık yapan Yük. Müh. Elif Maçın'e teşekkürlerimi sunarım.

### Kaynakça

- [1] Simonetto, E.O., Borenstein, D. 2007. A decision support system for the operational planning of solid waste collection. *Waste Management*, 27:1286-1297.
- [2] Iriarte, A., Gabarrell, X., Rieradevall, J. 2009. LCA of selective waste collection systems in dense urban areas. *Waste Management*, 29: 903-914.
- [3] Eisted, R., Larsen, A.W., Christensen, T.H. 2009. Collection, transfer and transport of waste: Accounting of greenhouse gases and global warming contribution. *Waste Management and Research*, 27: 738-745.
- [4] Larsen, A.W., Vrgoc, M., Christensen, T.H. 2009. Diesel consumption in waste collection and transport and its environmental significance. *Waste Management & Research*, 27: 652-659.
- [5] Korkut, N.E., Yaman, C., Küçükağa, Y., Jaunich, M.K., Demir, İ. 2018. Greenhouse gas contribution of municipal solid waste collection:

A case study in the city of Istanbul, Turkey. *Waste Management & Research*, 36(2): 131-139.

- [6] Spielmann, M., Scholz, R.W. 2005. Life Cycle Inventories for Transport Services. *Int Journal of LCA*, 10 (1):85-94.
- [7] Spielmann, M., Bauer, C., Dones, R. 2007. Transport services: Ecoinvent report no. 14. Dübendorf, Switzerland: Inventories, S.C.f.L.C. Available at: [https://db.ecoinvent.org/reports/14\\_Transport.pdf](https://db.ecoinvent.org/reports/14_Transport.pdf) (accessed 11 July 2017).
- [8] Larsen, A.W., Merrild, H., Moller, J., Christensen, T.H. 2010. Waste collection systems for recyclables: an environmental and economic assessment for the municipality of Aarhus (Denmark). *Waste Management*, 30(5): 744-754.
- [9] Smith, A., Brown, K., Ogilvie, S., Rushton, K., Bates, J. 2001. Waste management options and climate change: Final report to the European Commission. DG Environment.
- [10] Fisher, K. 2006. Impact of Energy from Waste and Recycling Policy on UK Greenhouse Gas Emissions - Final Report. Oxford, UK., Available at: [http://randd.defra.gov.uk/Document.aspx?Document=WR0609\\_5737\\_FRP.pdf](http://randd.defra.gov.uk/Document.aspx?Document=WR0609_5737_FRP.pdf) (accessed 11 July 2017).
- [11] Skovgaard, M., Heddal, N., Villanueva, A. 2008. Municipal waste management and greenhouse gases. Copenhagen, Denmark, Management, E.T.C.o.R.a.W. Available at: [http://orbit.dtu.dk/fedora/objects/orbit:80479/datastreams/file\\_3309363/content](http://orbit.dtu.dk/fedora/objects/orbit:80479/datastreams/file_3309363/content) (accessed 11 July 2017).
- [12] Salhofer, S., Schneider, F., Obersteiner, G. 2007. The ecological relevance of transport in waste disposal systems in Western Europe. *Waste Management*, 27: 47-57.
- [13] ICF Consulting. 2005. Determination of the Impact of Waste Management Activities on Greenhouse Gas Emissions. Update. Toronto, Canada: ICF Consulting. Available at: <http://www.rcbc.ca/files/u3/ICF-finalreport.pdf> (accessed 11 July 2017).
- [14] Metcalfe, P. 2008. Energy Audit of the Kerbside Recycling Services. Energy Audit Camden Report 3. Wolverhampton, UK. The London Borough of Camden.
- [15] Facanha, C., Horvath, A. 2007. Evaluation of life-cycle air emission factors of freight transportation. *Environmental Science & Technology*, 41: 7138-7144.
- [16] Jaunich, M.K., Levis, J.W., Barlaz, M.A., DeCarolis, J.F. 2016a. Lifecycle process model for municipal solid waste collection. *Journal of Environmental Engineering*, 142 (8): 04016037.

- [17] Jaunich, M.K., Levis, J.W., DeCarolis, J.F, Gaston, E.V., Barlaz, M.A., Bartelt-Hunt, S.L., Jones, E.G., Hauser, L., Jaikumar. R. 2016b. Characterization of municipal solid waste collection operations. *Resources, Conservation and Recycling*, 114: 92–102.
- [18] Fruergaard, T., Astrup, T., Ekvall, T. 2009. Energy use and recovery in waste management and implications for accounting of greenhouse gases and global warming contributions. *Waste Management & Research*, 27:724–737.
- [19] Zhao, W., van der Voet, E., Zhang, Y., Huppes, G. 2009. Life cycle assessment of municipal solid waste management with regard to greenhouse gas emissions: Case study of Tianjin, China. *Science of the Total Environment*, 407: 1517–1526.
- [20] der Boer, J., den Boer, E., Jager, J. 2007. LCA-IWM: A decision support tool for sustainability assessment of waste management systems. *Waste Management*, 27: 1032–1045.
- [21] Sonesson, U. 2000. Modelling of waste collection—a general approach to calculate fuel consumption and time. *Waste Management and Research*, 18: 115–123.

## Atık Tuğla Tozunun Mineral Katkı Olarak Kullanımının Kendiliğinden Yerleşen Betonun Taze Hal, Mekanik ve Durabilite Özelliklerine Etkisi

Murat TUYAN\*<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>İzmir Demokrasi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 35140, İzmir, Türkiye

(Alınış / Received: 01.04.2019, Kabul / Accepted: 24.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Kendiliğinden yerleşen beton,  
Atık tuğla tozu,  
Uçucu kül,  
Mekanik özellik,  
Geçirimsizlik,  
Durabilite

**Özet:** Bu çalışmada, atık tuğla tozunun mineral katkı olarak kullanımının kendiliğinden yerleşen beton (KYB) özelliklerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca, atık tuğla tozunun mineral katkı olarak performansının karşılaştırılması amacıyla uçucu kül katkılı KYB karışımları da üretilmiş ve bu betonların performansı ile kıyaslanmıştır. Bu amaçla, mineral katkı içermeyen kontrol karışımına ek olarak, çimentonun ağırlıkça %15, %30 ve %45'i oranında atık tuğla tozu ikamesi ile oluşturulan KYB karışımları ve yine çimentonun ağırlıkça %15, %30 ve %45'i oranında uçucu kül ikamesi ile üretilen KYB karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar üzerinde, taze betonda çökme-yayılma deneyi, V hunisi deneyi, L kutusu deneyi ve sertleşmiş betonda ise 7, 28 ve 90 günlük basınç dayanımı tayini deneyi, 90 günlük eğilme dayanımı tayini deneyi, ultrases geçiş hızı deneyi, kapiler yolla su emme deneyi, permeabilite deneyi, hızlı klorür iyonu geçirimsizlik deneyi, donma-çözülme ve yüksek sıcaklık direnci deneyi gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarına göre, atık tuğla tozunun KYB karışımlarının işlenebilirliğini azalttığı belirlenmiştir. Çimento yerine %15 atık tuğla tozu ikame edilerek oluşturulan KYB karışımının ileri yaştaki basınç dayanımı kontrol karışımına en yakın değere sahip karışım olmuştur. Atık tuğla tozu içeren karışımların su geçirimsizlik özelliklerinin kontrol ve uçucu kül içeren karışımlardan daha zayıf olduğu sonucuna varılmıştır. Klorür iyonu geçirimsizliği ve donma-çözülme ve yüksek sıcaklık direnci deneylerinde ise atık tuğla tozu içeren karışımların performansının kontrol karışımına göre daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

## Effect of Use of Waste Clay Brick Powder as Mineral Admixture on Fresh, Mechanical and Durability Properties of Self-Consolidating Concrete

### Keywords

Self-consolidating concrete,  
Waste clay brick powder,  
Fly ash,  
Mechanical properties,  
Permeability,  
Durability

**Abstract:** In this study, the effect of use of waste brick powder as a mineral admixture on self-consolidating concrete (SCC) properties was investigated. In addition, in order to compare the performance of the waste brick powder as a mineral admixture, SCC mixtures incorporating fly ash were produced and the performance of such concretes was compared. For this purpose, control SCC mixture and SCC mixtures formed by the substitution of waste brick powder at 15%, 30% and 45% by weight of the cement, and the fly ash substitution at 15%, 30% and 45% by weight of the cement were prepared. Slump flow test, V-funnel flow time test, L-box passing ratio test, compressive strength test at 7, 28 and 90-days, flexural strength test at 90-day, ultrasound pulse velocity test, sorptivity test, permeability test, rapid chloride ion permeability test, freeze-thaw resistance test and high temperature resistance test were performed on the SCC mixtures. It was determined that waste brick powder reduced the workability of the SCC mixtures. The compressive strength of the SCC mixture having 15% waste brick powder replaced with cement was the closest to the control mixture. It has been concluded that the water permeability properties of SCC mixtures containing waste brick powder were weaker than those of the SCC control and fly ash blended mixtures. Regarding the chloride ion permeability, freeze-thaw resistance and high temperature resistance tests, the performance of SCC mixtures with waste brick powder was found to be better than the control mixture.



## 1. Giriş

Kendiliğinden yerleşen beton (KYB), 1980'li yılların başında Japonya'da geliştirilen özel bir beton türüdür. KYB'nin üstün akış özellikleri, betonun kalıplara kolay bir şekilde yerleşmesini sağlayarak, geleneksel betona göre en büyük avantajı olmaktadır [1]. KYB'nin taze halde gösterdiği üstün performansı daha boşluksuz bir beton meydana gelmesini sağlayarak sertleşmiş beton özelliklerini de olumlu etkilemektedir [2]. KYB'nin bu üstün akış özelliği temel olarak yüksek oranda bağlayıcı malzeme içeriği ve yeni nesil süperakışkanlaştırıcı katkı malzemesi ile sağlanmaktadır [3]. Beton kimyasal katkı malzemesi üretim teknolojisinin her geçen gün gelişmesiyle birlikte kimyasal katkıların maliyetleri de zaman içerisinde azalmaktadır. Bunun sonucunda betonun çeşitli özelliklerini geliştiren bu katkı malzemeleri beton sektöründe daha çok kullanılmaya başlanmıştır [4]. Bununla birlikte KYB'nin beton sektöründe kullanımı da yıllar içerisinde artış göstermektedir.

KYB'nin geleneksel betona göre teknik anlamda pek çok avantajı olmasına rağmen, özellikle çimento dozajının normal betonlara göre fazla olması bu betonların maliyetini arttırmaktadır [5]. Bu maliyetleri azaltmak amacıyla çimentonun yerine pek çok mineral katkı malzemesi ikame edilerek bu tür betonların performansı belirlenmektedir [6, 7]. Çimentonun yerine mineral katkı malzemesi ikame edilmesi sonucunda daha karmaşık bir hidrasyon yapısına sahip bağlayıcı sistemler ortaya çıkmaktadır. Mineral katkı olarak kullanılan malzemenin tane boyutu, şekli, kimyasal ve mineralojik kompozisyonu ile tanecikler arası boşluk yapısı gibi birçok özelliği bağlayıcı yapının özelliklerini etkilemektedir [8].

Tuğla, betondan sonra inşaat sektöründe en fazla kullanılan yapı malzemelerinden bir tanesidir. Tuğlanın üretim aşamasında ve mevcut binaların yıkımı esnasında oldukça fazla tuğla kırığı ortaya çıkmaktadır. Bu atık malzemenin bertaraf edilmesi çevre açısından oldukça önemli hale gelmektedir. Bu amaçla, tuğla kırıklarının inşaat sektöründe tekrar kullanımına yönelik son yıllarda pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda, atık tuğla kırıkları hem agrega hem de çimento yerine kullanılmıştır. Doğal agrega yerine atık tuğla kırıklarının kullanıldığı çalışmalarda, tuğlanın yapısı gereği çok boşluklu bir malzeme olmasından dolayı doğal agrega yerine kullanımının artmasıyla beton karışımının su ihtiyacının oldukça arttığı sonucuna varılmıştır. Agregaya yerine tuğla kırığının kullanıldığı çalışmalar değerlendirildiğinde, agrega yerine ağırlıkça %20'den fazla tuğla kırığı kullanılmasının betonun mekanik performansını olumsuz yönde etkilediği belirlenmiştir. Atık tuğla kırığının uygun inceliğe getirilip çimento yerine mineral katkı malzemesi olarak kullanılması sonucunda genel olarak atık tuğla tozu miktarı belirli bir seviyeye geldikten sonra betonların mekanik özelliğinin önemli ölçüde azaldığı yapılan çalışmalar sonucunda

tespit edilmiştir. Atık tuğla tozunun çimento yerine kullanılması ile yapılan çalışmalarda genel olarak çimento yerine ağırlıkça %20'den fazla atık tuğla tozunun kullanılması sonucu betonların mekanik özelliklerinde bir düşüş meydana geldiği sonucuna varılmıştır [9].

Heikal vd. [10] tarafından yapılan çalışmada, çimentonun yerine ağırlıkça %12.5, %25 ve %37.5 oranında atık tuğla tozu kullanılarak KYB karışımları üretilmiştir. Üretilen betonların basınç dayanımı ve reolojik özellikleri incelenmiştir. Atık tuğla tozu içeriğinin artması sonucunda karışımların basınç dayanımı kademeli olarak azalmıştır. Ayrıca, atık tuğla tozu içeriğinin artması sonucu taze beton karışımların kayma gerilmesinin kademeli olarak arttığı bildirilmiştir.

Uluslararası literatürde kendiliğinden yerleşen betonda atık tuğla tozunun kullanımı ile ilgili az sayıda çalışma olmasından dolayı ve bu çalışmalarda bu tür betonların geçirimsizlik, donma-çözülme ve yüksek sıcaklık direnci özelliklerinden bahsedilmemesinden dolayı literatürdeki bu açığı kapatmaya yönelik olarak bu çalışma gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada çimento yerine ağırlıkça %15, %30 ve %45 oranında atık tuğla tozu veya uçucu kül ikame edilen KYB karışımları üzerinde taze hal deneyleri, basınç dayanımı tayini, eğilme dayanımı tayini, geçirimsizlik, donma-çözülme direnci ve yüksek sıcaklık direnci deneyleri gerçekleştirilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Kullanılan malzemeler

Deneyisel çalışmada, CEM I 42.5R tipi çimento kullanılmıştır. Ayrıca, Manisa Turgutlu yöresinde bulunan tuğla fabrikalarından temin edilen atık tuğla kırıkları uygun inceliğe getirilip mineral katkı olarak kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan diğer mineral katkı ise Soma Termik Santrali'nden temin edilen C tipi uçucu kül olmuştur. Çimento, atık tuğla tozu (ATT) ve uçucu külün (UK) kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

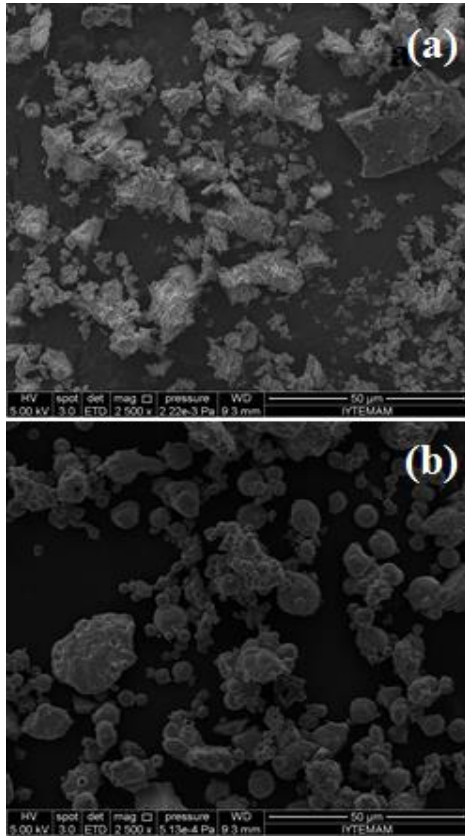
Atık tuğla tozu ve uçucu külün morfolojik yapısı Şekil 1'de gösterilmiştir. Genel olarak, atık tuğla tozunun köşeli, uçucu külün ise küresel taneciklere sahip olduğu belirlenmiştir.

Çalışmada KYB üretimi için iki farklı agrega tane boyutuna sahip agrega kullanılmıştır. İnce agrega olarak 0-4 mm tane boyutlu kırma kireçtaşı ve iri agrega olarak 4-16 mm tane boyutlu kırma kireçtaşı kullanılmıştır. Her iki agreganın bazı fiziksel özellikleri Tablo 2'de verilmiştir.

KYB karışımlarında akışkanlığı sağlamak amacıyla polikarboksilik eter esaslı süperakışkanlaştırıcı kimyasal katkı malzemesi kullanılmıştır.

**Tablo 1.** Çimento, atık tuğla tozu ve uçucu külün kimyasal ve fiziksel özellikleri

Kimyasal bileşim (%)	Çimento	ATT	UK
SiO <sub>2</sub>	20.1	50.3	32.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.7	22.0	13.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	6.9	4.8
CaO	64.1	12.4	39.7
MgO	1.5	3.4	2.1
SO <sub>3</sub>	3.1	0.2	4.2
Na <sub>2</sub> O	0.3	0.6	0.4
K <sub>2</sub> O	0.9	2.6	1.2
Cl-	0.006	0.009	0.008
Kızdırma kaybı	1.7	1.6	1.1
Özgül ağırlık	3.10	2.70	2.53
Blaine incelik (g/cm)	3210	5500	3580

**Şekil 1.** ATT (a) ve UK'nın (b) morfolojik yapıları**Tablo 2.** Kırma kireçtaşı agregasının fiziksel özellikleri

Özellik	İri agrega	İnce agrega
Kuru özgül ağırlık (kg/m <sup>3</sup> )	2650	2600
Su emme (%)	0.21	0.67

## 2.2. Karışım oranları

Deneysel çalışmada toplam yedi adet beton serisi oluşturulmuştur. Üretilen KYB'lerin taze beton birim hacim ağırlıklarına göre düzeltilmiş karışım oranları Tablo 3.'te verilmiştir. KYB karışımlarının malzeme tasarım oranları EFNARC [11] kılavuzuna göre belirlenmiştir. Tüm beton serilerinde su/bağlayıcı

(çimento + atık tuğla tozu veya uçucu kül) oranı 0.40 olarak sabit tutulmuştur. Kontrol serisi dışında mineral katkı olarak çimentonun ağırlıkça %15, %30 ve %45 oranında atık tuğla tozu veya uçucu kül kullanılmıştır. Beton karışımlarının kodları; içerisinde atık tuğla tozu varsa ATT, uçucu kül varsa UK şeklinde belirlenmiştir. Örneğin, ATT-30 serisi atık tuğla tozunun ağırlıkça %30 oranında çimento ikamesi ile oluşan beton karışımını temsil etmektedir.

## 2.3. KYB karışımlarının hazırlanması

KYB üretmek amacıyla karıştırıcıya sırasıyla iri agrega, ince agrega, çimento, atık tuğla tozu/uçucu kül konulup homojen bir karışım elde etmek için bir dakika karıştırılmıştır. Kuru karışım oluşturulduktan sonra karışım suyunun yarısı kuru karışıma ilave edilerek iki dakika karıştırılmış, suyun geri kalan kısmına süperakışkanlaştırıcı katkı eklenerek karışıma ilave edilmiş ve iki dakika daha karıştırılarak toplam beş dakikada karıştırma işlemi tamamlanmıştır.

Taze beton üzerinde çökme yayılma deneyi, V-hunisi deneyi ve L-kutusu deneyi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra taze beton karışımı kalıplara yerleştirilmiş ve bir gün sonra sertleşmiş betonlar kalıptan çıkartılarak 20±2°C sıcaklıkta ve %95 bağıl nem ortamında su kürüne tabi tutulmuştur. Beton numuneler 7, 28 ve 90 gün sonra kürdan alınarak sertleşmiş beton deneylerine uygulanmıştır.

## 2.4. Deney yöntemleri

Taze KYB karışımları üzerinde EFNARC [11] kılavuzuna göre sırasıyla çökme yayılma deneyi, V-hunisi deneyi ve L-kutusu deneyi gerçekleştirilmiştir. Sertleşmiş beton üzerinde basınç dayanımı tayini TS EN 12390-3 [12] standardındaki hususlar dikkate alınarak 100 mm ayrıtlı küp numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. 100 mm ayrıtlı küp numuneler üzerinde yapılan ultrases geçiş hızı tayini deneyi ASTM C597 [13] standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Kapiler yolla su emme tayini 100 mm ayrıtlı küp beton numuneler üzerinde ASTM C1585 [14] standardında belirtilen esaslara göre uygulanmıştır. 150 mm boyutlu küp numuneler üzerinde basınç altında su geçirimsizlik deneyi TS EN 12390-8 [15] standardına göre gerçekleştirilmiştir. Hızlı klorür iyonu geçirimsizlik deneyi 100 mm çap ve 50 mm yüksekliğe sahip beton numuneler üzerinde ASTM C1202 [16] standardına göre gerçekleştirilmiştir. Donma çözülme deneyi, ASTM C 666 [17] standardına göre 100 mm boyutlu küp beton numuneler üzerinde toplamda 150 çevrim donma-çözülme etkisine maruz bırakarak gerçekleştirilmiştir. KYB karışımlarının yüksek sıcaklık direncini belirlemek amacıyla numuneler 150°C, 300°C, 600°C ve 900°C sıcaklıklarda üç saat boyunca yüksek sıcaklığa maruz bırakılmıştır. Hedeflenen sıcaklığa ulaşıncaya kadar sıcaklık artışı 5°C/dakika olarak belirlenmiştir.

**Tablo 3.** Düzeltilmiş karışım oranları (Değerler 1 m<sup>3</sup> için verilmiştir.)

	Kontrol	ATT-15	ATT-30	ATT-45	UK-15	UK-30	UK-45
Çimento (kg)	493	421	344	271	421	348	272
Su (kg)	197	198	197	197	198	199	198
Uçucu kül (kg)	0	0	0	0	74	149	223
Atık tuğla tozu (kg)	0	74	148	222	0	0	0
0/4 agrega DYK* (kg)	797	787	769	760	789	781	767
4/16 agrega DYK* (kg)	806	796	778	768	798	790	777
Akışkanlaştırıcı (kg)	8	9	9	10	6	6	5
TOPLAM (kg)	2301	2285	2244	2228	2286	2271	2242

\* DYK: Doygun yüzey kuru

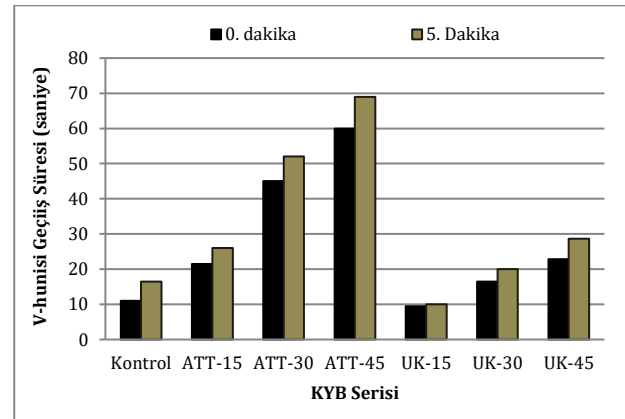
Yüksek sıcaklık uygulanan numuneler oda sıcaklığına ulaştığında basınç dayanımları belirlenmiş ve betonların dayanım kayıplarındaki değişim incelenmiştir. Mekanik ve durabilite özelliklerinin belirlenmesi için gerçekleştirilen tüm deneylerde her beton serisi için 3 adet numune kullanılmış ve deney sonuçlarında bunların ortalaması belirtilmiştir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

Çalışmada KYB karışımlarının taze hal özellikleri incelenmiştir. Tüm karışımların çökme yayılma değerleri 650 mm ± 20 mm olacak şekilde üretilmiştir. Hedef çökme yayılma değeri elde etmek amacıyla her karışım için farklı miktarda süperakışkanlaştırıcı katkı maddesi kullanılmıştır (Tablo 3). Karışımlarda hedef çökme yayılma değerini sağlamak için kullanılan süperakışkanlaştırıcı miktarları incelendiğinde ATT katkılı KYB karışımlarında kontrol karışımına göre daha fazla katkı kullanıldığı anlaşılmaktadır. Bir başka deyişle, KYB karışımlarında ATT kullanımı arttıkça karışımların işlenebilirlikleri azalmıştır. ATT'nin boşluk yapısının çimentoya göre daha fazla olmasının, bunun önemli sonuçlarından biri olduğu düşünülmektedir. UK esaslı KYB karışımlarının çökme yayılma deneyi sonuçlarında ise kontrol karışımına göre daha az süperakışkanlaştırıcı katkı ihtiyacı meydana gelmiştir. Şekil 1'de UK partiküllerinin genel olarak küresel bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, küresel yapıdaki UK'nın kullanılmasının beton karışımının işlenebilirlik özelliğini iyileştirildiği söylenebilir. Ayrıca, yine Şekil 1'de görüldüğü gibi, ATT UK'ya göre daha köşeli bir yapıya sahiptir ve ATT esaslı karışımlarının işlenebilirliğini azaltan önemli bir faktörün de bu morfolojik yapıdan kaynaklandığı düşünülmektedir.

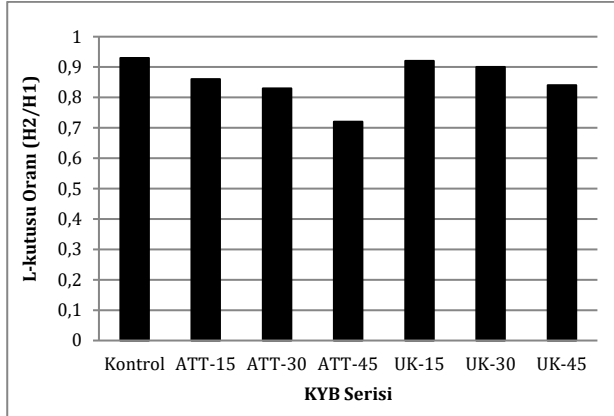
KYB karışımlarının V-hunisi deneyi sonuçları Şekil 2'de gösterilmiştir. V-hunisi deneyi KYB'nin viskozitesi ve akıcılık özellikleri hakkında fikir edinmemizi sağlamaktadır [11]. Aynı çökme yayılma değerine sahip karışımların viskoziteleri farklı olabilmektedir. Nitekim deney sonuçları da bu durumu doğrulamaktadır. KYB karışımlarında ATT kullanımı sonucunda V-hunisi geçiş süresinde ciddi oranda artış gözlemlenmiştir. ATT kullanımı sonucunda karışımda kullanılan süperakışkanlaştırıcı miktarının artması sonucu karışımların viskozitesi de artmıştır. UK kullanımında ise yine kontrol numunesine

göre daha yüksek V-hunisi geçiş süresi değeri elde edilmesine rağmen, bu süreler ATT katkılı karışımlara göre oldukça düşük seviyede kalmıştır. UK esaslı karışımlarda kontrol karışımına göre daha az süperakışkanlaştırıcı katkı kullanılmasına rağmen, V-hunisi geçiş süresi kontrol karışımına göre daha fazla çıkmıştır. Bu durum UK kullanımı sonucunda KYB karışımlarının kohezifliğinin arttığını göstermektedir. 5 dakika gecikmeli V-hunisi geçiş süresi değerlerine bakılacak olursa, kontrol karışımında diğer katkılı karışımlara göre gecikmeli geçiş süresinin ilk geçiş süresine oranı daha fazla olmuştur. Bunun en önemli nedeninin, hem ATT hem de UK katkılı karışımların kontrol karışımına göre daha kohezif olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Gecikmeli V-hunisi geçiş süresi KYB karışımlarının ayrışma direnci ile ilişkilendirilmektedir [18]. Sonuç olarak, viskoziteleri kontrol karışımına göre daha yüksek olan ATT ve UK katkılı karışımların ayrışma dirençlerinin de kontrol karışımına göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

**Şekil 2.** KYB karışımlarının V-hunisi deneyi sonuçları

KYB karışımlarının L-kutusu deney sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. L-kutusu deneyi, KYB karışımlarının donatılar arası geçiş yeteneğini belirlemek için gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, karışımın geçiş esnasında ayrışma direnci de gözlemlenmiştir. KYB'nin L-kutusu oranı ne kadar yüksek olursa karışımın geçiş yeteneğinin o kadar fazla olduğu sonucuna varılmaktadır [11]. Çalışmada üretilen karışımların L-kutusu deney sonuçlarına göre, ATT katkılı KYB karışımlarının geçiş özelliği kontrol karışımına göre daha az olduğu gözlemlenmiştir. V-hunisi deneyinde olduğu gibi bu deneyde de ATT kullanımı sonucunda KYB

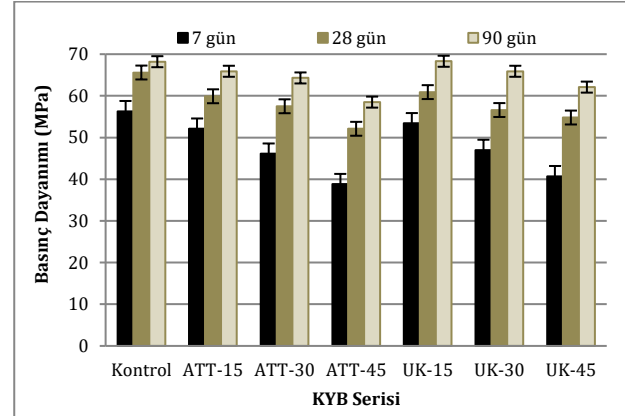
karışımlarının taze hal özelliklerinin olumsuz etkilendiği belirlenmiştir. EFNARC [11] kılavuzuna göre, L-kutusu oranının 0.8'den az olmaması önerilmektedir. Bu durumda, KYB karışımlarında çimento yerine ağırlıkça %45 ATT kullanımının uygun olmadığı sonucu varılmıştır. UK katkılı karışımların deney sonuçlarına bakılacak olursa, %15 ve %30 UK katkılı karışımlar kontrol karışımına yakın özellikler göstermiştir. %45 UK katkılı karışımda ise L-kutusu oranı değeri, diğer karışımlara göre düşmesine rağmen, alt sınır olan 0.8 değerinin üstünde kalmıştır.



Şekil 3. KYB karışımlarının L-kutusu deneyi sonuçları

KYB karışımlarının 7, 28 ve 90 günlük basınç dayanımı sonuçları Şekil 4'te sunulmuştur. Genel olarak, tüm yaşlar için, KYB karışımlarında ATT kullanımı arttıkça basınç dayanımlarında kademeli olarak bir azalma gözlemlenmiştir. Çimento yerine mineral katkı malzemesi kullanımı ile ilgili olarak yapılan önceki çalışmalarda, mineral katkı miktarının artmasıyla betonların basınç dayanımındaki kademeli azalmasının nedeninin bağlayıcı üründe (CSH) meydana gelen dilüsyon (seyreltme) etkisinden olduğu bildirilmiştir [20]. ATT'nin kimyasal yapısından (yüksek SiO<sub>2</sub> oranı) dolayı puzolanik özellik gösterme potansiyeli literatürden de bilinmektedir [21]. Ancak, çimento yerine %30'dan fazla ATT kullanımının karışımların basınç dayanımını ciddi oranda düşürdüğü belirlenmiştir. 90 günlük deney sonuçlarına göre, kontrol karışımına kıyasla ATT katkılı karışımlarda dayanım düşüşü %15, %30 ve %45 ikame oranları için sırasıyla %3.3, %5.7 ve %14.2 oranında meydana gelmiştir. 7 günlük erken yaş basınç dayanımları kıyaslanacak olursa, kontrol karışımına göre ATT'nin %15, %30 ve %45 oranında ikame edilmesiyle elde edilen karışımların dayanımları sırasıyla, %8.1, %18.1 ve %31.1 oranında düşük çıkmıştır. Puzolanik yapıdaki malzemelerin betonun ileri yaştaki dayanımlarına katkısı erken yaş dayanımlarına göre daha fazla olmaktadır [19]. ATT'nin KYB karışımlarında çimento yerine kullanılması sonucunda da bu etkinin meydana geldiği gözlemlenmiştir. KYB karışımlarında UK kullanımı sonucunda tüm yaştaki betonlar için kontrol karışımına göre dayanımlarda düşüşler meydana gelmiştir. 7 günlük erken yaştaki kontrol

betonuna göre UK'nın %15, %30 ve %45 oranında ikame edilmesiyle üretilen betonların dayanımları sırasıyla, %5.2, %16.5 ve %27.7 oranında düşük elde edilmiştir. 90 günlük ileri yaşta ise dayanımlardaki düşüş oranı azalarak, kontrol betonuna göre UK'nın %15, %30 ve %45 oranında ikame edilmesiyle üretilen betonların dayanımları sırasıyla, %0, %3.4 ve %8.9 oranında meydana gelmiştir. Deney sonuçlarına göre, UK katkılı karışımların basınç dayanımları tüm yaşlar için ATT katkılı karışımlardan daha yüksek çıkmıştır.

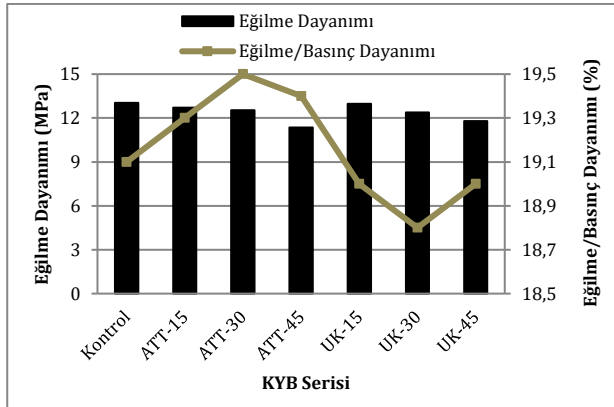


Şekil 4. KYB karışımlarının basınç dayanımı sonuçları

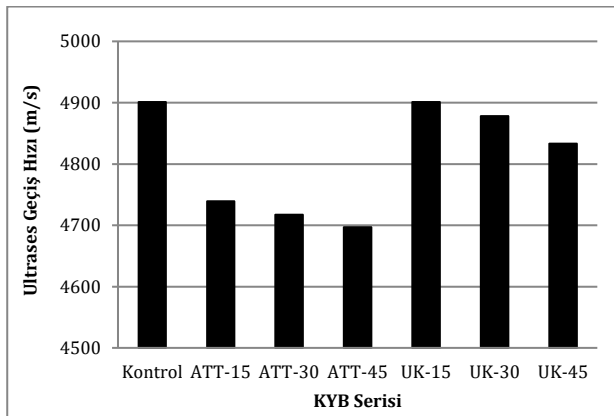
KYB karışımlarının eğilme dayanımı sonuçları Şekil 5'te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, ATT katkılı KYB karışımlarının eğilme dayanımları kontrol karışımından düşük çıkmıştır. KYB karışımlarında ATT oranı arttıkça eğilme dayanımlarında kademeli olarak bir azalma meydana gelmiştir. UK katkılı karışımlarda ise %15 UK katkılı karışımın eğilme dayanımı kontrol karışımının eğilme dayanımına yakın değer almıştır. UK oranı arttıkça dayanımlarda kademeli olarak düşüşler gözlemlenmiştir. Karışımların eğilme/basınç dayanımı oranları da Şekil 5'te gösterilmiştir. Kontrol karışımının eğilme/basınç dayanımı %19.1 olarak belirlenmiştir. ATT katkılı karışımlarda eğilme/basınç dayanımı oranı ise %15, %30 ve %45 ATT katkı oranları için sırasıyla %19.3, %19.5 ve %19.4 olarak hesaplanmıştır. ATT katkılı karışımların eğilme/basınç dayanımı oranı kontrol karışımından bir miktar fazla olduğu tespit edilmiştir. UK katkılı KYB karışımlarında ise bu oran %15, %30 ve %45 UK katkı oranları için sırasıyla %19, %18.8 ve %19 olarak belirlenmiştir. ATT esaslı KYB karışımlarının eğilme/basınç dayanımı oranının kontrol ve UK katkılı KYB karışımlarından daha yüksek olmasının ATT'nin gözenekli yapısından dolayı daha güçlü bir ara yüzeye neden olduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bilindiği gibi, güçlü ara yüzeyin eğilme ve çekme dayanımına basınç dayanımından fazla olumlu etkisi bulunmaktadır [22].

KYB karışımlarının ultrases geçiş hızı deneyi sonuçları Şekil 6'da gösterilmiştir. Deney sonuçlarına göre, ultrases geçiş hızı değerlerinin ATT katkılı karışımlarda kontrol karışımına göre azaldığı tespit

edilmiştir. Kontrol karışımının ultrases geçiş hızı değeri 4900 m/s olarak ölçülürken, %15 ATT ikameli karışımda bu değer 4739 m/s'ye düşmüştür. %30 ve %45 ATT katkılı KYB karışımlarında ise sırasıyla 4717 m/s ve 4697 m/s değerleri ölçülmüştür. KYB karışımlarında %15 ATT kullanımında kontrol karışımına göre ultrases geçiş hızı değerinde önemli bir azalma olmasına rağmen, %30 ve %45 ATT katkılı karışımlarda hızların doğrusal olarak kademeli bir şekilde azalmadığı tespit edilmiştir. UK katkılı KYB karışımların deney sonuçlarına bakılacak olursa, %15 UK katkılı karışımda ultrases geçiş hızının kontrol karışımı ile neredeyse aynı değere (~4900 m/s) sahip olduğu belirlenmiştir. %30 ve %45 UK katkılı karışımlarda ise bu değerler sırasıyla 4878 m/s ve 4833 m/s olarak ölçülmüş ve kademeli bir şekilde bu değerlerin azaldığı tespit edilmiştir. ATT ve UK katkıların ultrases geçiş hızı deney sonuçları karşılaştırıldığında, ATT katkılı KYB karışımlarının ultrases geçiş hızlarının UK katkılı karışımların geçiş hızlarına göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Ultrases geçiş hızı deneyinde betonun içerisinde ses dalgasının ne kadar sürede geçtiği belirlenmektedir. Yani, bu deney betonun boşluk yapısı hakkında fikir vermektedir [18]. Deney sonuçlarına bakıldığında, ATT katkılı karışımların kontrol ve UK katkılı karışımlara göre çok daha fazla boşluk yapısına sahip olduğunu söylenebilir. KYB karışımlarında kullanılan çimento, ATT ve UK toz malzemeleri arasında en boşluklu yapıya sahip olanın ATT olduğu sonucuna varılabilir.

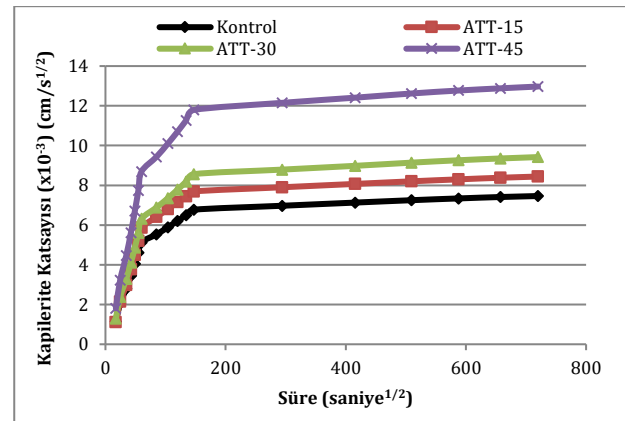


Şekil 5. KYB karışımlarının eğilme dayanımı sonuçları



Şekil 6. KYB karışımlarının ultrases geçiş hızı deneyi sonuçları

Kontrol ve ATT katkılı KYB karışımlarının kapiler yolla su emme deneyi sonuçları Şekil 7'de sunulmuştur. Tüm karışımların kılcallık katsayılarında zamana bağlı olarak bir artış gözlemlenmiştir. Tüm karışımlarda 6 günlük kılcallığının büyük bir çoğunluğunun ilk bir gün içerisinde meydana geldiği tespit edilmiştir. Deneye başlanan süreden itibaren deney sonuna kadar ATT katkılı tüm karışımların kılcallık katsayılarının kontrol karışımına göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. 6 gün sonunda karışımların kılcallık katsayıları kıyaslandığında ise %15 ile %30 ATT katkılı karışımların kılcallık katsayılarının kontrol karışımına göre sırasıyla %13 ve %26 oranında fazla olduğu belirlenmiştir. %45 ATT ikamesi ile üretilen KYB karışımda ise kılcallık katsayısı 6 gün sonunda kontrol karışımına göre %74 oranında fazla çıkmıştır. Deney sonuçlarına göre, %15 ve %30 ATT ikamesinin karışımların kılcal yolla su emmesini belirli oranda arttırdığı, %45 ATT ikamesinin ise KYB karışımda kılcallığı önemli derece arttığı gözlemlenmiştir.



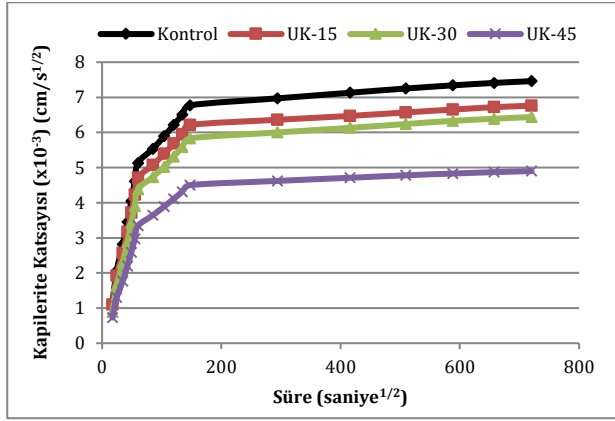
Şekil 7. Kontrol ve ATT katkılı KYB karışımlarının kapiler yolla su emme deneyi sonuçları

Kontrol ve UK katkılı KYB karışımlarının kapiler yolla su emme deneyi sonuçları Şekil 8'de gösterilmiştir. UK katkılı karışımların deney süresince kılcallık katsayısının kontrol karışımından daha düşük olduğu tespit edilmiştir. 6 gün sonunda UK katkılı KYB karışımlarının kılcallık katsayıları %15, %30 ve %45 ikame oranları için kontrol karışımından sırasıyla %10, %16 ve %52 oranında daha düşük değerler almıştır. ATT ve UK katkılı karışımların kapiler yolla su emme özellikleri karşılaştırıldığında, ATT katkılı karışımların UK katkılı karışımlara nazaran kılcallığının oldukça fazla olduğu söylenebilir.

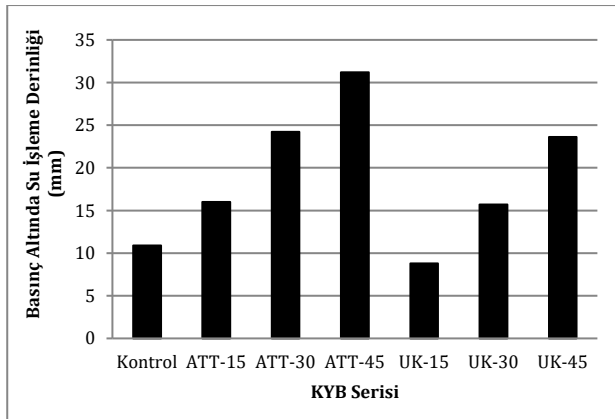
KYB karışımlarının permeabilite deneyi sonuçları Şekil 9'da verilmiştir. Deneyde betonların 72 saat sonunda basınç altında su işleme derinlikleri belirlenmiştir. Basınç altında permeabilite deneyi betonun bünyesinde bulunan birbiri ile bağlantılı açık boşluklar hakkında fikir sağlamaktadır [18]. Deney sonuçlarına göre, çimento yerine belirli oranda ATT ve UK ikame edilen karışımlarda ikame oranı arttıkça KYB karışımlarının permeabilitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Kontrol karışımının su işleme derinliği değeri 10.9 mm ölçülürken ATT katkılı



karışımlarda %15, %30 ve %45 ikame oranlarına sahip karışımlarda bu değerler sırasıyla 16 mm, 24.2 mm ve 31.2 mm olarak ölçülmüştür. UK katkılı karışımlarda ise UK ikamesi %15 olan karışımda 8.8 mm, %30 olan karışımda 15.7 mm ve %45 olan karışımda ise 23.6 mm su işleme derinliği değeri belirlenmiştir. Deney sonuçlarına göre, ATT katkılı KYB karışımlarının basınç altında permeabilitesi UK katkılı karışımlardan daha fazla olduğu tespit edilmiştir. UK katkılı karışımların kapiler yolla su emme ve basınç altında permeabilite deney sonuçları incelendiğinde, bu karışımların kılcallık katsayısının kontrol karışımından düşük çıkmasına rağmen, basınç altında permeabilite değeri kontrol karışımından fazla çıkmıştır. Bu sonuca göre, UK katkılı karışımların kılcalık boşlukları kontrol karışımına göre daha az olmasına rağmen, bağlantılı açık boşlukları kontrol numunesine göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. ATT katkılı KYB karışımlarında ise bu iki geçirimsizlik deneyi sonuçlarının da kontrol betonuna göre daha fazla çıktığı tespit edilmiştir.



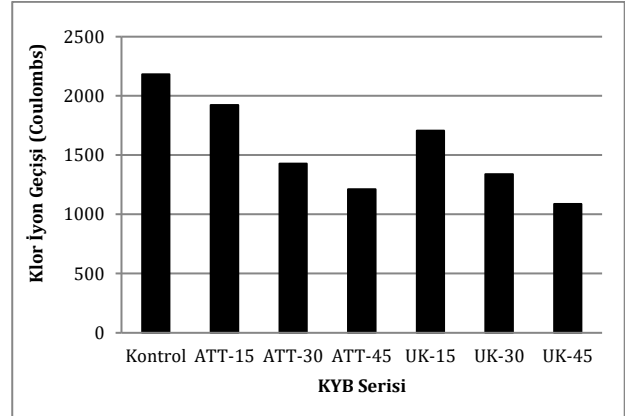
Şekil 8. Kontrol ve UK katkılı KYB karışımlarının kapiler yolla su emme deneyi sonuçları



Şekil 9. KYB karışımlarının permeabilite deneyi sonuçları

KYB karışımlarının hızlı klor iyonu geçirimsizlik deneyi sonuçları Şekil 10'da sunulmuştur. Betonda klor iyonu geçişi, betonun boşluk yapısı ve boşluk çözeltisinin kimyasal yapısı ile ilişkilendirilmektedir. Literatürde, farklı mineral katkıların klor iyonu geçiş özellikleri incelenmiş ve çoğu mineral katkının betonun klor iyonu geçişini azalttığı tespit edilmiştir [23]. Yapılan çalışmada da ATT ve UK kullanımının

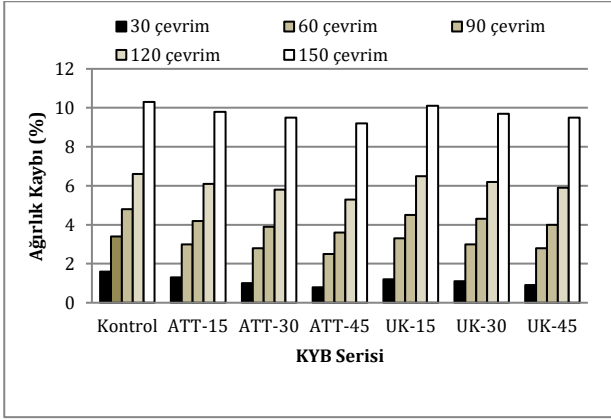
KYB karışımlarının klor iyonu geçişlerini azalttığı belirlenmiştir. Kontrol karışımının klor iyon geçişi değeri 2181 Coulomb ölçülürken, %15 ATT karışımında 1922 Coulomb, %30 ATT karışımında 1427 Coulomb ve %45 ATT karışımında ise 1211 Coulomb değeri ölçülerek, ATT oranı arttıkça KYB karışımlarında kademeli bir azalma meydana gelmiştir. UK katkılı karışımlarda ise klor iyon geçişi ATT katkılı karışımlardan daha düşük ölçülmüştür. %15, %30 ve %45 UK ikamesine sahip karışımlarda klor iyon geçişi sırasıyla 1706 Coulomb, 1338 Coulomb ve 1088 Coulomb olarak belirlenmiştir.



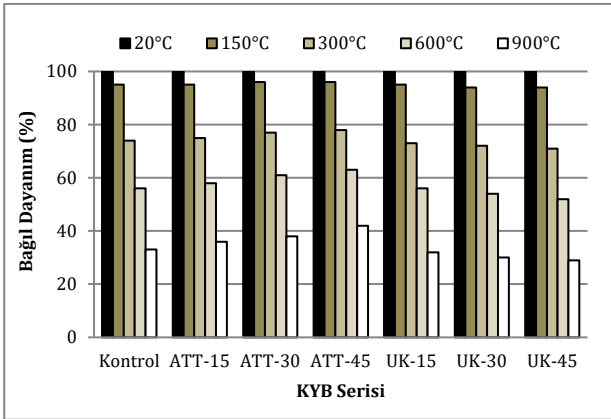
Şekil 10. KYB karışımlarının hızlı klorür iyonu geçirimsizlik deneyi sonuçları

KYB karışımlarının donma-çözülme direnci deneyi sonuçları Şekil 11'de gösterilmiştir. Tüm karışımlarda donma-çözülme çevrim sayısı arttıkça betonlarda oluşan ağırlık kaybında artış gözlemlenmiştir. Hem ATT hem de UK katkılı KYB karışımlarının donma-çözülme etkisi sonucunda oluşan ağırlık kaybının kontrol karışımına göre daha az olduğu belirlenmiştir. ATT ve UK katkılı karışımlar karşılaştırıldığında ise, ATT katkılı karışımların ağırlık kaybının UK katkılı karışımlara göre daha az olduğu tespit edilmiştir. Deney sonuçlarına göre, 150 donma-çözülme çevrimi sonucunda kontrol karışımının ağırlık kaybı %10.3 olarak ölçülürken, ATT'nin çimento yerine %15, %30 ve %45 ikame edilmesiyle elde edilen KYB karışımlarında ağırlık kaybı sırasıyla %9.8, %9.5 ve %9.2 olarak belirlenmiştir. %15, %30 ve %45 katkılı UK karışımlarının ağırlık kaybı ise sırasıyla %10.1, %9.7 ve %9.5 olarak ölçülmüştür. Betonda donma-çözülme direncini etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi betonun boşluk yapısı olduğu bilinmektedir [18]. Bu çalışmada, KYB karışımlarının ultrases geçiş hızları belirlenmiş olup, tüm karışımlar arasında en düşük ultrases geçiş hızını ATT esaslı karışımlarda olduğu belirlenmiştir (Şekil 6). Böylece, ATT esaslı karışımların boşluk miktarının diğer karışımlara göre daha fazla olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, KYB karışımlarının boşluk miktarı daha fazla olan ATT esaslı karışımların donma-çözülme direncinin daha fazla olduğu sonucuna varılabilir.





Şekil 11. KYB karışımlarının donma-çözülme direnci deneyi sonuçları



Şekil 12. KYB karışımlarının yüksek sıcaklık direnci deneyi sonuçları

KYB karışımlarının yüksek sıcaklık direnci deneyi sonuçları Şekil 12'de verilmiştir. Tüm KYB karışımlarında sıcaklık arttıkça basınç dayanımlarında kademeli olarak bir azalma meydana gelmiştir. Kontrol karışımında 150°C, 300°C, 600°C ve 900°C sıcaklıktaki dayanım kayıpları sırasıyla %5, %26, %44 ve %67 mertebesinde gerçekleşmiştir. %45 ATT esaslı KYB karışımlarında 150°C, 300°C, 600°C ve 900°C sıcaklıktaki dayanım kayıpları sırasıyla %4, %22, %37 ve %58 olarak belirlenmiştir. ATT esaslı KYB karışımlarında ATT oranı arttıkça yüksek sıcaklık etkisinde dayanım kayıplarında bir azalma meydana geldiği tespit edilmiştir. ATT esaslı karışımlarında yüksek sıcaklık direncinin kontrol karışımından daha yüksek olmasının iki nedeni olabileceği düşünülmektedir. Birincisi, yüksek sıcaklıklarda ATT'nin çimentoya göre daha kararlı bir yapıda olması [24], ikincisi ise ATT esaslı karışımların boşluk yapısının kontrol karışımından daha fazla olmasıdır. Daha fazla boşluk yapısına sahip karışımların yüksek sıcaklık dirençleri daha yüksek olmaktadır [22]. UK esaslı karışımlarda ise UK kullanım oranı arttıkça karışımların yüksek sıcaklık dirençlerinde bir azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir. %45 UK esaslı KYB karışımlarında ise 150°C, 300°C, 600°C ve 900°C sıcaklıktaki dayanım kayıpları sırasıyla %6, %29, %48 ve %71 olarak belirlenmiştir. Literatürde, UK'nın yüksek sıcaklıktaki termal kararlılığının ATT'den daha az

olduğu belirlenmiştir [24]. Bunun sonucunda, UK katkılı KYB karışımlarının yüksek sıcaklık direncinin ATT katkılı KYB karışımlarına göre daha düşük çıktığı düşünülmektedir.

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmanın amacı, atık tuğla tozunun mineral katkı olarak kullanılmasının kendiliğinden yerleşen betonun taze hal, mekanik ve durabilite özellikleri üzerine etkisinin araştırılmasıdır. Çalışmada kullanılan malzeme ve uygulanan deneylerden aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

- KYB karışımlarında sabit bir çökme yayılma değeri elde etmek amacıyla her KYB serisi için farklı miktarda süperakışkanlaştırıcı katkı maddesi kullanılmıştır. Atık tuğla tozu katkılı KYB karışımlarında süperakışkanlaştırıcı ihtiyacı kontrol karışımı ve uçucu kül katkılı karışımlara göre daha fazla olmuştur.
- V-huni ve L-kutusu deney sonuçlarına göre, atık tuğla tozu katkılı karışımlarda atık tuğla tozu kullanımı arttıkça KYB karışımlarının viskozitesi artmış ve geçiş özellikleri olumsuz etkilenmiştir. Atık tuğla tozu katkılı KYB karışımlarının taze hal özelliklerinin kontrol karışımı ve uçucu kül katkılı karışımlara göre daha zayıf olduğu sonucuna varılmıştır.
- Atık tuğla tozu esaslı karışımların 7 günlük basınç dayanımları kontrol karışımına göre atık tuğla tozu kullanım oranına bağlı olarak yaklaşık %31'e kadar düşmüştür. 90 günlük ileri yaş basınç dayanımı sonuçlarında ise atık tuğla tozu kullanım oranına bağlı olarak dayanım kontrol karışımına göre yaklaşık %14 daha düşük olmuştur.
- Çimento yerine atık tuğla tozunun %15 ikamesi ile üretilen karışımın 90 günlük basınç dayanımı diğer atık tuğla tozu esaslı karışımlara göre kontrol karışımının basınç dayanımına en yakın değeri almıştır.
- Atık tuğla tozu katkılı KYB karışımlarının basınç dayanımları uçucu kül katkılı KYB karışımlarının basınç dayanımlarına göre daha düşük değerler almıştır.
- Atık tuğla tozu içeren KYB karışımlarının eğilme dayanımı kontrol karışımından daha düşük çıkmıştır. Ancak, atık tuğla tozu esaslı karışımların eğilme/basınç dayanımı oranının kontrol ve uçucu kül katkılı karışımlardan bir miktar daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.
- Ultrases geçiş hızı deney sonuçlarına göre, atık tuğla tozu kullanımı KYB karışımlarının geçiş hızlarını azaltmıştır.
- Kılcalık ve basınç altında permeabilite deney sonuçları, atık tuğla tozu katkılı karışımların geçirimsizlik özelliklerinin kontrol karışımı ve uçucu kül karışımlarına göre daha zayıf olduğunu göstermiştir.

- Atık tuğla tozu katkılı KYB karışımlarının klorür iyonu geçirimsizliğinin kontrol karışımından daha az olduğu tespit edilmiştir.
- Atık tuğla tozunun KYB karışımlarında mineral katkı olarak kullanım oranı arttıkça karışımların donma-çözülme direncinin arttığı belirlenmiştir.
- Atık tuğla tozu katkılı KYB karışımlarının yüksek sıcaklık direncinin kontrol ve uçucu kül katkılı KYB karışımlarına göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

### Teşekkür

Yazar, çalışmada kullanılan atık tuğlanın temininde katkı sağlayan Yüksel Toprak Sanayi ve Ticaret A.Ş.'ye teşekkür eder.

### Kaynakça

- [1] Okamura, H. 1997. Self-compacting high-performance concrete. *Concrete International*, 19(7), 50-54.
- [2] Domone, P. L. J. 2007. A review of the hardened mechanical properties of self-compacting concrete. *Cement and Concrete Composites*, 29(1), 1-12.
- [3] Şahmaran, M., Christianto, H. A., Yaman, İ. Ö. 2006. The effect of chemical admixtures and mineral additives on the properties of self-compacting mortars. *Cement and Concrete Composites*, 28(5), 432- 440.
- [4] Yamada, K., Takahashi, T., Hanehara, S., Matsuhisa, M. 2000. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, 30(2), 197-207.
- [5] Domone, P. L. J. 2006. Self-compacting concrete: an analysis of 11 years of case studies. *Cement and Concrete Composites*, 28(2), 197-208.
- [6] Uysal, M., Yılmaz, K. 2011. Effect of mineral admixtures on properties of self-compacting concrete. *Cement and Concrete Composites*, 33(7), 771-776.
- [7] Le, T. H., Müller, M., Siewert, K., Ludwig, H. M. 2015. The mix design for self-compacting high performance concrete containing various mineral admixtures. *Materials & Design*, 72, 51-62.
- [8] Rizwan, S. A., Bier, T.A. 2009. Self-compacting ortars using various secondary raw materials. *ACI Materials Journal*, 106, 1, 25-32.
- [9] Wong, C.L., Mo, K.H., Yap, S.P., Alengaram, U.J., Ling, T.C., 2018. Potential use of brick waste as alternate concrete-making materials: A review. *Journal of cleaner production*, 195, 226-239.
- [10] Heikal, M., Zohdy, K. M., Abdelkreem, M. 2013. Mechanical, microstructure and rheological characteristics of high performance self-compacting cement pastes and concrete containing ground clay bricks. *Construction and Building Materials*, 38, 101-109.
- [11] European SCC Guidelines. 2005. Specifications and Guidelines for Self-Compacting Concrete. EFNARC, Association House, 99 West Street, Farnham, UK.
- [12] TS EN 12390-3. 2010. Beton-Sertleşmiş beton deneyleri-Bölüm 3: Deney numunelerinin basınç dayanımının tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [13] ASTM C597. 2016. Standard Test Method for Pulse Velocity Through Concrete. ASTM International, West Conshohocken, USA.
- [14] ASTM C1585. 2013. Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic-Cement Concretes. ASTM International, West Conshohocken (USA).
- [15] TS EN 12390-8. 2002. Beton - Sertleşmiş beton deneyleri - Bölüm 8: Basınç altında su işleme derinliğinin tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [16] ASTM C1202. 2012. Standard test method for electrical indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration. Annual Book of ASTM Standard, USA.
- [17] ASTM C666. 1998. Standard test method for resistance of concrete to rapid freezing and thawing. Annual Book of ASTM Standard, USA.
- [18] Bartos, P. J. M. 2005. Testing – SCC: Towards New European Standards For Fresh SCC. First International Symposium on Design, Performance and Use of Self Consolidating Concrete, Changsha, Hunan, China.
- [19] Mehta, P. K., Monteiro, P. J. M. 2006. *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*. New York, U.S.A, The McGraw-Hill Companies.
- [20] Naceri, A., Hamina, M.C., 2009. Use of waste brick as a partial replacement of cement in mortar. *Waste management*, 29(8), 2378-2384.
- [21] Lin, K. L., Chiou, C. S., Chen, B. Y., Cheng, A. 2010. Waste brick's potential for use as a pozzolan in blended portland cement. *Waste Management Research*, 28(7), 647-652.
- [22] Mindess, S., Young, J.F., Darwin, D. 2003. *Concrete*. Second Edition, Prentice Hall, 644p.
- [23] Zhang, M.H., Bilodeau, A., Malhotra, V.M., Kim, K.S. and Kim, J.C., 1999. Concrete incorporating supplementary cementing materials: effect of curing on compressive strength and resistance to chloride-ion penetration. *Materials Journal*, 96(2), 181-189.
- [24] Tuyan, M. 2017. Doğal ve atık malzemelerle geopolimer harç ve beton geliştirilmesi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 291s, İzmir.

## Şuhut (Afyonkarahisar) Batısı Su Kaynaklarının Hidrojeoloji ve Hidrojeokimyasal İncelemesi

Ayşen DAVRAZ<sup>1</sup>, Yaşar BAL<sup>2</sup>, Fatma AKSEVER<sup>3</sup>, Simge VAROL<sup>4</sup>

<sup>1,2,3</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye  
<sup>4</sup> Süleyman Demirel Üniversitesi, Su Enstitüsü, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 03.04.2019, Kabul / Accepted: 21.05.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Su kaynağı,  
Hidrojeokimya,  
Hidrojeoloji,  
Şuhut

**Özet:** Bu çalışmada, Şuhut (Afyonkarahisar) ilçesi batısında bulunan su kaynaklarının hidrojeokimyasal özellikleri incelenmiştir. Kaynak sularından Eylül-2017 ve Nisan-2018 dönemlerinde yapılan analiz sonuçlarına göre CaMgHCO<sub>3</sub>, CaNaSO<sub>4</sub>, CaNaHCO<sub>3</sub> ve CaHCO<sub>3</sub> su tipleri tespit edilmiştir. Su kaynaklarının Eylül-2017 ve Eylül-2018 arasında aylık periyodik debi ölçümleri yapılmıştır. Kaynakların yıllık baz akım değerleri 311.04-4302.72 m<sup>3</sup>/yıl ve ortalama debi değerleri 0.01-1.81 l/s arasında değişmektedir. Kaynak sularının genel olarak fiziksel özellikleri ve anyon-kasyon içerikleri açısından içme suyu sınır değerlerini aşmadığı görülmektedir. Ancak, kaynak sularının As konsantrasyonu 6.1-22.9 µg/l arasında değişmektedir. Kumalar kaynağı ve Deveyatağı kaynağı dışındaki bütün kaynak sularında kaya-su etkileşimine bağlı olarak As artışı tespit edilmiştir. Kayabelen'de bulunan Dedecik kaynağının Fe, Mn ve Ni içerikleri de içme suyu standart değerlerinin üzerindedir. Kaynak sularındaki ağır metal artışları genelde volkanik kayalarla ilişkili olarak jeojenik kökenlidir. Kumalar kaynağı içmesuyu olarak kullanıma en uygun kaynaktır. Bölgede kaynak sularının sulama suyu olarak kullanıma uygun olduğu tespit edilmiştir.

## Hydrogeological and Hydrogeochemical Investigation of Water Springs in West of the Şuhut (Afyonkarahisar)

### Keywords

Water spring,  
Hydrogeochemistry,  
Hydrogeology,  
Şuhut

**Abstract:** In this study, the hydrogeochemical properties of the water springs in the west of the district of Şuhut (Afyonkarahisar) were investigated. CaMgHCO<sub>3</sub>, CaNaSO<sub>4</sub>, CaNaHCO<sub>3</sub> and CaHCO<sub>3</sub> water types were identified in spring waters according to analysis results in the September-2017 and April-2018. Monthly periodic flow rate measurements were made between September-2017 and September-2018 in the water springs. The annual base flow values and the average yields of the water springs are between 311.04-4302.72 m<sup>3</sup>/year and 0.01-1.81 l/s, respectively. In the study area, it is observed that the waters do not exceed the limit values in terms of physical properties and anion-cation contents. However, the As concentration of the spring waters varies between 6.1-22.9 µg/l. As increase was determined due to rock-water interaction in all spring waters except for Kumalar spring. Fe, Mn and Ni contents of the Dedecik spring in Kayabelen are also above the drinking water standard values. Heavy metal increases in spring waters are generally geogenic origin in relation to volcanic rocks. Kumalar spring is the most suitable source for drinking water. It has been determined that the spring waters are suitable for irrigation water.

### 1. Giriş

Canlıların yaşamında en önemli ihtiyaç olan su, doğal bir kaynaktır. Toplumun sosyal ve ekonomik faaliyetlerinin devamlılığı için temiz ve devamlılığı sağlanmış su kaynaklarına ihtiyaç vardır. Ancak dünya üzerinde doğal süreçler ve insan faktöründen

dolayı su kaynakları azalmaktadır. Özellikle, kentleşme, nüfus artışı, artan yaşam standartları ve farklı insan faaliyetleri ile oluşan kirlilikler su kaynakları üzerindeki baskıları giderek artırmaktadır. Bunlara iklim değişimi ve doğal koşullardaki değişiklikler de eklendiğinde mevcut su kaynaklarının korunması gittikçe zorlaşmaktadır. Su

\*İlgili yazar: aysendavraz@sdu.edu.tr

kaynaklarının optimum kullanımının önemini anlaşıldığı günümüzde ülkemizin başlıca kullanılabilir su kaynakları olan yeraltısularından en iyi şekilde faydalanmak ve sürdürülebilirliğini sağlamak, sağlıklı hidrojeoloji çalışmaları ile mümkündür.

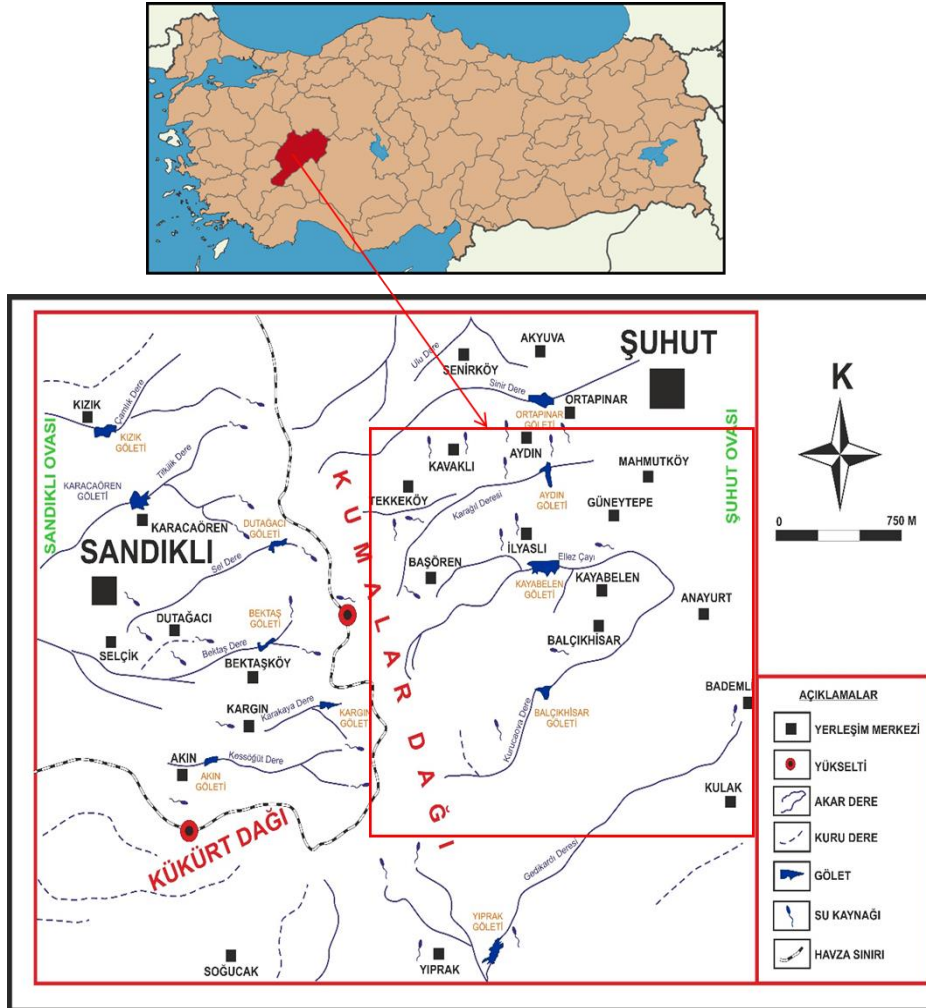
Yeraltısularından faydalanma doğal boşalan kaynak sularının kullanımı ve derin-sığ kuyular açılmasıyla elde edilen yeraltısuyunun kullanımı şeklindedir. Doğal kaynak boşalmaları ulaşılmasının kolay ve ekonomik olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, bu kaynakların en uygun şekilde ve sürdürülebilirliğinin sağlanması için hidrojeolojik ve hidrojeokimyasal araştırmaların yapılması zorunludur. Su kaynaklarının kullanımını denetleyen parametrelerin başında suyun kalitesi yani fiziksel ve kimyasal özellikleri ile miktarı gelmektedir.

İnceleme alanı olarak Ege Bölgesi'nin İç Batı Anadolu bölümünde, Afyonkarahisar ilinin güneybatısında bulunan Şuhut ilçesinin batı kesimleri seçilmiştir (Şekil 1). İnceleme alanında çok sayıda kaynak suyu bulunmakta ve yöre halkı tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde mevcut su kaynaklarının sürdürülebilir kullanımı için, su

kaynaklarının potansiyel ve kalite açısından izlenmesi, su kalitesini değiştiren olumsuz etkilerin önlenmesi veya en aza indirilmesi konularında çözüm üreten çalışmaların yürütülmesi zorunluluk haline gelmiştir. Bu çalışmanın amacı; Şuhut batısında kalan bölgede yer alan su kaynaklarının optimum ve sürdürülebilir kullanımının sağlanabilmesi için gerekli jeolojik, hidrojeolojik ve hidrojeokimyasal araştırmaların yapılmasıdır. Elde edilen verilerle su kaynak yönetimi açısından değerlendirmeler yapılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

İnceleme alanının kuzeyinde Afyonkarahisar İli, batısında Sandıklı ve Sinanpaşa İlçeleri, güney batısında Dinar İlçesi, güneyinde Karaadilli Ovası, doğusunda Çay İlçesi bulunmaktadır. Bu bölgede çok sayıda su kaynağı bulunmaktadır. Kaynak suları yöre halkı tarafından içme, kullanma, hayvan yetiştiriciliği ve sulama amaçları için kullanılmaktadır. Bu kaynakların çoğu kontrolsüz ve korunmasız olarak akmakta ve yüzey suyuna boşalmaktadır. Söz konusu kaynakların debileri, kimyasal ve fiziksel özellikleri ile miktarı konularında herhangi bir araştırma bulunmamaktadır.



Şekil 1. İnceleme alanının yer bulduru haritası

İnceleme alanında bulunan su kaynakları arazi çalışmalarıyla tespit edilmiştir. Belirlenen su kaynaklarının aylık debi ölçümleri yapılmış ve baz akımları hesaplanmıştır.

Su kimyası ve kirliliğe yönelik çalışmalar kapsamında bölgenin tamamını temsil edecek şekilde su kaynaklarından kurak (Eylül-2017) ve yağışlı (Nisan-2018) dönemlere ait su örnekleri alınmıştır. Suların fiziksel parametreleri olan hidrojen iyon konsantrasyonu (pH), sıcaklık (T-°C) ve özgül elektriksel iletkenlik (EC-  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) gibi parametrelerin arazide ölçümlerinde Hach Lange marka HQ40D model portatif çoklu ölçüm cihazı kullanılmıştır. Majör element ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$ ) ve nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) amonyak ( $\text{NH}_4$ ), flor (F) ve fosfat ( $\text{PO}_4^{-3}$ ) analizleri Hacettepe Üniversitesi Su Kimyası ve Çevresel Trityum laboratuvarında yaptırılmıştır. Ağır metal analizleri ise (Mn, Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, B, As, Fe, Cr vb.) Canada Bureau Veritas Mineral Laboratories (Acme Analitik Laboratuvarı), Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer (ICP-MS) cihazı ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar farklı diyagramlar ve haritalar üzerinde yorumlanarak çeşitli kullanım alanları açısından uygunluğu değerlendirilmiştir. Su kaynaklarından alınan örneklerde çevresel izotop içerik (Oksijen 18 -  $^{18}\text{O}$ , Döteryum -  $^2\text{H}$ , Trityum -  $^3\text{H}$ ) analizleri DSİ Genel Müdürlüğü Teknik Araştırma ve Kalite Kontrol (TAKK) Daire Başkanlığı İzotop Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

## 2.1. Kaynak hidrografi analizi

Kaynaklardan yararlanılması düşünüldüğünde kaynağın yağışlara bağlı olmaksızın boşalttığı su miktarının bilinmesi gereklidir. Bu nedenle kaynağın baz akımlarının hesabı büyük önem taşımaktadır.

**Baz akım;** Yağışların etkisi olmaksızın kaynağın kendi rezervuarından boşalttığı su miktarıdır. Kaynağın baz akımının hesaplanmasında kullanılan yöntemlerden birisi kaynak hidrografi analizidir.

Hidrograf analizinde, kaynağın birkaç yıl aylık düzenli debi ölçümleri alınır. Bu ölçümler, zaman(ay) yatay ekseninde, debi (l/s) düşey ekseninde olmak üzere debi-zaman grafiğine noktalar halinde yerleştirilir. Grafikte en düşük noktalar dikkate alınarak "baz akım eğrisi" çizilir. Her yıl için baz akım eğrisinin altındaki alanlar ayrı ayrı hesaplanır. Birim alana düşen su miktarının belirlenmesi amacıyla, çizilen grafiğin ölçeğinden yararlanarak her yıl için ayrı ayrı ortalama akış debisi hesaplanır.

## 3. Bulgular

### 3.1. Jeoloji ve hidrojeoloji

İnceleme alanında Anamas-Akseki Otoktonu, Beyşehir-Hoyran-Hadim Napları ve örtü kayalarına

ait birimler bulunmaktadır (Şekil 2). Bölgede Anamas-Akseki Otoktonu Homa Akdağ Birimi'ne ait Hüseyinliçeşme, Sarıdere, Kocaçal, Beleceğez, Kocadere ve İlyaslı formasyonları ile temsil edilmektedir [1, 2]. Beyşehir-Hoyran-Hadim Napları ise Kükürtdağ grubuna ait Göçen, Kayrakdağ, Sütlaçtepe ve Afyonluk formasyonları ile Sazak grubuna ait Koyuntepe, Bakırdağ ve Ortatepe formasyonlarını içermektedir. Örtü kayaları olarak Akçaköy formasyonu Şuhut Grubuna ait Karataş ve Kumalar formasyonları ile Volkanit üyesi, Kuzbaşı üyesi, alüvyon ve yamaç molozu birimleri yüzeylenmektedir.

Bölgedeki jeolojik birimler hidrojeolojik özelliklerine göre değerlendirilerek hidrojeoloji haritası hazırlanmıştır (Şekil 3). İnceleme alanında geniş alanlarda yüzeyleyen Kuvaterner alüvyon, yamaç molozu, birikinti konileri ve alüvyon yelpazesi **Taneli akifer** olarak tanımlanmıştır. Bu gözenekli yapı birimin iyi bir akifer olmasını sağlamaktadır. İnceleme alanı ve çevresinde alüvyon birimde açılmış çok sayıda sondaj kuyusu yer almaktadır.

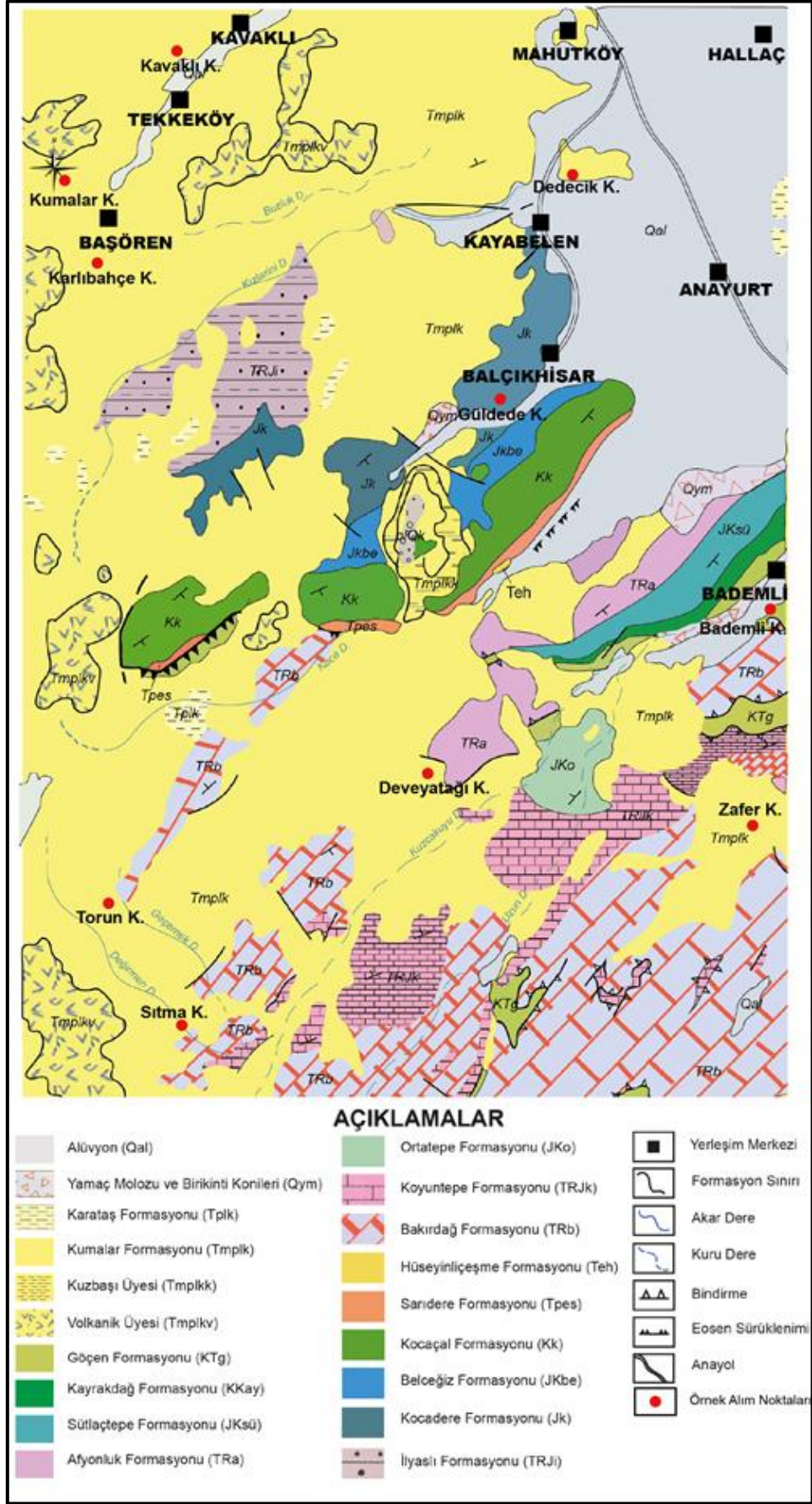
İnceleme alanında kireçtaşlarından oluşan karbonat kayalar **karstik akifer** olarak tanımlanmıştır. Bu formasyonlar; Kocaçal, Sarıdere, Bakırdağ, Koyuntepe, Ortatepe, Afyonluk, Sütlaçtepe ve Kayrakdağ formasyonlarıdır. İnceleme alanı ve çevresinde bu birimlerden kaynak boşalmaları bulunmaktadır.

Çakıltası, kumtaşı, siltaşı aralanmasından oluşan İlyaslı formasyonu, Yastık lav, kumtaşı, kireçtaşı litolojilerinden oluşan Beleceğez ve kumtaşı, kiltası, siltaşı, kireçtaşı aralanmasından oluşan Kocadere formasyonları [3]. benzer hidrojeolojik özellik taşımaları nedeniyle **Akitard Ortam-1** olarak tanımlanmıştır [4].

İnceleme alanında geniş alanlarda yüzeyleyen, volkanik kökenli kayalar ile kırıntılı kireçtaşlarından meydana gelen Kumalar formasyonu ile küçük alanlarda gözlenen Göçen formasyonu ve Kumalar formasyonunun volkanit üyesi **Akitard Ortam-2** olarak tanımlanmıştır. Birimler içerisinde bulunan traki-andezitler ve bazaltlar bol kırık ve çatlaklı yapılarının yanı sıra gözenekli yapıya sahip olmaları nedeniyle geçirimli özelliğe sahiptir [5].

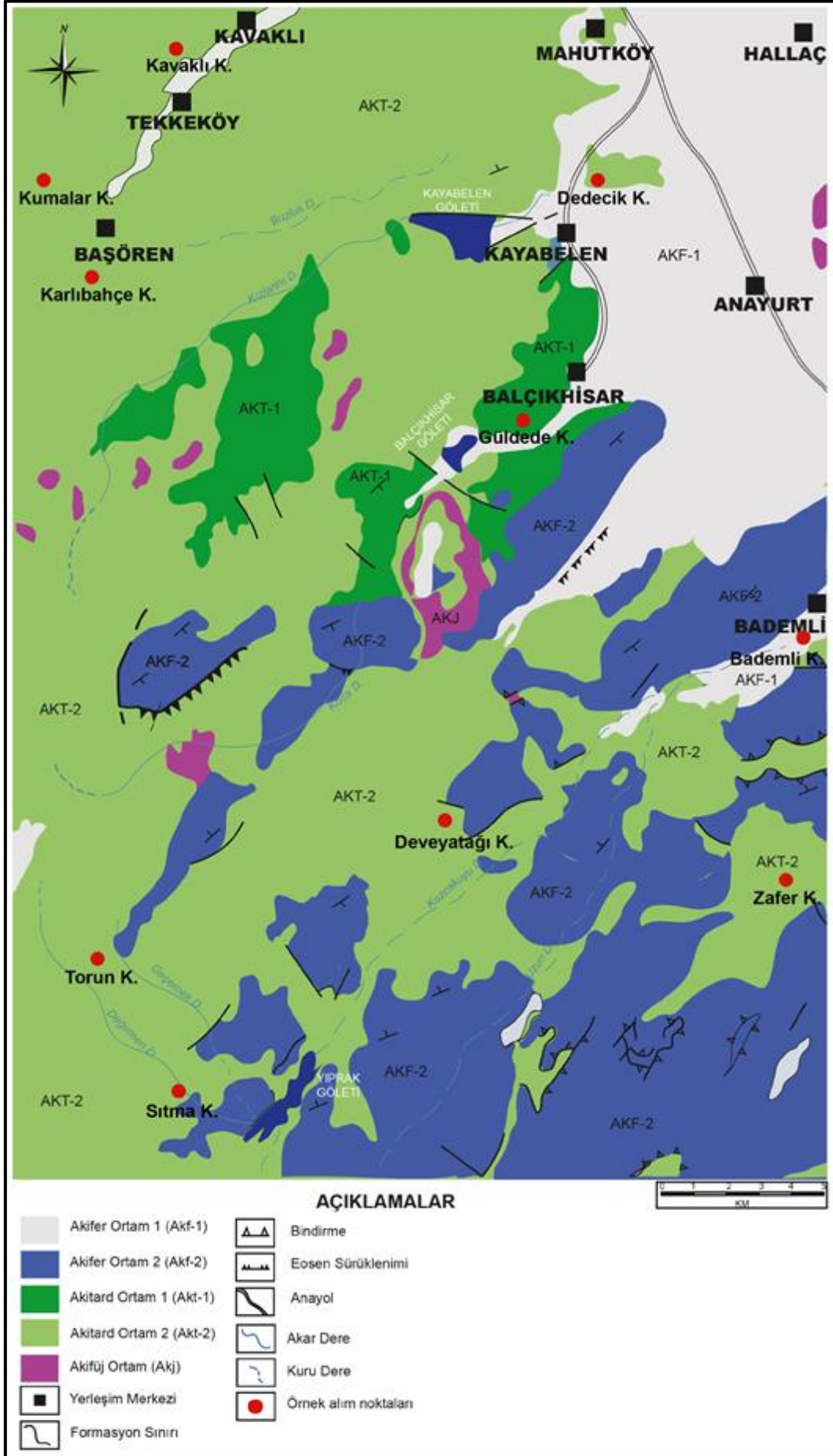
Benzer litolojik birimlerden oluşan Karataş formasyonu ve Hüseyinliçeşme formasyonu ile Kumalar formasyonunun Kuzbaşı üyesi **Akifüj ortam** olarak tanımlanmıştır. Kiltası, siltaşı, marn ve şeylerden oluşan birimler yeraltısuyu içermemektedir. İnceleme alanında küçük alanlarda gözlenen formasyonlar içerisindeki litolojik birimlerin akifer olabilme kapasitelerinin olmaması nedeniyle geçirimsiz birim olarak değerlendirilmiştir.





Şekil 2. İnceleme alanının jeoloji haritası [1,2,4]





Şekil 3. İnceleme alanının hidrojeoloji haritası [4]

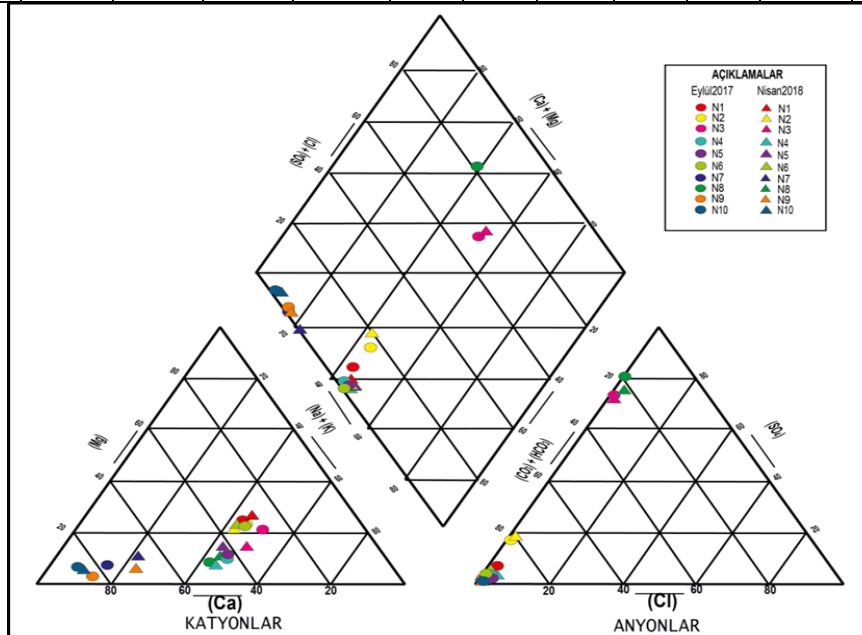
### 3.2. Hidrojeokimya

Eylül-2017 ve Nisan-2018 döneminde alınan su örneklerinin kimyasal analiz ve yerinde ölçüm sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. İnceleme alanında yeraltısuları sertliği Eylül-2017 döneminde 3.19-17.35 Fr<sup>0</sup>, Nisan-2018 döneminde ise 2.63-24.17 Fr<sup>0</sup> değerleri arasındadır.

Kaynak sularının majör element analiz sonuçları Piper [5] diyagramı üzerinde gösterilmiştir (Şekil 4). Her iki dönemde de 3 ayrı su tipi tespit edilmiştir. Kumalar ve Karlıbahçe ve Deveyatağı kaynakları CaMgHCO<sub>3</sub>, Kavaklı ve Dedecik kaynakları CaNaSO<sub>4</sub>, Sıtma, Torun, Güldede, Bademli ve Zafer kaynakları ise CaHCO<sub>3</sub>'lü sular sınıfındadır.

**Tablo 1.** Kaynak sularının kimyasal analiz sonuçları (Eylül 2017- Nisan 2018) [4]

Kaynak adı	Örnek No.	Cl mg/l	SO <sub>4</sub> mg/l	HCO <sub>3</sub> mg/l	Na mg/l	K mg/l	Mg mg/l	Ca mg/l	pH	T °C	EC µS/cm	Sertlik Fr <sup>0</sup>	Su sınıfı
Kumalar	N1	1.27	3.75	52.79	4.02	0.85	2.84	10.87	7.57	11.8	100	3.88	CaMgHCO <sub>3</sub>
Karlıbahçe	N2	1.16	10.7	46.92	3.78	3.32	2.9	12.2	6.7	10.3	100	4.23	CaMgHCO <sub>3</sub>
Kavaklı	N3	4.63	106.85	23.46	21.22	4.15	6.21	32.8	5.85	17.1	270	10.74	CaNaSO <sub>4</sub>
Torun	N4	1.06	3.24	70.38	5.63	5.12	2.4	14.74	8	11.9	140	4.67	CaHCO <sub>3</sub>
Sıtma	N5	2.07	3.08	76.25	7.48	3.84	3.07	17.18	7.68	11	180	5.55	CaHCO <sub>3</sub>
Deveyatağı	N6	0.78	1.65	46.92	3.07	2.67	2.37	8.88	7.54	17.7	80	3.19	CaMgHCO <sub>3</sub>
Güldede	N7	2.46	6.3	272.74	3.93	0.78	8.27	81.77	7.5	17.1	370	23.8	CaHCO <sub>3</sub>
Dedecik	N8	3.37	123.06	29.33	19.73	3.71	3.87	35.35	6.24	22.6	370	10.41	CaNaSO <sub>4</sub>
Bademli	N9	2.43	2.76	193.56	5.36	6.91	2.04	66.17	7.52	22.7	320	17.35	CaHCO <sub>3</sub>
Zafer	N10	2.58	5.96	305	2.2	3.15	4.78	87.93	7.16	17.8	430	23.9	CaHCO <sub>3</sub>
<b>Nisan-2018</b>													
Kumalar	N1	1.41	4.82	49.02	4.24	1.22	3.38	11.39	7.6	10.8	150	4.23	CaMgHCO <sub>3</sub>
Karlıbahçe	N2	1.26	10.91	43.57	4.06	3.71	3.47	12.25	6.9	10.7	170	4.48	CaMgHCO <sub>3</sub>
Kavaklı	N3	4.91	119.4	27.23	21.93	4.68	8.21	32.22	6.93	13.5	360	11.41	CaNaSO <sub>4</sub>
Torun	N4	2.15	3.4	76.25	5.6	6.52	2.63	17.15	7.75	11.3	330	5.36	CaHCO <sub>3</sub>
Sıtma	N5	1.88	3.19	81.7	7.35	4.19	3.61	18.11	7.71	12	170	6.01	CaNaHCO <sub>3</sub>
Deveyatağı	N6	0.65	2.41	32.68	2.01	2.17	1.75	7.65	7.33	10.1	90	2.63	CaMgHCO <sub>3</sub>
Güldede	N7	2.91	6.4	272.32	4.18	1.39	9.89	78.83	7.63	13.1	430	23.73	CaHCO <sub>3</sub>
Dedecik	N8	6.42	111.28	27.23	19.92	5.5	4.6	36.77	6.25	14.1	350	11.06	CaNaSO <sub>4</sub>
Bademli	N9	2.82	2.81	196.07	6.8	9.99	3.67	59.51	7.91	13.8	400	16.36	CaHCO <sub>3</sub>
Zafer	N10	2.74	6.08	272.32	2.82	4.81	5.19	88.3	7.57	11.8	770	24.17	CaHCO <sub>3</sub>



**Şekil 4.** Piper diyagramı [4]

İnceleme alanında kaynak sularındaki farklı su tipleri etkileşimde olduğu kayalarla ilişkili olarak denetlenmektedir. Kayalarla temas süresi, suyun miktarı, sıcaklığı ve ortamın basıncı gibi faktörlere bağlı olarak yeraltısuyunun bileşiminde değişiklikler gerçekleşmektedir. İnceleme alanında  $\text{CaHCO}_3$ 'lı sular sınıfında olan kaynakların beslendiği akifer, kireçtaşından oluşan Bakırdağ formasyonudur. Bu nedenle bu kaynaklarda Ca ve  $\text{HCO}_3$  iyonları baskındır. Mg artışı ise biyotit, hornblend, ojit ve piroksenin bozulması ve dolomit-çört bantlı kireçtaşlarından oluşan Afyonluk formasyonu ile ilişkili olabilir.

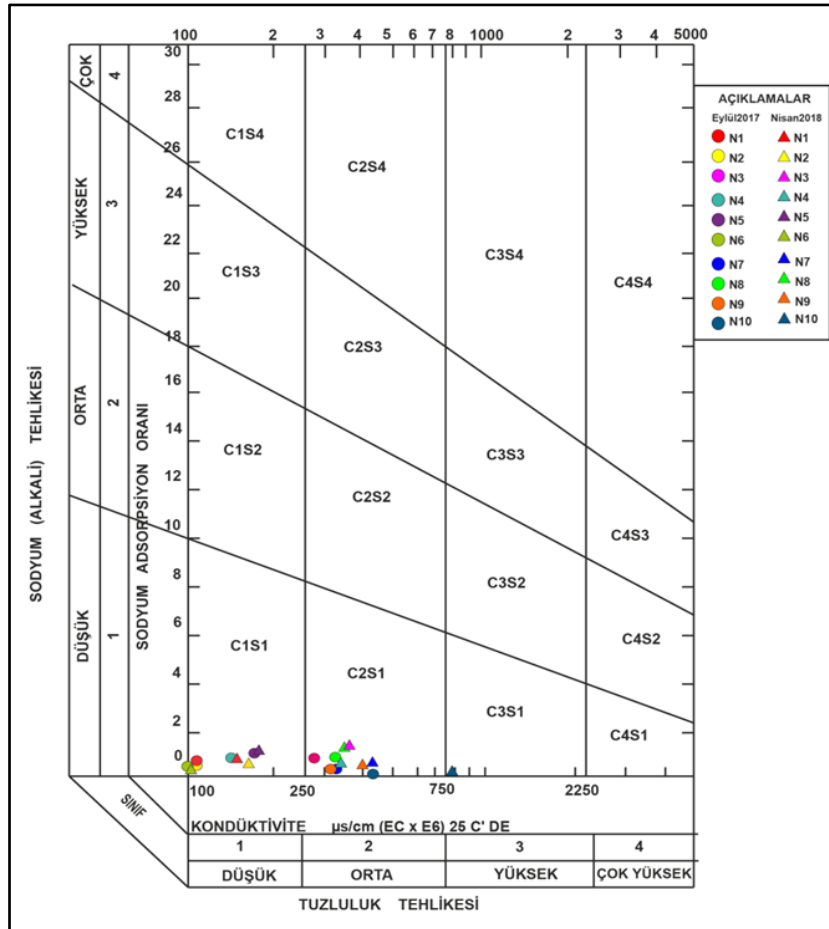
Na ve  $\text{SO}_4$  içerikleri yüksek olan Dedecik ve Kavaklı kaynakları volkanit üyesini oluşturan dasit, riyolit, andezit vb. gibi yüksek alkali içeren kayalar ile ilişkili olarak boşalmaktadır. Na artışı volkanik kayalardaki albitlerin çözünmesi ve Na ile Ca arasında iyon değişiminin gerçekleşmesi ile açıklanabilir.  $\text{SO}_4$  artışı ise volkanik kökenli kayalar ve kırıntılı kireçtaşlarından oluşan Kumalar formasyonu içerisindeki piritlerin oksidasyonu ve Kumalar formasyonunun kömürlü seviyelerinin yıkanması ile açığa çıkmış olabilir. İnceleme alanında ayrışma yeraltısuyunda iyon konsantrasyonunu kontrol eden anahtar jeokimyasal proseslerden birisidir.

### 3.3. Suların kullanım özellikleri

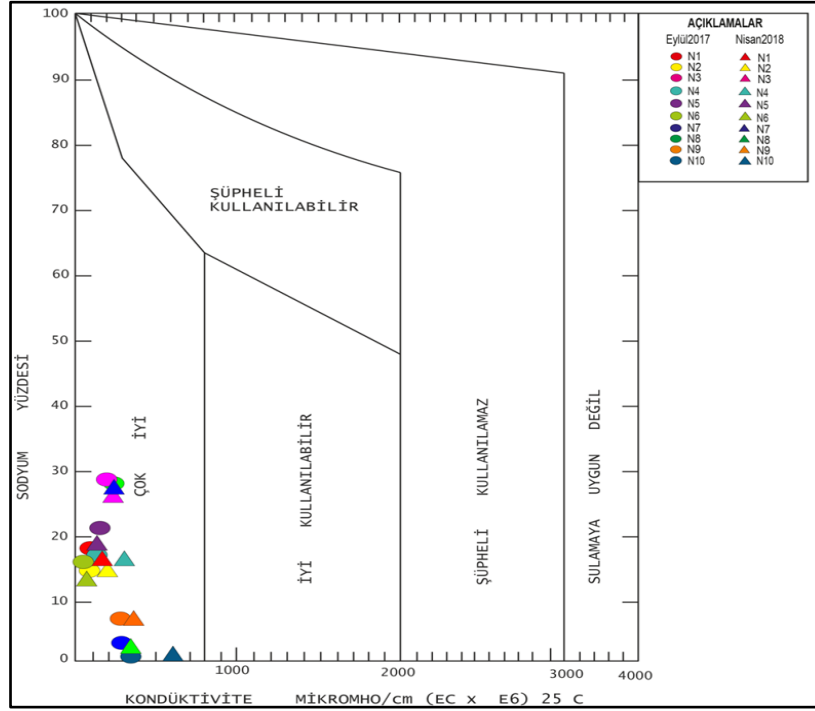
Suların içilebilirlik özelliklerinin değerlendirilmesi için öncelikle suların kimyasal analiz sonuçları Türk İçme Suyu [6] ve Dünya Sağlık Örgütü [7] standartları ile karşılaştırılmıştır. İnceleme alanında kaynak sularından alınan örneklerin genel olarak fiziksel özellikleri ve anyon-kasyon içeriklerinin sınır değerleri aşmadığı görülmektedir.

İnceleme alanındaki suların sulama amaçlı kullanılabilirliğinin değerlendirilmesinde Wilcox ve ABD Tuzluluk Laboratuvarı diyagramları ile Sodyum Adsorpsiyon Oranı (SAR), Artıksal sodyum karbonat (RSC), Geçirgenlik indeksi (PI) ve Magnezyum Tehlikesi (MT) değerleri kullanılmıştır.

ABD tuzluluk laboratuvarı diyagramına göre Kumalar ve Karlıbahçe kaynak suları EC içeriklerinin düşük olması nedeniyle ' $C_1S_1$ ' (az tuzlu ve az sodyumlu sular), diğer kaynak suları ise ' $C_2S_1$ ' (orta tuzlulukta ve az sodyumlu sular) sınıflarındadır (Şekil 5). Wilcox [8] diyagramına göre inceleme alanındaki sular, '*çok iyi kullanılabilir sular*' sınıfında yer almıştır (Şekil 6).



Şekil 5. ABD tuzluluk diyagramı [4]



Şekil 6. Wilcox diyagramı [4]

İnceleme alanında bulunan kaynak sularının SAR değerleri Eylül-2017 döneminde 0.06-0.89, Nisan-2018 döneminde 0.08-0.89 arasındadır (Tablo 2). Belirlenen SAR değerlerine göre sular 'Çok iyi özellikte sulama suyu' sınıfında yer almaktadır [4].

Suları RSC değeri <1.25 ise çok iyi (I. Sınıf su), 1.25-2.5 arasında ise iyi (II. Sınıf su), > 2.5 ise kullanılabilir (III. Sınıf su) olarak değerlendirilmektedir [9,10]. İnceleme alanına ait RSC değerlerine göre, Kavaklı ve Dedecik kaynak suları 'iyi' kaliteye sahip II. Sınıf su iken, diğer kaynak suları 'çok iyi' kaliteye sahip I. Sınıf sularıdır.

İnceleme alanında Kumalar, Karlıbahçe, Torun, Sıtma ve Deveyatağı kaynaklarının PI değerleri <75 olup III. sınıf sularıdır [11, 12]. Diğer kaynak sularının PI değerleri ise %25-75 arasında olup II. sınıf sularıdır

MT<50 olan sular sulamaya elverişli sularıdır [13]. İnceleme alanında kaynak sularının MT değerleri %4.84 ile 32.81 arasında değişmektedir (Tablo 2). Bütün su örnekleri MT değeri açısından sulama suyu olarak kullanıma elverişlidir.

### 3.4. Suların kirlilik durumunun incelenmesi

İnceleme alanında su kaynaklarında kirlilik parametrelerinin tespiti için Eylül-2017 ve Nisan-2018 dönemlerinde ağır metal ve azot türevleri analizleri yapılmıştır (Tablo 3). İnceleme alanında kaynak sularının nitrat içerikleri 0.01-21.84 mg/l arasında değişmektedir. Nitrit ve amonyum içerikleri ise <0.01 mg/l'dir (Tablo 3). Nitrit, nitrat ve amonyum

içerikleri açısından kaynak suları içme suyu için verilen limit değerleri aşmamaktadır.

Tablo 2. Suların sulama suyu olarak kullanım parametreleri

Kaynak adı	%Na	SAR	RSC	PI	MT
Eylül-2017					
Kumalar	17.96	0.28	0.09	116.21	30.09
Karlıbahçe	15.02	0.25	-0.08	102.93	28.12
Kavaklı	29.06	0.89	-1.76	50.25	23.79
Torun	18.71	0.36	0.22	111.98	21.16
Sıtma	21.23	0.44	0.14	100.57	22.75
Deveyatağı	15.89	0.24	0.13	130.98	30.54
Güldede	3.46	0.11	-0.29	46.34	14.29
Dedecik	28.28	0.84	-1.6	52.76	15.29
Bademli	6.01	0.18	-0.3	54.39	4.84
Zafer	1.93	0.06	0.22	47.82	8.22
Nisan-2018					
Kumalar	17.37	0.28	-0.04	104.9	32.81
Karlıbahçe	15.13	0.26	-0.18	95.22	31.81
Kavaklı	28.42	0.89	-1.84	50.12	29.58
Torun	16.45	0.33	0.18	103.53	20.16
Sıtma	19.64	0.41	0.14	97.12	24.74
Deveyatağı	13.1	0.17	0.01	133.58	27.38
Güldede	3.66	0.12	-0.28	46.56	17.13
Dedecik	26.91	0.82	-1.77	49.84	17.09
Bademli	7.74	0.23	-0.06	58.55	9.23
Zafer	2.42	0.08	-0.37	45.11	8.83

**Tablo 3.** Kaynak sularının ağır metal ve azot türevleri analiz sonuçları

Kaynak Adı	Al µg/l	As µg/l	B µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Fe µg/l	Mn µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Zn µg/l	NO <sub>2</sub> mg/l	NO <sub>3</sub> mg/l	NH <sub>4</sub> mg/l
<b>Eylül-2017</b>													
Kumalar	9	7.1	9	2.3	0.3	<10	0.56	<0.2	<0.2	1.8	< 0.01	3.56	<0,01
Karlıbahçe	17	<b>17.9</b>	32	2.4	0.5	<10	1.04	0.2	<0.2	1.2	< 0.01	5.77	<0,01
Kavaklı	104	<b>22.9</b>	27	0.9	1.8	<10	9.81	3.7	<0.2	6.5	< 0.01	1.04	<0,01
Torun	10	<b>10.2</b>	13	1.3	0.4	<10	0.68	<0.2	<0.2	1.4	< 0.01	1.64	<0,01
Sıtma	6	<b>11.8</b>	20	1	0.4	<10	0.63	<0.2	<0.2	1	< 0.01	3.12	<0,01
Deveyatağı	12	6.7	<5	1.5	0.2	<10	0.53	<0.2	<0.2	1	< 0.01	1.99	<0,01
Güldede	3	9	<5	1.2	0.7	<10	0.57	<0.2	<0.2	1.6	< 0.01	1.94	<0,01
Dedecik	68	<b>18.6</b>	38	0.6	0.8	<b>3343</b>	<b>317.08</b>	<b>27.6</b>	<0.2	36.1	< 0.01	0.01	<0,01
Bademli	6	9.1	9	1.9	0.6	<10	0.56	<0.2	<0.2	2.6	< 0.01	18.7	<0,01
Zafer	5	8.5	6	1	0.8	<10	0.67	<0.2	<0.2	1.3	< 0.01	0	<0,01
<b>Nisan-2018</b>													
Kumalar	11	8.3	9	2.5	0.4	<10	0.67	<0.2	<0.2	54.7	< 0.01	4.12	<0,01
Karlıbahçe	13	<b>14.1</b>	25	2.2	0.4	<10	0.54	<0.2	<0.2	40.4	< 0.01	6.02	<0,01
Kavaklı	97	<b>20.7</b>	22	0.9	1.7	<10	12.23	3.0	<0.2	42	< 0.01	1.21	<0,01
Torun	41	9.7	12	1.2	0.4	<10	0.98	<0.2	<0.2	30.1	< 0.01	2.84	<0,01
Sıtma	3	<b>11.7</b>	16	1.1	0.3	<10	0.4	<0.2	<0.2	43.6	< 0.01	3.45	<0,01
Deveyatağı	15	6.1	<5	1.1	0.2	<10	0.44	<0.2	<0.2	12.4	< 0.01	1.96	<0,01
Güldede	<1	<b>13.7</b>	<5	1.6	0.5	<10	0.25	<0.2	<0.2	16	< 0.01	2.45	<0,01
Dedecik	67	<b>20.1</b>	37	1.1	0.9	<b>3261</b>	<b>357.24</b>	<b>25.3</b>	<0.2	50.2	< 0.01	0.05	<0,01
Bademli	<1	<b>12.1</b>	9	2.1	0.5	<10	0.45	<0.2	<0.2	6.2	< 0.01	21.84	<0,01
Zafer	14	9.2	7	1.1	0.5	<10	2.05	<0.2	<0.2	19.3	< 0.01	1.92	<0,01
<b>TSE, 2005</b>	200	10	1000	50	2000	200	50	20	10	--	0.5	50	0.5
<b>WHO 2011</b>	-	10	2400	50	2000	--	--	70	10	5000	3	50	-

Bu çalışmada, kaynak sularında Al, As, B, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn iyonlarının analizleri yaptırılmıştır. Kaynak sularının Al içerikleri <1-104 µg/l arasında değiştiği görülmektedir (Tablo 3). Yeraltısularında Al varlığı volkanik kayalar içerisindeki kaolin, feldispat ve mika mineralleri ile ilişkili olarak kaya-su etkileşiminden kaynaklanabilmektedir [14].

İnceleme alanında kaynak sularının As değerleri 6.1-22.9 µg/l arasında değişmektedir (Tablo 3). İnceleme alanında Kumalar kaynağı ve Deveyatağı kaynağı dışındaki bütün kaynak sularının As içeriklerinin sınır değerleri aştığı yada sınır değere çok yakın olduğu görülmektedir. Arseniğin yeraltısularında bulunuşu bölgesel jeolojiye, hidrojeolojik özelliklere, akiferin jeokimyasal özelliklerine, iklim değişikliklerine ve insan faaliyetlerine bağlıdır. Doğal ortamda en yaygın arsenik kaynakları, volkanik kayalar (özellikle bazalt ve volkanik külün ayrışma ürünleri), denizel tortul kayalar, hidrotermal maden yatakları (ve jeotermal sular) ve fosil yakıtlardan gelmektedir.

İnceleme alanında kaynak çıkışlarının konumları ve beslenme-boşalım özellikleri dikkate alındığında As kirliliği oluşturabilecek herhangi bir antropojenik etkinin olmadığı görülmektedir. Sularda As konsantrasyonunun artışı Göçen, Belceğez, Kocadere, Kumalar formasyonları ile Volkanit üyesi (bazalt, andezit, trakitten oluşan) birimlerindeki volkanik kökenli kayalar ile ilişkili olarak jeojenik kökenlidir.

Kaynak sularının, B <5-38 µg/l arasında, Cr 0.6-2.5 µg/l, Cu 0,6-2,5 µg/l, Zn içerikleri 1.2-54.7 µg/l arasında değişmekte ve Pb içerikleri 0.2 µg/l değerinin altında olduğu görülmektedir. Kaynak sularının Fe içerikleri <10-3343 µg/l arasında, Mn içerikleri 0.25-357.24 µg/l arasında ve Ni içerikleri <0.2-27.6 µg/l arasında değişmektedir.

Fe, Mn ve Ni elementlerindeki en yüksek değerler Kayabelen'de bulunan Dedecik kaynağında tespit edilmiş ve içme suyu sınır değerlerini aşmaktadır. Arazi çalışmaları sırasında Dedecik kaynağı civarında Fe, Mn ve Ni artışına sebep olabilecek herhangi bir antropojen etken gözlenmemiştir. Bu kaynağın pH değerinin nispeten düşük olması, sülfat içeriğinin yüksek olması ve Fe, Mn ve Ni elementlerindeki artışlar burada asit kaya drenajının etkili olabileceğini göstermektedir. Asit kaya drenajı; başta pirit olmak üzere, sfalerit, galen, kalkopirit gibi sülfütlü minerallerin hava ve su ile teması geçerek oksidasyona uğraması ve sülfid mineralleri ile beslenen bazı bakteri türlerinin bu oksidasyon hızlarını arttırması ile oluşan doğal bir olaydır. Doğal ortamlarında yada insan faaliyetleri sonucunda bu kayaların hava ve su teması ile yükselen asitlik değerleri nedeniyle asit kaya drenajı, artan çözünabilir metallerin ortama katılması sonucunda da yeraltısuyunun metal içerikleri artabilir [15]. Dedecik kaynağındaki Fe, Mn ve Ni artışları ile bu bölgedeki kaynak sularının büyük bir çoğunluğunda gözlenen As artışlarının asit-kaya drenajı ile ilişkili

olarak kaya-su etkileşiminden kaynaklandığı öngörülmektedir.

### 3.5. Su kaynaklarının debi değişiklikleri

Bu çalışmada inceleme alanı içerisinde farklı yerleşim yerlerinde bulunan 8 adet kaynak irdelenmiştir. Su kaynaklarının kullanımını sınırlayan önemli parametrelerden bir kaynak sularının miktarıdır.

Su kaynaklarının miktarını tespit etmek için Eylül-2017 ve Eylül-2018 arasında aylık periyodik debi ölçümleri yapılmıştır (Tablo 4). İnceleme alanında su kaynaklarının debi değerleri Kumalar kaynağında 0.07-0.12 l/s, Karlıbahçe kaynağında 0.00-0.24 l/s, Kavaklı kaynağında 0.01-0.04 l/s, Torun kaynağında 1.30-3.0 l/s, Sıtma kaynağında 0.42-0.55 l/s, Güldede kaynağında 0.12-0.47 l/s, Dedecik kaynağında 0.02-0.04 l/s ve Bademli kaynağında 0.05-0.18 l/s arasında değişmektedir [16].

Kaynaklardaki debi değişimi iklimsel koşullara bağlı olarak yağışlı dönemde Aralık-Mayıs ayları arasında artış göstermektedir. Kaynakların tamamında mevsime bağlı dalgalanmalar görülmesine rağmen su yılının başlangıcı olarak kabul edilen Eylül ayında 2017 ve 2018 yıllarında aynı debi değerleri ölçülmüştür. Bu durum beslenme koşullarının değişmediğini göstermektedir.

Kavaklı ve Dedecik kaynakları kömür içeren kırıntılılar ve kireçtaşıdan oluşan Kumalar formasyonu ve volkanit üyesini oluşturan dasit, riyolit, andezit gibi yüksek alkali içeren kayalar ile ilişkili olarak boşalmaktadır. Kavaklı kaynağının ortalama debisi 0.02 l/s, Dedecik kaynağının ortalama debisi ise 0.03 l/s'dir. Kumalar, Karlıbahçe, TZM-1983 ve Oğuzhan Salih kaynakları, Kumalar formasyonuna ait, volkanik kökenli kayalar ile kırıntılı kireçtaşlarından boşalmaktadır [4, 16]. Kumalar ve Oğuzhan Salih kaynaklarının ortalama debileri 0.09 l/s'dir. TZM-1983 kaynağının ortalama debisi 0.18, Karlıbahçe kaynağının ise 0.16 l/s olarak tespit edilmiştir.

Torun kaynağının ortalama debisi 1.81 l/s, Sıtma kaynağının ortalama debisi 0.48 l/s ve Yıprak

kaynağının ortalama debisi ise 0.01 l/s olarak tespit edilmiştir. Bu kaynaklar Kumalar formasyonuna ait volkanik kökenli kayalar ile kırıntılı kireçtaşları ve kireçtaşlarından oluşan Bakırdağ formasyonundan boşalmaktadır. Güldede kaynağı kumtaşı, kiltası, silttaşı, kireçtaşı aralanmasından oluşan Kocadere formasyonundan boşalmaktadır. Kaynağın yıllık ortalama debisi 0.23 l/s'dir. Bademli kaynağı ise olistolitli volkanik arakatlı kumtaşı ve serpantinitten oluşan Göçen formasyonu ve alüvyon dokanağında boşalmaktadır. Kaynağın yıllık ortalama debisi 0.13 l/s olarak ölçülmüştür [4, 16].

İnceleme alanında su kaynakları için kaynak hidrografi analizi ile baz akım ve ortalama debi değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalara göre; kaynakların yıllık baz akım değerleri 311.04-4302.72 m<sup>3</sup>/yıl ve ortalama debi değerleri 0.01-1.81 l/s arasında değişmektedir [4, 16].

### 4. Tartışma ve Sonuç

Su kaynaklarının kullanım alanlarını kısıtlayan en önemli parametre suyun kimyasal yapısıdır. İnceleme alanındaki kaynak suları içme, kullanma, sulama ve hayvan yetiştiriciliğinde kullanılmaktadır. Kaynak sularının fiziksel özellikleri ve genel anyon-kasyon içerikleri içme suyu standartlarına uygundur. Ayrıca, tarımsal faaliyetlerle ilişkili olarak yeraltısularında azot türevlerinin artışı suların içilebilirlik özelliğini kısıtlamaktadır.

Kaynak sularının nitrat, nitrit ve amonyak değerleri içme suyu sınır değerlerini aşmamaktadır. Kaynak sularının ağır metal içeriklerinde içme suyu olarak kullanım açısından en önemli problem As içeriklerinin yüksek olmasıdır. İnceleme alanında Kumalar kaynağı dışındaki bütün kaynak sularının As içeriklerinin sınır değerleri aştığı görülmektedir. Bu artışın kaynak sularının boşaldığı volkanik kökenli kayalarla ilişkili olarak kaya-su etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer şekilde Kayabelen köyünde bulunan Dedecik kaynağında Fe, Mn ve Ni elementleri içmesuyu sınır değerlerinin üzerindedir.

**Tablo 4.** Kaynaklara ait aylık debi (l/s) ölçümleri (Eylül 2017-Eylül 2018)

2017	Kumalar	Karlıbahçe	Kavaklı	Torun	Sıtma	Güldede	Dedecik	Bademli
Eylül	0.08	0.2	0.01	1.3	0.55	0.16	0.03	0.06
Ekim	0.07	0.17	0.01	1.55	0.54	0.16	0.04	0.14
Kasım	0.11	0.21	0.02	1.84	0.53	0.2	0.04	0.16
Aralık	0.08	0.22	0.04	2.52	0.5	0.2	0.03	0.18
<b>2018</b>								
Ocak	0.07	0.19	0.04		0.51	0.21	0.02	0.14
Şubat	0.09	0.2	0.02	3	0.49	0.16	0.02	0.14
Mart	0.12	0.19	0.02	2.77	0.51	0.47	0.02	0.15
Nisan	0.11	0.24	0.01	2.5	0.51	0.45	0.02	0.14
Mayıs	0.09	0.22	0.01	2.22	0.48	0.29	0.02	0.06
Haziran	0.12	0.21	0.01	1.99	0.46	0.35	0.03	0.17
Temmuz	0.09	0.17	0.02	1.98	0.44	0.18	0.03	0.17
Ağustos	0.08	0.07	0.03	1.96	0.43	0.15	0.03	0.16
Eylül	0.08	0.08	0.03	1.85	0.42	0.12	0.03	0.05



Kaynak sularının sulama suyu olarak kullanıma uygunluğu farklı grafik ve bağıntılarla irdelenmiştir. Elde edilen sonuçlar kaynak sularının sulama suyu olarak kullanıma uygun olduğunu göstermektedir.

Genel olarak su yönetimi açısından değerlendirdiğimizde su kaynaklarından miktar açısından küçük ölçekte faydalanılabileceği görülmektedir. Kumalar kaynağı inceleme alanında içmesuyu olarak kullanıma en uygun kaynaktır. Kaynak suyunun boşalım noktası oldukça yüksekte ve yerleşim yerlerine uzak mesafede olmasına rağmen bölge halkı içme sularını buradan karşılamaktadır. Kaynağın içmesuyu kalitesinde olması, kaynağın debisi ve boşalım koşulları dikkate alındığında, kaynak boşalım noktasının düzenlenmesi ve akışının kontrol altına alınarak faydalanma oranının artırılması gerekmektedir.

İnceleme alanında bulunan diğer kaynak suları içmesuyu olarak kullanıma uygun değildir. Yöre halkı bazı kaynakların içme suyu olarak kullanmamakta ancak, kullanma suyu ve hayvanların sulamasında kullanmaktadır. Kaynak sularının özellikle As içeriğinin yüksek olması hayvancılıkta ve evsel kullanımda uzun vadede sağlık sorunları oluşturabilecektir. İnceleme alanında kaynak sularının kimyasal içerikleri açısından sadece sulama suyu olarak kullanıma uygun olduğu görülmektedir. Ancak, debilerinin az olması nedeniyle küçük alanlarda sulama ihtiyacı için yararlanılabilmek büyük tarla sulamalarında kullanılamayacaktır.

### Teşekkür

Yüksek lisans tezi kapsamında tamamlanan bu çalışma Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi 4888-YL1-17 No'lu proje ile desteklenmiştir. Ayrıca, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK-3001; ÇAYDAG-116Y389) proje olanaklarından da yararlanılmıştır. Yazarlar çalışmayı destekleyen her iki kuruma da teşekkür ederler.

### Kaynakça

- [1] Balcı, V., 2011a. 1:100000 ölçekli jeoloji haritaları Afyon-L25 paftası. MTA Genel Müdürlüğü, Jeoloji Etütleri Daire Başkanlığı, Rapor No: 161, Ankara.
- [2] Balcı, V., 2011b. 1:100000 ölçekli jeoloji haritaları Afyon-L24 paftası. MTA Genel Müdürlüğü, Jeoloji Etütleri Daire Başkanlığı, Rapor No: 162, Ankara.
- [3] Öztürk, E.M., Öztürk, Z., 1989. Balçıkhisar-Karaadilli (Afyon)-Dereköy (Isparta) Delayının Jeolojisi. MTA Genel Müdürlüğü, Derleme Rapor No.8946.
- [4] Bal, Y., 2019. Şuhut (Afyonkarahisar) batısı su kaynaklarının hidrojeoloji ve hidrojeokimyasal incelemesi. SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 91s, Isparta
- [5] Piper, A. M.,1944. A Graphic Procedure in the Geochemical Interpretation of Water Analyses. Trans. Amer. Geophys. Union, vol. 25, p. 914-923
- [6] TSE-266, 2005. İnsani Tüketim Amaçlı Sular. Türk İçme Suyu Standartları TS 266 sayılı standart -Türk Standartları Enstitüsü -Ankara.
- [7] WHO, 2011. Guidelines for Drinking-Water Quality, 4<sup>th</sup> Edt., World Health Organization, WHO Library Cataloguing-In-Publication Data, ISBN 978 92 4 154815 1
- [8] Wilcox, L.V. 1955. Classification and Use of Irrigation Waters, USDA Circular No. 969, P 19
- [9] Eaton, F.M., 1950. Significance of Carbonate in Irrigation Water. Soil Sci, 69(2), 123-133
- [10] Richards, L.A., 1954. Diagnosis and Improvement of Saline Alkaline Soils, US Department of Agriculture, HandBook 60 (160)
- [11] Doneen, L.D., 1964. Water Quality for Agriculture. Department of Irrigation. University of California, Davis, 48.
- [12] WHO, 1989. Health Guidelines for the Use of Wastewater in Agriculture and Aquaculture. In: Report of a WHO Scientific Group: Technical Report Series 778, WHO, Geneva, p 74
- [13] Szabolcs, I., Darab, C., 1964. The Influence of Irrigation Water of High Sodium Carbonate Content on Soils. In I. Szabolcs (Ed.), Proc 8th International Congress Soil Science Sodics Soils, Res Inst Soil Sci Agric Chem Hungarian Acad Sci, ISSS Trans II, 1964, 802-812.
- [14] Eriksson, E., 1981. Aluminium in Groundwater Possible Solution Equilibria, Nordic Hydrology, 12, 43-50.
- [15] Güneş, C., Tokgöz Güneş, S., 2011. Asit Drenajının Jeokimyasal Modellenmesi. 4. Madencilik ve Çevre Sempozyumu Bildiriler Kitabı. 2-3 Haziran 2011.
- [16] Aksever, F., Davraz, A., Varol, S., 2019. Sandıklı ve Şuhut (Afyonkarahisar) Havzalarında Karstik Su Kaynaklarının Sürdürülebilir Kullanımı ve Su Yönetimi. Tübitak-3001, 116Y389 nolu Proje Sonuç Raporu, 195s, Isparta

## Kütahya ve Köprüören Ovalarındaki Yüze ve Yeraltısularının Hidrojeokimyasal Özellikleri ve İz Element İçerikleri

Meral ÖZCAN<sup>1</sup>, Hüseyin KARAKUŞ<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Müh. Bölümü, 43100, Kütahya, Türkiye

(Alınış / Received: 19.04.2019, Kabul / Accepted: 30.05.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Yeraltısuyu,  
Jeokimya,  
İz element,  
Kütahya,  
Köprüören

**Özet:** Bu çalışma Kütahya ve Köprüören ovalarındaki yüze ve yeraltısularının hidrojeokimyasal özelliklerinin incelenmesi ve iz element içeriklerinin belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Her iki ovada bulunan yüze ve yeraltısularının majör iyon ve iz element analizleri yapılmıştır. Major iyon analizlerine göre bölgedeki doğal suların kimyasal fasiyesi karbonatlı kayalarca denetlenmektedir. Örneklenen sularda bazı iz element derişimlerinin içme suyu standartlarındaki sınır değerleri aştığı belirlenmiştir. Her iki ovada özellikle arsenik (As) derişimleri on farklı noktada içme suları için 10 ppb olarak önerilen sınır değeri aşmaktadır. Köprüören ovasında Enne Barajı'na drene olan Köprüören Deresi'nde kurşun (Pb) ve antimon (Sb) derişimleri eşik değerlerin üzerindedir. Arsenik ve antimon dışında demir (Fe), çinko (Zn) ve mangan (Mn) derişimlerinin yerel sanayi kuruluşlarının bulunduğu kesimlerde veya maden işletmeleri civarında yüksek derişimlere ulaştığı belirlenmiştir.

## Hydrogeochemical Features and Trace Element Contents of Surface and Groundwaters in Kütahya and Köprüören Plains

### Keywords

Groundwater,  
Geochemistry,  
Trace element,  
Kütahya,  
Köprüören

**Abstract:** The aim of this study is to investigate the geochemical properties of surface and groundwater in Kütahya and Köprüören plains and to determine the trace element contents. Major ion and trace element analysis of surface and groundwater in both plain were performed. According to major ion analysis, the chemical facies of natural waters in the region are controlled by carbonate rocks. It is determined that some trace element concentrations exceed the limit values in drinking water standards. Particularly, arsenic (As) concentrations in both plains exceed the recommended limit value of 10 ppb for drinking water at ten different points. The concentration of lead (Pb) and antimony (Sb) at Köprüören creek, which is drained to Enne Dam in Köprüören plain, is above the threshold values. In addition to arsenic and antimony, the concentrations of iron (Fe), zinc (Zn) and manganese (Mn) were found to be high in the regions where the local industrial establishments were located or in the vicinity of the mine enterprises.

### 1. Giriş

Günümüzde modern yaşamın gereği olarak endüstrileşme, şehirleşme ve artan nüfusa paralel olarak çevre kirliliği artmakta, özellikle yağışlı dönemlerde antropojenik kaynaklı kirletici unsurlar toprağa ve doğal sulara karışmaktadır. Bu kirletici unsurların başında ağır metaller/iz elementler yer alır. Bu elementlerin bazıları kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), çinko (Zn), antimon (Sb), nikel (Ni), krom (Cr), arsenik (As), cıva (Hg) ve selenyum (Se) dir. Bu elementler için ulusal (TS266) ve uluslararası [1]

içme suyu standartlarında verilen sınır değerler 5-50 µg/L arasında değişmektedir.

Kütahya ilinde kirliliğe neden olabilecek faktörler çeşitli sanayi kuruluşlarının yakıt tüketiminden kaynaklanan gazlar ve fosseptik atıklar, tarımsal faaliyetlerde kullanılan suni ilaç ve gübreler, yerleşim yerlerinin kanalizasyon atıkları, eski gömülü çöp yığınları, ısınma amaçlı kullanılan soba ve doğalgaz bacalarından çıkan CO, CO<sub>2</sub> ve SO<sub>2</sub> gazları gibi hem havayı hem de doğal suları kirletebilecek unsurlardır. Yörede bulunan gümüş, termik santral, azot sanayi ve yersel önemli sanayi kuruluşları gibi fabrika baca gazı

\*İlgili yazar: huseyin.karakus@dpu.edu.tr

ve fosseptik atıklarının da kirletici özellikleri göz ardı edilemeyecek kadar önemlidir. Bu konuda yapılan çalışmalarda [2, 3] Köprüören Havzası'nın güneyinde gümüş içeren metalik maden yataklarının işletilmesi, kuzeyinde de linyit yatakları ile ilişkili arsenikçe zengin minerallerin çözünmesi sonucunda bölgedeki yüzey ve yeraltısularında As kirliliğinin varlığı saptanmıştır. Benzer bir çalışmada [4] Köprüören Ovasında gümüş madenciliğinin yapıldığı sahaya yakın alanlardaki yeraltısularında As ile birlikte Sb derişimlerinin içme suyu standartlarındaki eşik değerlerin aşıldığı belirlenmiştir.

Günümüzde Kütahya ve Köprüören ovalarında yeraltısuyu kullanımı tarımsal sulama ile sınırlıdır. İçme-kullanma suyu ihtiyacı Kütahya il merkezine yaklaşık 18 km mesafede bulunan Gelinkaya ve Porsuk kaynak suyu sistemi ile karşılanmaktadır [5]. Ancak, artan nüfus ve sanayileşmeye paralel olarak kullanılabilir nitelikteki su ihtiyacının artması kaçınılmazdır. Bununla birlikte Meteoroloji Genel Müdürlüğü tarafından hazırlanan RCP4.5 iklim değişim senaryosuna göre birinci dönemde (2016-2040) özellikle ilkbahar yağışlarında yurdun büyük bir bölümünde %20'lere varan düşüşler meydana geleceği öngörülmektedir [6]. Aynı senaryoya göre 2041-2070 yılları arasında kapsayan ikinci dönemde ise Kütahya ilini içini alan bölgede mevsimlere bağlı olarak yağışlarda %5-%20 arasında düşüşler beklenmektedir.

Yukarıda verilen bilgiler ışığında Kütahya ve Köprüören ovalarındaki yeraltısularının yakın gelecekte olmasa bile orta vadede bölgedeki yerleşimlerin içme ve kullanma suyu ihtiyacını karşılanması amacıyla kullanılması olasılığı artmaktadır. Bu bağlamda Kütahya ve Köprüören ovalarındaki yüzey ve yeraltısularının mevcut niteliğinin tarımsal sulama ve içme suyu olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi ivedilik arz etmektedir.

Sunulan bu çalışmada, Kütahya ve Köprüören ovalarındaki yüzey ve yeraltısularının hidrojeokimyasal özellikleri incelenmiş, iz element içerikleri ve olası iz element kirlilik durumları araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan veriler benzer amaç ve kapsamda hazırlanmış olan yüksek lisans tezinden [7] derlenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Arazi çalışmaları

Öncelikle arazi çalışmaları ile her iki ovada bulunan su noktaları (çoğunlukla sığ keson kuyular ve dereler) tespit edilmiştir. GPS yardımıyla koordinatları alınmış örnekleme uygun noktalar Coğrafi Bilgi Sistemi (CBS) tabanlı ArcGIS yazılımına aktararak her iki ovayı temsil edecek konumsal dağılıma sahip noktalar seçilmiştir. Ölçüm ve

örnekleme çalışmaları bölgenin yağışlı dönemi olarak kabul edilen Nisan 2017 ayında yapılmış olup, genelde Kuvaterner ve Pliyo-Kuvaterner çökellerde açılmış kuyular ve derelerden olmak üzere toplamda 43 adet su örneği alınmıştır.

Örnekleme sırasında kuyularda seviye ölçümleri Heron Instruments Conductivity Plus model seviye ölçer ile yapılmıştır. Örneklere ait sıcaklık, pH, elektriksel iletkenlik (EC) ölçümleri için YSI 556 MPS model multiparametre cihazı kullanılmıştır. Ölçümler öncesinde cihazlar standart çözeltilerle (pH için pH= 4.01 ve pH= 7.01; EC için EC= 1413  $\mu$ S/cm) kalibre edilmiştir.

Alkalinite tayini arazi koşullarında titrasyon ile yapılmıştır. 250 ml'lik polietilen şişeler ile alınan örnekler analizlerin yapılacağı laboratuvara ulaştırılmaya kadar +4 °C'de koruma altına alınmıştır.

### 2.2. Kimyasal analizler

Major iyon ve iz element analizleri Hacettepe Üniversitesi, Jeoloji Müh. Bölümü Su Kimyası laboratuvarında yapılmıştır.

- $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{-2}$ , vb. major iyon ile  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $PO_4^{-3}$ ,  $NO_3^-$  ve  $NO_2^-$  analizleri iyon kromatografi yöntemi (Dionex model) ile,
- $CO_3-HCO_3$  analizleri ise hata sınırı  $\pm 3$  mg/l olan titrimetrik yöntem ile,
- İz element analizleri ICP-MS yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

İyon dengesine dayalı elektronötrallite hesaplamasına göre analiz hataları % 0.04 - % 4.5 arasında değişmekte olup, jeokimyasal değerlendirmeler için analiz sonuçları güvenilir olarak kabul edilmiştir.

### 2.3. Sonuçların değerlendirilmesi

Arazi ölçüm verileri haritalara aktarılmış, elde edilen fiziksel ve kimyasal veriler ArcGIS yazılımının "Topo to Raster" eklentisi yardımı ile 50 m x 50 m çözünürlükte raster formatına dönüştürülerek alansal dağılım haritaları yapılmıştır. Kimyasal analiz sonuçlarından litoloji ve hidrojeolojik yapı arasındaki ilişkinin açıklanması için hidrojeokimyasal çalışmalarda yaygın olarak yararlanılan Piper diyagramı kullanılmıştır. Örneklenen suların tarımsal sulamaya uygunlukları Wilcox ve ABD tuzluluk Lab. diyagramları ile değerlendirilmiştir. İz element analiz sonuçları TS266-İnsani Tüketim Amaçlı Sular Yönetmeliği ve Dünya Sağlık Organizasyonu (WHO) "İçme Suyu Kalitesi için Kılavuz Değerleri" çerçevesinde değerlendirilerek elde edilen bulgular öneriler eşliğinde sunulmuştur.

### 3. Bulgular

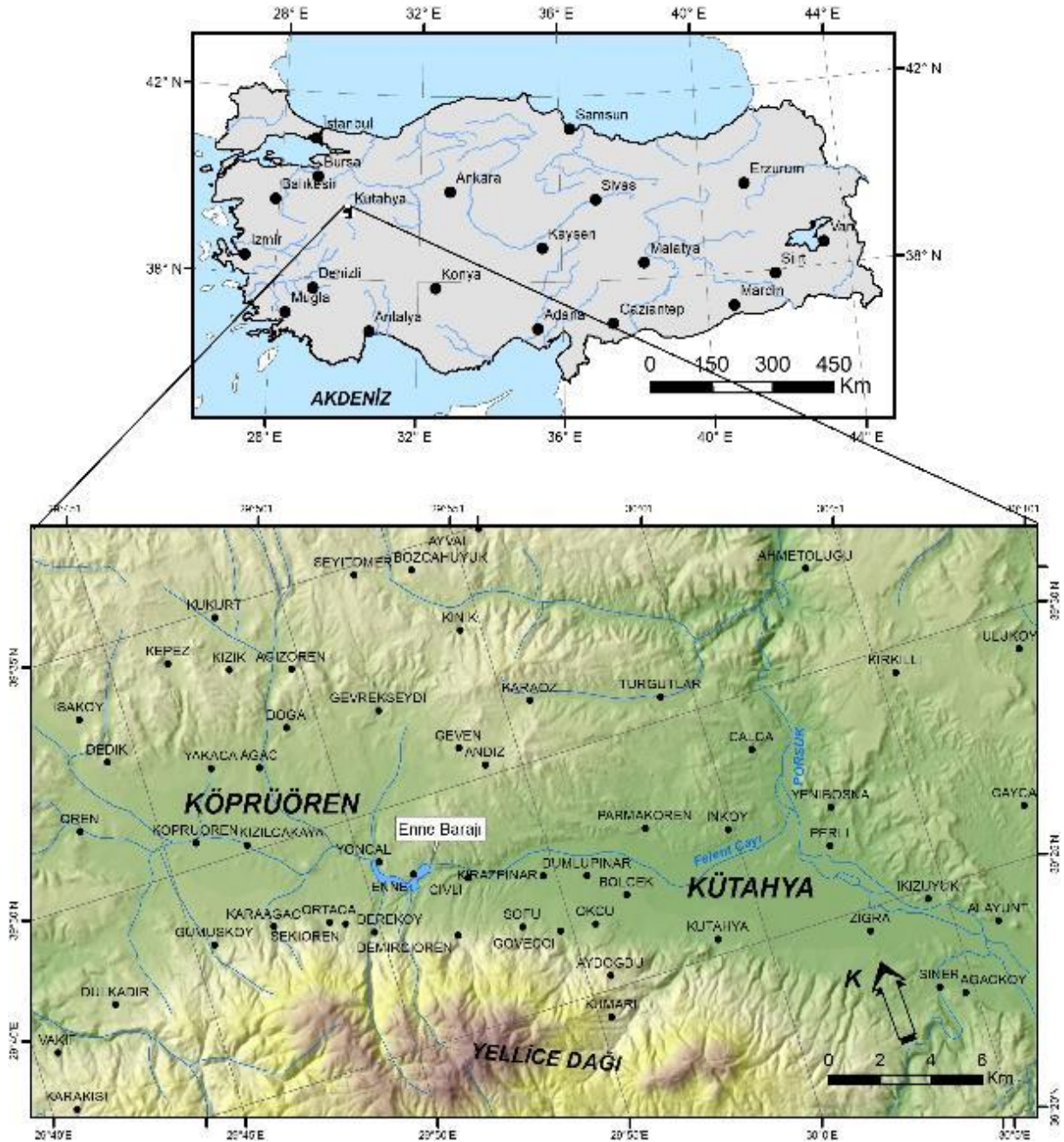
#### 3.1. İnceleme alanının tanıtılması

Kütahya ve Köprüören ovaları Ege Bölgesinin İç Batı Anadolu bölümünde, Kütahya merkez ilçe ili sınırları içinde bulunur (Şekil 1). Kuzeybatı-güneydoğu uzanımlı bu ovalar güneyde Yellice dağı, kuzeyde ise Karaöz dağlarıyla sınırlandırılmıştır.

İnceleme alanında ana akarsu ağı Porsuk Çayı ve onun yan kolu olan Felent Çayı oluşturur. Her iki akarsu, Kütahya ovasının kuzey sınırında birleşerek Ilıca civarında Porsuk baraj gölüne dökülür. Kütahya ve Köprüören ovaları birbirinden Felent Çayı üzerinde inşa edilmiş Enne Barajı'nın bulunduğu dar bir boğazdan ayrılır (Şekil 1).

Köprüören Ovası 1020 m -1050 m kotları arasında yer alırken, Kütahya Ovası 920 m -970 m kotları arasında yer almaktadır. Her iki ovada da arazi eğimi %1'in altındadır. Düşük eğimli ovalık alanlarda tarımı yapılan başlıca ürünler buğday, arpa, nohut ve şeker pancarıdır.

Çalışma alanı iklim olarak Türkiye'nin batısında görülen Akdeniz iklimi ile İç Anadolu'nun tipik karasal iklimi arasında geçiş bölgesi olarak dikkat çeker. Yazlar sıcak ve kurak, kışlar soğuk ve yağışlı geçer. Yıllık ortalama sıcaklık ve yıllık ortalama yağış yüksekliği sırası ile 10.8 °C ve 556.8 mm dir.



Şekil 1. Kütahya ve Köprüören ovaları yer bulduru haritası



### 3.2. Jeolojik ve hidrojeolojik özellikler

Kütahya ve Köprüören ovaları, Türkiye'nin neotektonik dönemi gerilmeli tektonik rejimi etkisinde gelişmiş çöküntü yapılarındandır. Ovaların gelişimi güneylerinde yer alan yükselim alanları ile düzlükleri ayıran eğim bileşeni baskın KB-GD gidişli basamaklı bir fay dizisi tarafından denetlenmektedir. Ovaları çevreleyen yükselim alanlarında Paleozoyik ve Mesozoyik dönemlerine ait birimler yer alır. Ovalık bölüm ise Kuvaterner ve Pliyo-Kuvaterner genç çökel dolguludur. Çalışma alanı ve çevresinin jeoloji haritası MTA tarafından hazırlanmış olan 1/500000 ölçekli İzmir ve Ankara paftalarından [8, 9] derlenerek Şekil 2'de sunulmuştur.

İnceleme alanında temel kayacı Yellice Dağı ve eteklerinde yüzeylenen, baskın litolojisi mikaşist olan ve yer yer mermer mostraları içeren Sarıcasu Formasyonu oluşturur. Bu birimin üzerinde kristalize kireçtaşı ve mermerlerden oluşan Arıkaya formasyonu yer alır. Fay zonuna yakın yerlerde yoğun makaslamaya uğramış birimin kalınlığı 400 m civarında olup, Kütahya Fay Zonuna yakın yerlerde fay pudrası ismiyle nitelendirilmiştir [10].

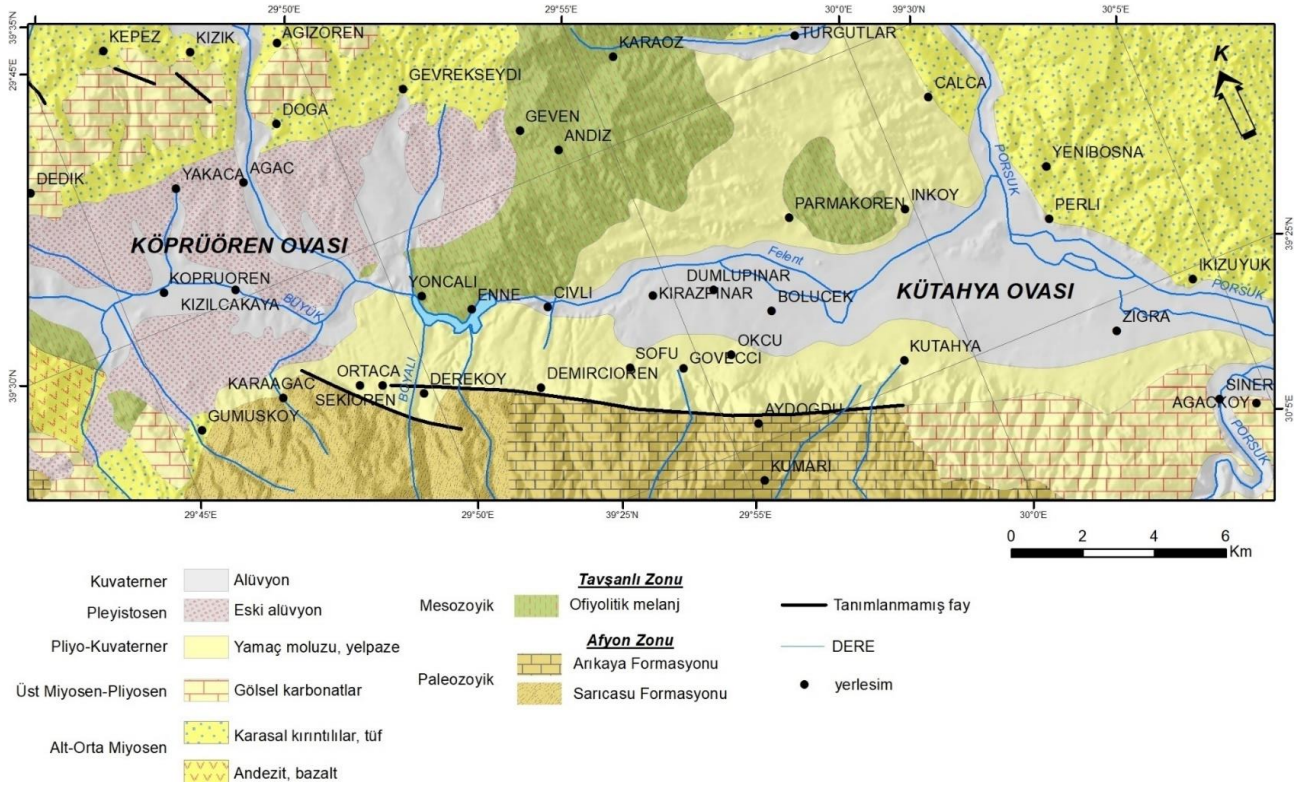
Çalışma alanı içindeki Tavşanlı Zonu kayaları farklı araştırmacılar tarafından Ovacık Melanjı Ofiyoliti adı altında incelenmiştir. Ovacık Melanjı yüksek basınç/düşük sıcaklık metamorfizması geçirmiş bazik lav, volkanik aglomera, tuf, radyolaryalı çört, şeyl, serpantin, talk, grovak ve kireçtaşı bloklarından oluşmaktadır [11].

Bölgedeki karasal çökeller kaba konglomera, kumtaşı ve üste doğru kıltaşı marnlardan oluşan Alt-Orta Miyosen yaş aralığına sahip Beke Formasyonu [12] ile başlar. Daha üstte ise Kütahya Ovası'nın KD'sunda geniş bir alanda yüzeylenen Orta Miyosen yaşlı genelde kirli beyaz, açık sarı renkli Çayca Tuf birimi [10] gelir.

Kireçtaşı ve marndan oluşan gölsel karbonatlar 150 m'yi bulan kalınlığıyla bölgede geniş alanda yüzeylenir [10]. Kütahya genelinde yapılan bölgesel jeolojik çalışmalarda bu birimler Üst Miyosen yaşlı Emet Formasyonu adıyla ayrılanmıştır [13].

Kütahya ovasının kuzey-kuzeybatısında ve Yellice Dağı eteklerinde uzun bir hat boyu gözlemlenen Pliyo-Kuvaterner birimler Kirazpınar Formasyonu olarak adlandırılmış [10] olup pekişmiş-yarı pekişmiş, sarımsı, bej ve kırmızımsı renkli çakıltaşı, kumtaşı, silttaşı ve çamurtaşından oluşur. Yellice Dağı etekleri boyunca Kütahya Fay zonunun değişik kesimlerinde oluşan alüvyal yelpazeler ise Kütahya Formasyonu olarak ayrılanmıştır [10].

Köprüören Ovası'nda çakıl, kum, silt ve kilden oluşan tutturulmamış çökeller "eski alüvyon" adı altında incelenmiştir [10, 12]. Kütahya Ovası'ndaki alüvyon ise her iki ovada drenajı sağlayan Felent Çayı ve Porsuk Çayının bıraktığı çökellerdir. Genellikle çakıl, kum, silt, kil boyutu malzemelerden oluşan kalınlığı bazı sondaj kuyularında 100 m'yi aştığı gözlenmiştir [14].



Şekil 2. Kütahya ve Köprüören ovaları çevresinin jeoloji haritası [8, 9,10]

Kütahya ve Köprüören ovalarındaki akifer sistemini alüvyon birimler oluşturur. Kütahya Ovası'ndaki serbest akifer özelliğindeki alüvyon birimlerin kapladıkları alan yaklaşık 80 km<sup>2</sup>'dir. Alüvyon kalınlığı ise çoğunlukla 10-100 m arasında değişmektedir. Alüvyon kalınlığı ova kenarlarında 10-20 m iken ova merkez bölümünde yer alan Kütahya il merkezi ile azot sanayi arasında kalan bölgede ise yer yer 100 m'ye ulaşır. Ovada açılan sondaj kuyularından yapılan pompaj deneyleri ile 3-40 l/s arası değişen debiye ulaşıldığı, özgül debilerin 1-3 l/s/m arası değiştiği, iletkenlik katsayısının ise ortalama 210 m<sup>3</sup>/gün/m olduğu tespit edilmiştir. [15]. Yeraltısuyu tablası oldukça sığ derinlikte, yüzeyden 1.5-9 m arasında değişmektedir (Şekil 3). Felent Çayı'nın akış yaptığı Bölcek mah. kuzeyi ile Parmakören köyü güneyi arasında kalan bölümde yer yer bataklık oluşumları mevcuttur.

Köprüören Ovası'nda alüvyon yaklaşık 88 km<sup>2</sup>'lik alanı kapsamaktadır. Kalınlığı ise 40 m civarındadır [14].

İnceleme alanında yeraltısuyu seviye tespiti amacıyla ovalarda yer alan sığ keson kuyular ile birlikte Paleozoyik şist ve mermerlerde açılmış olan kuyularda da seviye ölçümü yapılmıştır. Kuyular ile birlikte yükselim alanlarında yer alan kaynaklar ve ovadaki yüzey suları doğal yeraltısuyu kotu kabul edilerek yeraltısuyu eş-seviye haritası oluşturulmuştur (Şekil 3).

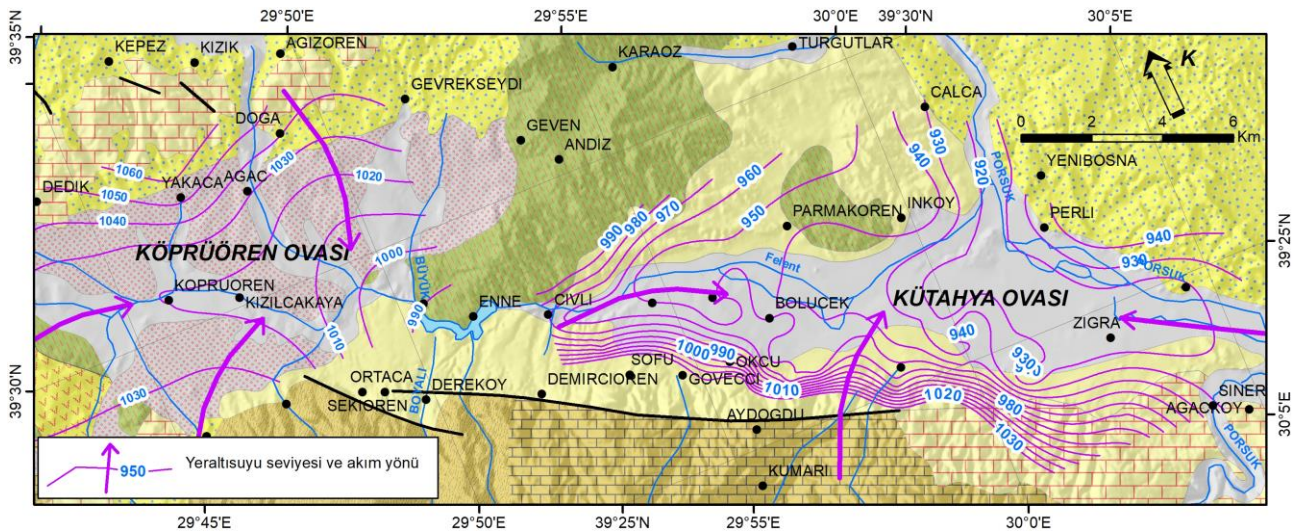
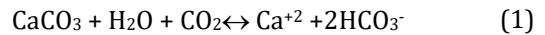
Yeraltısuyu akım yönleri yüzey sularının akımı yönü ile uyumlu olup Köprüören Ovası'nda batıdan doğuya doğrudur. Kütahya Ovası'nda güneyde topoğrafyanın yükselmesiyle yeraltısuyu seviyesi de yükselmekte ve ovaya doğru topoğrafyaya uygun olarak azalmaktadır. Bu ovadaki akım yönünü Felent ve Porsuk Çayları ile uyumlu olup güney, doğu ve batıdan gelen akımlar Porsuk Çayı akış yönünü izleyerek kuzeye doğru yönelmektedir.

### 3.3. Hidrojeokimya

Çalışma kapsamında örneklenen su noktalarının koordinat bilgileri ve fiziksel özellikleri Tablo 1'de, majör iyon analiz sonuçları Tablo 2'de sunulmuştur. İnceleme alanında ölçülen suların sıcaklıkları ise 7.2 °C ile 16 °C arasında değişmektedir (Tablo 1). Sıcaklığın nispeten yüksek olduğu noktalar şehirleşmenin olduğu alanlarda gözlenmektedir. Bu olgu "kentsel ısı adası" etkisi olarak tanımlanmakta, kentleşmeden dolayı yerel ısınmadan kaynaklanan iklimsel olmayan bozulmaların bir sonucu olarak açıklanmaktadır [16]. Yüzeysel sularında ve kırsal kesimlerde bulunan yeraltısularında ise sıcaklıklar göreceli olarak daha düşüktür.

EC değerleri 320 – 1860 µS/cm arasındadır (Tablo 1). Ölçüm sonuçlarına göre EC eş dağılım haritası oluşturularak Şekil 4' te sunulmuştur. Buna göre; her iki ovanın orta kesimlerinde ovaları sınırlayan yükseltilerden ovalara doğru gerçekleşen yeraltısuyu akım yönü boyunca su-kayaç etkileşimi sonucu iletkenlik artışı gözlenmektedir. PH değerleri ise 7.0 ile 8.5 arasında, nötre yakın hafif alkali suları ifade etmektedir.

Kütahya ve Köprüören ovalarındaki yüzey ve yeraltısuyu kimyasını denetleyen süreçler, bu amaç için yaygın olarak kullanılan Piper diyagramı ile incelenmiştir. İnceleme alanındaki su noktalarının Şekil 5'te yer alan Piper diyagramı üzerindeki konumlarına göre, sular kimyasal fasiyes olarak çoğunlukla Ca-HCO<sub>3</sub> ile Mg-HCO<sub>3</sub> tipi sular sınıfına girmektedirler. Kimyasal fasiyes türlerine göre sular Ca, Mg ve HCO<sub>3</sub> iyonlarının baskın olmasını, jeolojik yapı dikkate alındığında, bölge genelinde geniş yayılım gösteren Arıkaya Formasyonu ile Gölsel karbonatları ile ilişkilendirmek mümkündür. Karbonatlı kayaç (kireçtaşı ve dolomit) mineralleri kalsit ve dolomit çözünme tepkimeleri sonucunda, su fazına sırası ile Ca, Mg, HCO<sub>3</sub> geçer:



Şekil 3. Kütahya ve Köprüören ovalarında yeraltısuyu eş-seviye dağılımı



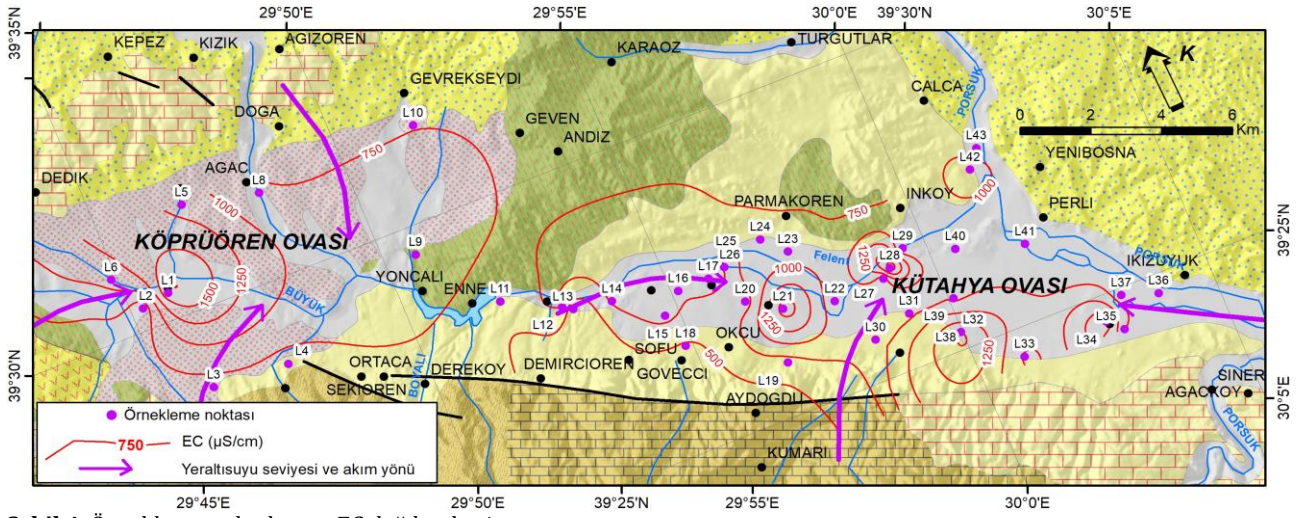
**Tablo 1.** Örnekleme noktalarının UTM (ED50) koordinatları ve fiziksel ölçüm sonuçları

Kod	Lokasyon	Tür	Doğu	Kuzey	Kot (m)	pH	EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )
L1	Köprüören	Kuyu	737631	4376805	1022	7.67	1689	9.0
L2	Köprüören dere	Dere	736802	4376630	1007	8.25	616	10.0
L3	Gümüşköy	Kuyu	737875	4373780	1041	8.25	662	9.1
L4	Kızılca kaya	Kuyu	740089	4373682	1034	7.79	668	10.7
L5	Yakacaköy	Kuyu	738878	4379080	1019	7.95	1141	11.8
L6	Örenköy	Dere	736249	4377723	1017	8.38	1096	9.8
L7	Örenköy	Kuyu	733663	4378350	1031	7.53	801	11.0
L8	Ağaçköy	Kuyu	741052	4378649	1028	7.71	798	12.4
L9	Yoncalı	Kuyu	744573	4375411	1002	7.58	938	12.0
L10	Seydiköy	Kuyu	745821	4378973	1044	7.75	740	12.0
L11	Enne Barajı	Dere	746339	4373299	991	8.7	615	11.9
L12	Civli	Kuyu	747916	4372536	965	7.75	738	11.4
L13	Civli	Kuyu	748195	4372363	956	8.4	323	7.9
L14	Civli dere	Dere	749300	4372206	946	7.99	783	9.5
L15	Kirazpınar	Kuyu	750552	4371281	964	7.46	802	10.6
L16	Kirazpınar	Kuyu	751158	4371832	946	7.55	778	8.8
L17	Dumlupınar	Kuyu	752078	4371866	943	7.78	829	12.0
L18	M. Ali Ceylan	Kuyu	750797	4370258	973	7.92	475	12.7
L19	Evliya Çelebi	Kuyu	753326	4368794	956	7.89	662	10.0
L20	Y. Selim Külliye	Kuyu	752820	4370878	948	7.78	668	13.5
L21	M. Ali Yurttaş	Kuyu	753751	4370311	942	7.42	1567	12.7
L22	Parmakören	Dere	755195	4370012	928	7.83	857	11.4
L23	Parmakören	Kuyu	754457	4371832	932	7.52	837	12.6
L24	Parmakören	Kuyu	753850	4372435	935	7.47	793	12.5
L25	Parmakören	Kuyu	752802	4372374	940	7.56	738	12.2
L26	Parmakören	Dere	752616	4372033	939	7.81	744	9.6
L27	TOKİ dere	Dere	756713	4370142	930	8.17	877	10.1
L28	İnköy mera	Kuyu	756991	4370374	929	7.7	1853	11.0
L29	İnköy mera	Kuyu	757529	4370786	926	7.85	742	12.7
L30	Sanayi	Kuyu	755883	4368555	937	7.44	832	13.6
L31	Şeker Fab. Yanı	Kuyu	757044	4368941	940	7.63	814	13.8
L32	İstasyon	Kuyu	758218	4367922	923	7.55	1486	7.2
L33	H. Güral Anaokulu	Kuyu	243047	4366536	916	7.71	736	16.0
L34	Zığra	Kuyu	245567	4366518	903	7.27	1362	11.8
L35	Zığra2	Kuyu	245957	4366107	912	7.38	778	11.8
L36	İkizhüyük	Kuyu	247264	4366669	909	8.01	656	12.5
L37	İkizhüyük	Kuyu	246270	4368218	917	8.32	617	14.6
L38	Vefa	Kuyu	241967	4368218	962	7.89	1175	12.5
L39	Polisevi	Kuyu	241913	4368907	925	7.56	709	13.6
L40	Perli dere	Dere	242551	4370205	923	7.93	847	12.2
L41	Perli	Kuyu	244403	4369525	918	8.03	567	12.4
L42	Yenibosna	Kuyu	243880	4372144	925	7.52	1098	13.5
L43	Porsuk	Dere	244301	4372641	943	7.89	884	14.2

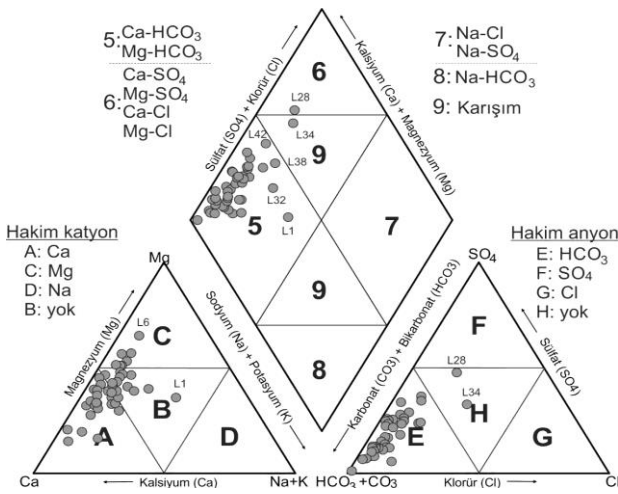
Not: L1 ve L32 arasındaki örnekler 35. Zon, diğer örnekler 36.Zon içinde yer almaktadır

**Tablo 2.** Örneklenen su noktalarının majör iyon analiz sonuçları (ppm) ve hesaplanan pCO<sub>2</sub> değerleri

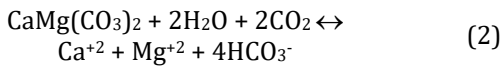
Kod	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>	Analiz hatası (%)	pCO <sub>2</sub> (atm)
L1	55.0	181	81.2	103.8	51.9	215.1	586.3	128.6	3.46	-2.1
L2	13.9	2.2	50.3	67.1	10.7	24.1	402.7	7.13	3.99	-2.8
L3	16.3	1.1	19.0	116.0	10.0	81.5	343.5	5.12	2.39	-2.8
L4	4.2	1.8	19.0	117.3	9.1	44.7	373.1	10.56	1.11	-2.3
L5	20.5	24.3	78.2	125.4	49.5	109.3	533.0	51.77	3.53	-2.3
L6	22.6	6.8	110.6	75.2	11.2	152.7	579.6	7.24	3.24	-2.8
L7	10.7	19.2	64.6	76.1	12.1	52.2	467.9	13.30	3.84	-2.0
L8	11.7	3.4	68.9	76.6	13.5	156.7	367.2	25.55	0.06	-2.3
L9	20.7	2.0	45.4	143.2	13.7	133.8	503.4	0.65	1.67	-2.0
L10	12.5	2.1	58.1	79.7	8.4	27.5	481.9	6.80	2.92	-2.2
L11	13.7	3.5	49.2	64.8	10.1	115.5	307.4	0.14	1.45	-3.4
L12	9.1	0.9	34.6	115.3	12.4	41.7	438.3	1.73	3.38	-2.2
L13	7.7	0.4	25.8	25.7	18.6	9.5	177.7	0.01	1.73	-3.3
L14	10.5	1.9	45.1	106.7	13.2	106.3	414.6	0.29	0.81	-2.5
L15	8.5	0.2	46.9	111.3	15.1	33.7	444.2	36.26	4.20	-1.9
L16	10.0	0.8	43.1	90.8	16.6	30.7	402.7	32.54	1.77	-2.1
L17	16.5	7.2	49.4	93.3	25.2	45.0	420.5	41.14	2.27	-2.3
L18	3.4	0.9	31.6	60.6	2.8	2.6	325.7	5.72	2.06	-2.5
L19	8.4	1.6	49.4	87.2	8.2	103.2	385.0	0.13	0.97	-2.4
L20	10.6	1.7	35.1	89.8	13.1	27.8	385.0	15.43	2.42	-2.3
L21	61.0	19.8	98.6	173.8	100.1	202.1	639.6	95.15	2.30	-1.7
L22	22.7	3.0	53.7	104.9	28.7	116.9	425.4	7.94	1.60	-2.3
L23	24.2	0.9	49.9	110.3	17.8	122.9	426.4	4.86	2.58	-2.0
L24	25.7	1.5	47.5	105.5	22.6	97.0	408.6	23.56	2.89	-2.0
L25	16.3	0.9	37.6	110.4	17.7	62.1	414.6	3.74	3.79	-2.0
L26	19.1	2.4	43.7	97.5	18.1	107.2	366.4	1.69	3.00	-2.4
L27	23.7	3.4	56.4	99.9	30.3	112.5	425.6	6.45	2.09	-2.7
L28	77.7	6.2	137.7	194.1	169.0	606.5	544.9	2.71	-3.58	-2.1
L29	19.7	2.3	53.6	79.6	19.3	49.0	426.4	5.42	3.64	-2.3
L30	20.5	18.7	38.3	104.8	19.6	72.7	414.6	21.96	2.27	-1.9
L31	22.5	15.7	36.4	95.5	21.7	69.1	390.9	38.06	0.48	-2.1
L32	98.1	17.6	93.1	138.1	95.7	198.4	645.5	27.57	3.78	-1.9
L33	16.4	0.5	28.9	111.8	30.0	46.7	385.0	14.84	1.82	-2.2
L34	53.2	0.9	27.6	187.8	137.8	206.3	302.0	14.50	2.25	-1.9
L35	12.7	0.4	16.7	144.8	23.1	54.7	396.8	30.73	2.05	-1.9
L36	13.0	15.7	33.7	81.4	12.1	41.9	367.2	14.06	2.13	-2.5
L37	14.7	2.7	26.7	86.8	12.0	32.7	337.6	3.79	4.40	-2.9
L38	55.5	11.1	64.9	116.3	51.9	213.3	426.4	25.43	1.94	-2.4
L39	18.1	11.6	31.3	71.9	10.8	40.2	325.7	18.57	3.31	-2.1
L40	26.2	5.1	46.0	95.7	30.9	103.6	379.0	23.22	0.79	-2.5
L41	7.0	1.5	27.2	81.2	5.4	18.9	331.7	5.02	4.44	-2.6
L42	28.5	8.7	74.6	111.5	39.7	195.9	361.3	81.73	2.99	-2.1
L43	31.6	8.4	30.9	91.6	28.1	49.8	414.6	0.35	2.36	-2.4



Şekil 4. Örneklem noktaları ve EC dağılım haritası



Şekil 5. Çalışma alanındaki su örneklerinin Piper diyagramı ile gösterimi



Su noktalarının Piper diyagramının kation üçgeninde Ca ve Mg kenarında (A ve C bölgeleri), anyon üçgeninde de HCO<sub>3</sub> baskın E bölgesinde yer almaları bu çözünme tepkimelerini destekler niteliktedir.

Kalsit ve dolomitin çözünme tepkimeleri için gerekli en önemli CO<sub>2</sub> kaynağı atmosferik ve toprak kaynaklı CO<sub>2</sub> dir. Çalışma alanında örneklenen su örneklerinin kısmi CO<sub>2</sub> basınçları (pCO<sub>2</sub>) değerleri PhreeqC yazılımı [15] ile hesaplanmış ve Tablo 2'de sunulmuştur. Buna göre en düşük pCO<sub>2</sub> değeri 10<sup>-3.4</sup> atm ile Enne Baraj gölünde atmosferik CO<sub>2</sub> (10<sup>-3.5</sup> atm) ile denge koşuluna yakın bir değerde hesaplanmıştır. Yersu örneklerinde ise en düşük pCO<sub>2</sub> değeri bekleneneği gibi örnekler arasında en düşük iyonik derişime sahip L13 örneğinde (Civli, EC: 313 µS/cm) 10<sup>-3.3</sup> atm olarak hesaplanmıştır. Diğer örneklerde ise atmosferik değerden 4 ile 58 kat arasında değişen daha yüksek pCO<sub>2</sub> değerleri hesaplanmıştır. Bu durumdan, çalışma alanındaki suların CO<sub>2</sub> kaynağının toprak zonunda üretilen CO<sub>2</sub> olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür.

Piper diyagramındaki konumlarına göre L1, L28 ve L38 nolu örneklerin karbonatların çözünmesi dışında farklı süreçlerden de etkilenmiş oldukları anlaşılmaktadır. İnceleme alanında örnekleme yapılan su noktalarından en yüksek EC değerlerine (1363-1853 µS/cm) sahip bu örnekler Na ile SO<sub>4</sub> ve Cl bakımından kısmen zenginleşmiştir. SO<sub>4</sub> ve Cl zenginleşmesine görsel çökeller içinde olması muhtemel jips, anhidrit ve halit gibi minerallerin çözünmesinin neden olması mümkündür.

Suların kimyasal özelliklerini denetleyen süreçleri incelemek için majör iyonlar, NO<sub>3</sub> ve EC arasında Pearson korelasyon analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen korelasyon matrisi ve belirlenen anlamlılık düzeyleri Tablo 3'te yer almaktadır. EC ile en yüksek korelasyon (0.92) Ca+Mg ile sağlanmaktadır. Bu yüksek katsayı suların kimyasını denetleyen en önemli sürecin karbonatların (kalsit ve dolomit) çözünmesi ile olduğu anlaşılmaktadır. HCO<sub>3</sub> için en yüksek korelasyon katsayısının Ca+Mg ile elde edilmiş olması bu süreci destekler niteliktedir. Bunun dışında EC ile Na ve Cl arasındaki yüksek korelasyon katsayıları (0.88 ve 0.85) halitin (NaCl) çözülmüş olduğuna işaret etmektedir. Na-Cl arasındaki korelasyon katsayısı 0.85 olup Ca-SO<sub>4</sub>, Na-SO<sub>4</sub>, Na-HCO<sub>3</sub> arasındaki korelasyon katsayı genelde 0.5'ten küçüktür. Bu sonuçlar, CaSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaHCO<sub>3</sub> bölgedeki sulardaki çözünürlüğünün NaCl kadar baskın olmadığını ifade etmektedir.

Tablo 3. Kimyasal parametrelerin korelasyon matrisi

	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	Na	K	Mg	Ca	Ca+Mg
Cl	1								
NO <sub>3</sub>	0.29	1							
SO <sub>4</sub>	0.82*	0.22	1						
HCO <sub>3</sub>	0.41*	0.44*	0.46*	1					
Na	0.85*	0.37**	0.76*	0.60*	1				
K	0.16	0.72*	0.22	0.39*	0.34**	1			
Mg	0.58*	0.37**	0.76*	0.75*	0.65*	0.28	1		
Ca	0.78*	0.26	0.66*	0.48*	0.63*	0.04	0.33**	1	
Ca+Mg	0.81*	0.39**	0.87*	0.77*	0.78*	0.22	0.87*	0.76*	1
EC	0.85*	0.57*	0.83*	0.74*	0.88*	0.49*	0.77*	0.74*	0.92*

\* Korelasyon 0.01 düzeyinde anlamlıdır (2-yönlü).

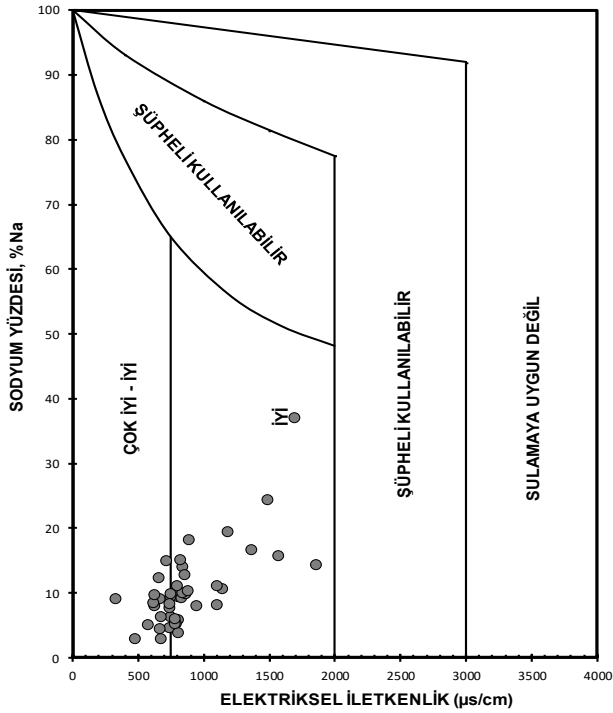
\*\* Korelasyon 0.05 düzeyinde anlamlıdır (2-yönlü).

Korelasyon matrisinin sunmuş olduğu diğer önemli bulgu K-NO<sub>3</sub> arasındaki görece yüksek (0.72) korelasyon katsayısıdır. Bölgenin tarım arazisi olması nedeniyle gübreleme işleminin yeraltısuyu kimyasına yer yer etki ettiği anlaşılmaktadır. Özellikle L1 örneğinde K iyonunun en yüksek derişime sahip katyon olması ve NO<sub>3</sub> derişiminin 128.6 ppm ile en yüksek olarak bu noktada gözlenmesi gübre kullanımının bir sonucu olarak yorumlanmıştır.

### 3.4. Suların tarımsal sulamaya uygunlukları

Kütahya ve Köprüören ovalarında tarımsal faaliyetin yoğun olması nedeniyle, yüzey ve yeraltısuları sulama için kullanılmaktadır. Her iki ovadaki suların tarımsal sulamaya uygunlukları basit ve güvenilir olmaları nedeniyle Wilcox (Şekil 6) ve ABD Tuzluluk Laboratuvarı (Şekil 7) diyagramları ile incelenmiştir. Her iki diyagramda yatay eksen EC yer alırken dikey eksende Wilcox diyagramında %Na değeri, ABD Tuzluluk Laboratuvarı Diyagramında ise Sodyum Adsorbsiyon Oranı (SAR) bulunmaktadır.

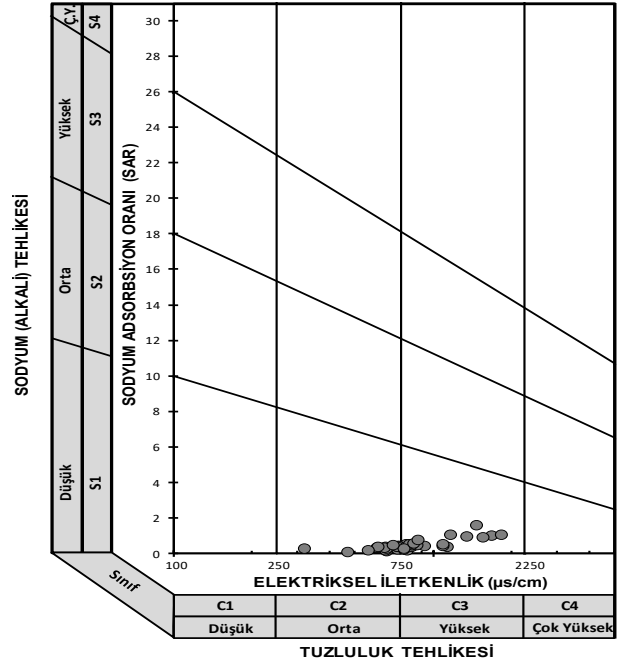
Şekil 6'da yer alan Wilcox diyagramına göre çalışma alanı içindeki sular tarımsal sulama için "Çok İyi ve İyi" sınıfında yer almaktadır.



Şekil 6. Çalışma alanındaki su örneklerinin Wilcox diyagramı ile gösterimi

Şekil 7'de yer alan ABD Tuzluluk Laboratuvarı diyagramında ise sular C<sub>2</sub>S<sub>1</sub> ile C<sub>3</sub>S<sub>1</sub> sınıflarında yer alır. C<sub>2</sub>S<sub>1</sub> sınıfı orta derecede tuzlu, az sodyumlu suları ifade edip EC değeri 750 µS/cm olan sular için tuzluğa orta derecede dayanıklı bütün bitkilerin sulamasında kullanılabilir. C<sub>3</sub>S<sub>1</sub> sınıfına düşen EC değerleri 750 µS/cm - 2250 µS/cm olan sularda ise Na tehlikesi bulunmamasına karşın tuza dayanıklı bitkiler için kullanımı uygundur. Bununla birlikte

ovalardaki yeraltısuyu tablasının yüzeye yakın olması sulama koşullarında etkin bir drenaj kontrolünün sağlanmasını gerektirmektedir.



Şekil 7. Çalışma alanındaki su örneklerinin ABD Tuzluluk Laboratuvarı diyagramı ile gösterimi

### 3.5. İz element analizleri

Çalışmanın bir diğer amacını teşkil eden yüzey ve yeraltısularının iz element içeriklerinin ve kirlilik durumlarını tespit etmek için numunelerin iz element analizleri yapılmıştır. İz elementlerin analiz sonuçlarında Be, Al, V, Mn, Fe, Ni, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Ir, Au, Tl, Pb, Th, U elementlerinin doğadaki izotoplarının en bol bulunanları dikkate alınmıştır. Çoğu elementin analiz sonuçları saptanma sınırının altındaki değerlerde olduğundan bu çalışmada önemli görülen belli başlı elementlerin sonuçları dikkate alınarak değerlendirme yapılmıştır. Buna göre analiz sonuçları Tablo 4'te verilmiştir.

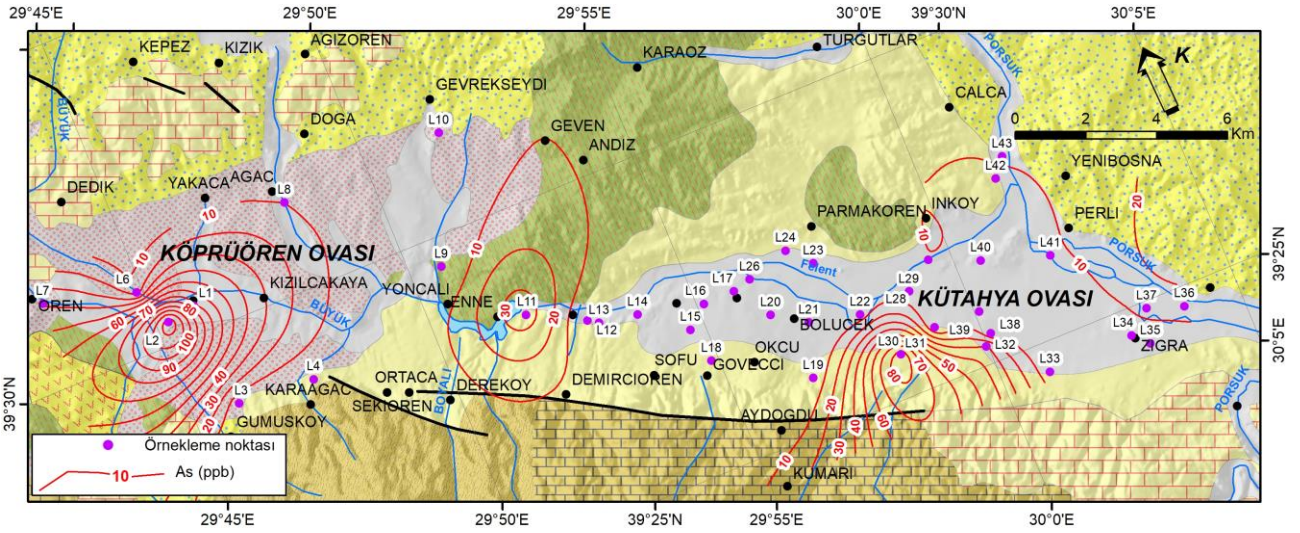
Arsenik derişimleri L3, L4, L5, L8, L9, L10, L12, L13, L14, L15, L16, L17, L18, L19, L20, L21, L22, L23, L24, L25, L26, L27, L28, L29, L31, L32, L33, L34, L35, L38, L39, L40, L41, L42 nolu noktalarda 10 ppb'den daha düşük değerlerde olup, L1, L2, L6, L7, L11, L30, L32, L36, L37, L43 nolu noktalarda ise 10 ppb üzeri değerlerdedir (Tablo 4). Bu noktaların dağılımına dikkat edilecek olursa, Kütahya ovasında yersel sanayinin bulunduğu kesimlerde ve Köprüören Ovasında konsantrasyon artışı gözlemlenmiştir. Köprüören ovasında yöredeki gümüş madenciliği ve maden sahası nedeniyle konsantrasyon artışı olduğu düşünülmektedir. Enne baraj gölünün bulunduğu havzada ise yüksek konsantrasyon artışı Yoncalı termal sahasının varlığı ile ilişkilendirilebilir (Şekil 8).

**Tablo 4.** İz element analiz sonuçları (ppb)

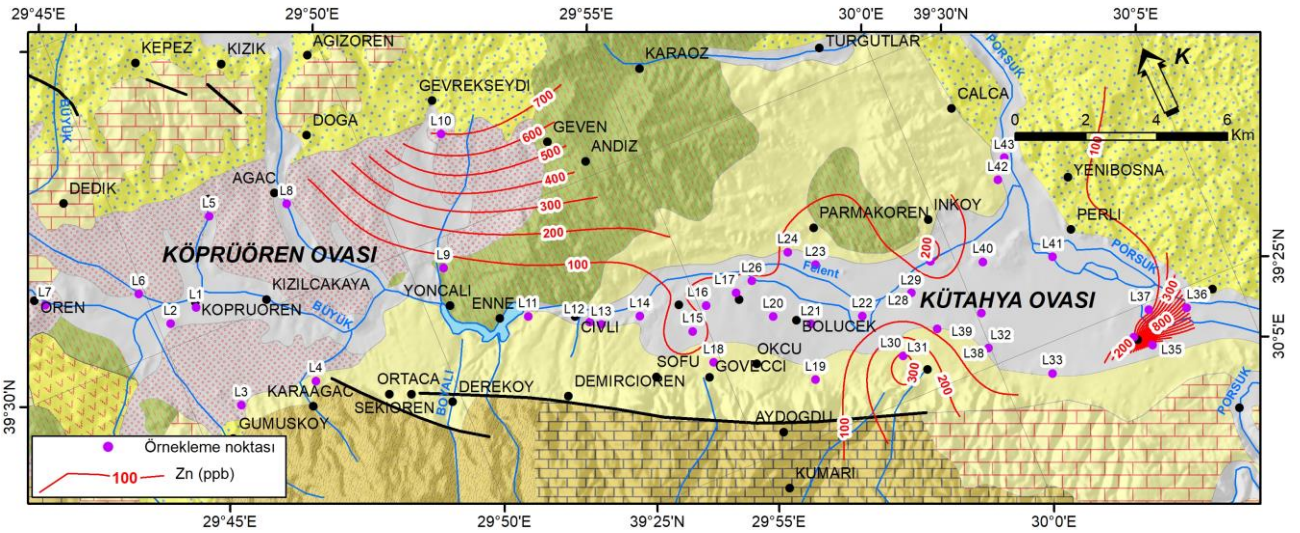
	Al	As	Cr	Cu	Fe	Pb	Mn	Ni	Zn	Cd	Se	Ba	Sb
L1	8.987	71.09	8.007	0.546	6.422	1.391	0.22	0.78	39.01	0.05	1.52	124.9	2.607
L2	115.9	125.2	8.053	*	180	11.89	16.97	2.068	18.57	0.029	0.46	264.3	147.7
L3	8.586	3.365	4.305	*	3.345	1.512	0.265	*	10.57	*	*	109.3	0.698
L4	11.1	1.299	5.754	*	6.085	1.071	*	0.116	7.482	*	*	47.94	0.543
L5	37.93	9.779	8.145	*	118.2	1.339	28.07	3.338	53.17	*	1.559	266.5	0.135
L6	17.28	14.07	9.314	*	79.03	1.313	1.597	12.58	4.556	*	0.247	141.9	0.76
L7	7.017	38.4	6.058	*	11.13	1.479	*	0.547	8.658	*	0.165	168.7	0.755
L8	7.293	9.505	5.353	*	2.975	4.768	*	*	5.51	*	0.201	134.1	0.164
L9	8.458	0.133	5.061	*	12.97	1.011	63.06	*	58.27	*	*	39.03	0.043
L10	7.997	4.461	7.423	11.62	186.2	2.526	2.69	0.54	703	*	*	383	0.08
L11	8.604	33.61	6.662	*	27.62	2.006	14.52	1.372	5.838	*	*	73.96	6.239
L12	9.601	0.071	6.61	*	57.69	1.681	0.383	*	3.783	*	*	42	0.13
L13	6.811	*	2.723	*	181.1	1.846	28.63	*	4.538	*	*	15.75	0.019
L14	12.96	2.415	3.632	*	105.9	1.368	1.054	0.343	3.51	*	0.178	76.91	0.73
L15	7.811	*	5.731	*	8.366	1.49	1.034	0.24	173.7	*	*	30.67	0.131
L16	8.832	*	8.344	7.555	15.67	1.717	1.098	4.315	56.42	*	*	32.02	0.019
L17	8.145	*	4.845	*	23.11	1.419	0.24	*	3.364	*	0.06	56.66	0.018
L18	5.908	0.259	5.033	*	3.938	1.649	*	*	4.687	*	0.044	34.29	0.074
L19	7.186	2.578	5.473	*	16.78	1.5	49.32	*	3.795	*	*	32.72	0.029
L20	6.863	3.12	4.25	*	55.36	1.429	0.085	*	3.968	*	0.148	53.68	0.108
L21	6.081	0.05	6.817	*	6.204	1.463	*	0.662	9.008	*	*	115.7	0.014
L22	9.42	4.211	5.814	*	110.8	1.509	4.156	1.597	4.555	*	0.135	67.38	0.607
L23	7.044	2.011	4.848	*	3.573	1.739	1.328	0.047	14.75	*	*	136	0.329
L24	6.725	3.182	6.28	*	40.62	1.977	0.121	1.289	42.41	*	0.634	121.7	0.4
L25	6.794	1.372	3.825	*	*	1.771	5.849	0.799	266.8	*	*	104.5	0.118
L26	8.797	3.747	0.827	*	26.53	1.663	3.928	0.898	4.083	*	0.175	67.11	0.624
L27	7.178	5.245	3.844	*	58.23	2.563	11.91	1.315	5.044	*	*	76.95	0.701
L28	5.989	2.873	3.808	*	2.315	1.649	0.899	2.575	37.35	*	0.594	73.86	0.405
L29	5.857	9.051	7.506	*	4.03	1.462	0.576	1.137	200.9	*	*	132.7	0.483
L30	5.94	84.06	2.168	*	18.63	1.263	16.77	0.399	307	*	*	37.4	5.335
L31	5.413	0.405	1.648	*	*	1.692	0.048	0.26	74.65	*	*	48.74	0.231
L32	6.239	31.6	6.05	1.131	6.503	1.763	0.316	7.722	9.091	*	1.922	47.2	8.876
L33	86.63	4.15	2.76	*	164.1	3.657	*	*	22.84	*	*	53.15	0.242
L34	53.58	1.549	*	*	256.8	3.14	5.554	*	11.66	*	0.688	93.28	0.136
L35	23.84	0.847	*	*	204.7	2.683	6.31	*	1892	*	*	288.1	0.215
L36	14.2	14.77	*	*	106.6	5.872	*	*	944	*	0.818	130.9	0.337
L37	12.21	13.64	*	*	114.3	3.031	*	*	5.7	*	*	104.9	0.502
L38	12.4	0.722	*	*	155.4	2.646	*	*	15.01	*	0.349	61.3	0.509
L39	29.89	0.506	0.391	*	111.3	2.561	0.672	*	4.151	*	*	31.53	0.218
L40	13.06	5.235	*	*	158.2	3.749	0.636	*	11.24	*	*	51.43	0.549
L41	9.382	7.449	*	*	105.7	3.137	*	*	78.15	*	*	121.9	0.373
L42	8.589	6.149	0.874	*	125.1	3.47	*	*	4.591	*	0.541	124.2	0.19
L43	20.55	12.33	*	*	131.2	4.35	14.42	*	9.173	*	*	107.3	0.495
Ulusal ve uluslararası standartlara göre sınırlar değerler													
TS266	200	10	50	2000	200	10	50	20	100	5	10	-	5
WHO	200	10	50	2000	300	10	100	20	300	3	10	700	20
EPA	200	10	100	1000	300	15	50	-	500	5	50	2000	6

\* Belirlenme limitlerinin altındadır.





Şekil 8. As eş-derişim dağılım haritası



Şekil 9. Zn eş-derişim dağılım haritası

Kurşun derişimleri L2 noktası (11.69 ppb) dışında 1-6 ppb arası değişkenlik gösterir (Tablo 4).

Çinko derişimleri Köprüören ovasındaki L10 noktasında 703 ppb, L35 noktasında ise 1892 ppb ulaşmaktadır (Tablo 4). Her iki ovada da geniş bir aralıkta dağılım sunar (Şekil 9). Sulardaki yüksek Zn derişimlerine neden olabilecek süreç olarak L10 noktası için, bu noktaya yakın yoğun opal oluşumları ile dikkat çeken hidrotermal alterasyon ürünleri ile yeraltısularının etkileşimi düşünülmektedir. Kütahya Ovasında bulunan L35 noktasındaki yüksek Zn ile ilişkilendirilebilecek doğal bir oluşum bulunmamaktadır. Bu noktanın demiryolu hattına oldukça yakın (40-45 m) mesafede bulunması Zn derişimini demiryolu ile ilişkilendirmeyi mümkün kılmaktadır. Bu nokta ve yakınındaki L34 noktasındaki demir derişimleri diğer noktalara göre oldukça yüksek olup 200 ppb'nin üzerindedir.

Ba, 30-390 ppb arası değerlerde gözlenir. Baryum konsantrasyonu en fazla Köprüören Ovasında L2, L5, L10 ve L35 noktalarında göreceli olarak yüksek konsantrasyonlarda bulunur.

### 3.6. Ulusal ve uluslararası standartlara göre suların kullanılabilirlik durumu

Doğal suların insani tüketim amaçlı olarak kullanılabilirlikleri ulusal ve uluslararası standartlarda fiziksel, kimyasal ve biyolojik ölçütler için belirtilen sınırlar dahilinde değerlendirilir. Bu çalışmada analizleri yapılan numunelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, ulusal (TS-266) ve uluslararası standartlara (WHO ve EPA) göre kullanılabilirlik durumu irdelenmiştir.

Sıcaklık tüm noktalarda 25 °C'den, elektriksel iletkenlik standartlarda [1, 17] belirtilen 2500 µS/cm limit değerin altındadır. Suların pH değeri de 9.5 lik üst sınır altında olup bu fiziksel parametrelere göre tüm sular kullanıma uygundur.

Sodyum için tüm noktalar verilen limit değerin altındadır ve bu parametreye göre sular kullanıma "uygundur".

Sülfat derişimi sadece L28 noktasında standartlarda önerilen 250 mg/L'lik sınır değerleri aşmıştır



Dolayısıyla L28 noktası insani tüketim amaçlı kullanılmamalıdır.

Antimon L2 noktasında 147.7 ppb derişimi ile ulusal (5 ppb, TS266) ve uluslararası standartlardaki sınır değerlerin (20 ppb, WHO; 6 ppb, EPA) oldukça üzerindedir. Diğer noktalar ise ulusal veya uluslararası standartlara uygundur.

Arsenik L1, L2, L6, L7, L11, L30, L32, L36, L37, L43 noktalarda 10 ppb'lik sınır değer (TS266, WHO, EPA) üzerindeki derişimlerde. Arsenik kirliliği olan bu noktalardaki suların insani tüketim amaçlı olarak kullanılması uygun değildir.

Çinko derişiminin standartların üstünde olduğu noktalar; L10, L15, L25, L29, L30, L35 ve L36'dır. Demir sadece L34 ve L35 noktasında TS-266 standardı için izin verilen maksimum 200 mg/L limit değeri aştığı görülmüştür.

Mangan sadece L9 noktasında limit değerin üzerindedir. Kurşun parametresi L2 noktası dışında diğer tüm noktalarda kullanıma "uygundur".

Kadmiyum, krom, bakır, nikel, selenyum, florür ve baryum analiz sonuçları, örneklenen tüm noktalarda standartlarda önerilen eşik değerlerinin altındadır.

### 3.7. Kirlilik indisi

Yeraltı ve yüzey sularının kirlilik (ağır metal, iyon) durumlarının incelenmesinde ölçülen parametreler ile bu parametreler için önerilen standart limitlerin karşılaştırılmasına dayalı yaklaşımlar geliştirilmiştir. Uygulama aşamasında kolay ve baskın parametrelerin belirlenmesine olanak sağlayan Kirlilik İndisi ( $C_d$ ) yaklaşımı [18] bu çalışma kapsamında örneklenen noktalara uygulanmıştır.

Bu yöntemde, Kirlilik İndisi ( $C_d$ ) analiz edilen her bir su örneği için ayrı ayrı hesaplanır. İndis değeri standartlarda izin verilen limit değeri aşan parametrelerin kirlilik faktörlerinin ( $C_{fi}$ ) toplamına karşılık gelir. Elde edilen değer içme suları için tehlikeli-zararlı olduğu düşünülen parametrelerin toplam etkisini özetlemektedir. Kirlilik İndisi ( $C_d$ ) aşağıdaki eşitlikler ile hesaplanır [18]:

$$C_d = \sum_{i=1}^n C_{fi} \quad (3)$$

$$C_{fi} = \frac{C_{Ai}}{C_{Ni}} - 1 \quad (4)$$

Burada,  $C_{fi}$ , i bileşenin kirlilik faktörü,  $C_{Ai}$ , i bileşenin analiz edilen derişimi,  $C_{Ni}$ , i bileşeni için standartlarda önerilen üst derişim limitidir. Yöntemde standartlarda izin verilen derişim değerlerinin altındaki analitik değerlere sahip elementler ve iyonik türler dikkate alınmaz. Elde

edilen  $C_d$  değerine göre yeraltısuyu kirlilik durumu aşağıdaki üç kategoride gruplandırılır:

$C_d < 1$  (düşük),  $C_d = 1-3$  (orta),  $C_d > 3$  (yüksek)

Kütahya ve Köprüören ovalarında örneklenen su noktalarında sadece As, Fe, Pb, Mn, Zn ve  $SO_4^{2-}$  parametrelerinin bazı noktalarda TS-266 standardında önerilen eşik değerleri aştığı tespit edilmiştir. Bu parametrelere göre hesaplanan  $C_{fi}$  ve  $C_d$  değerleri Tablo 5'te verilmektedir.

Uygulanan bu yöntemde göre:

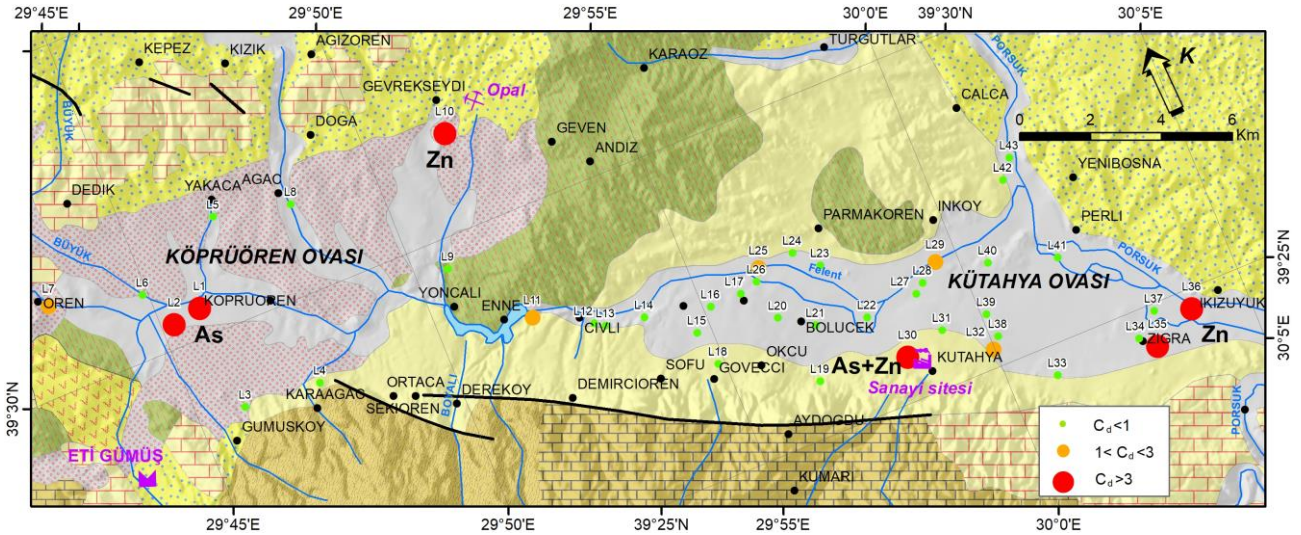
- L6, L9, L15, L34, L37 ve L43 örnekleri düşük kirlilik ( $C_d < 1$ )
- L7, L11, L25, L29 ve L32 örnekleri orta kirlilik ( $1 < C_d < 3$ )
- L1, L2, L10, L30, L35 ve L36 örnekleri yüksek kirlilik ( $C_d > 3$ )

sınıflarına girmektedir. Yüksek kirlilik sınıfına giren örneklerde ana kirlitici parametreler L1 ve L2 örneklerinde As; L10, L35 ve L36 da Zn; L30 ise As ve Zn olarak belirlenmiştir.

**Tablo 5.** Kütahya ve Köprüören ovalarındaki su noktalarında hesaplan  $C_d$  değerleri

	$C_{fi}$						$C_d$	Baskın Param.
	As	Fe	Pb	Mn	Zn	$SO_4$		
L1	<b>6.11</b>						<b>6.11</b>	<b>As</b>
L2	<b>11.52</b>		<b>0.19</b>				<b>11.71</b>	<b>As</b>
L6	0.41						0.41	As
L7	2.84						2.84	As
L9				0.26			0.26	Mn
L10					<b>6.03</b>		<b>6.03</b>	<b>Zn</b>
L11	2.36						2.36	As
L15					0.74		0.74	Zn
L25					1.67		1.67	Zn
L29					1.01	1.43	2.44	Zn
L30	<b>7.41</b>				<b>2.07</b>		<b>9.48</b>	<b>As+Zn</b>
L32	2.16						2.16	As
L34		0.28					0.28	Fe
L35		<b>0.02</b>			<b>17.92</b>		<b>17.94</b>	<b>Zn</b>
L36	<b>0.48</b>				<b>8.44</b>		<b>8.92</b>	<b>Zn</b>
L37	0.36						0.36	As
L43	0.23						0.23	As

Kirlilik İndisi ( $C_d$ ) değerlerinin alansal yayılımı Şekil 10'da gösterilmektedir. Arsenik kirliliğinin baskın olduğu L1 ve L2 örnekleri Köprüören ovasında, Eti Gümüş Tesislerinin mansabında yer almaktadır (Şekil 10). Bölgede bu işletmeye yakın, ancak daha yüksek kotlarda yer alan noktalarda (L3 ve L4) kirlilik belirtisi bulunmaması L1 ve L2 noktalarındaki arsenik kirliliğinin cevherleşmeye bağlı jeojenik veya işletmeden sızıntı kaynaklı olabileceğini düşündürmektedir. Benzer bir bulgu Köprüören Havzası'ndaki yüzey sularında rapor edilerek bu havzadaki yüzey ve yeraltı suları için en büyük kirlitici kaynak maden işletmesi olduğu ifade edilmiştir [2].



**Şekil 10.** Kirlilik indisi ( $C_d$ ) dağılım haritası

Zn kirliliğinin baskın olduğu L10 noktası Gevrekseydi köyünde dar bir alanda hidrotermal opal oluşumlarının gözlemlendiği alanın akış aşağısında bulunur (Şekil 10). Bu nokta aynı zamanda Seyitömer Linyit Havzası'nın hemen yakınında da bulunur. Linyit havzasına aynı uzaklıkta bulunan L8 ve L5 örneklerinde ağır metal kirliliğine rastlanılmaması nedeniyle L10 noktasındaki Zn kirliliğinin jeojenik kökenli olması muhtemeldir.

As ve Zn kirliliğinin birlikte bulunduğu L30 noktası Kütahya merkez sanayi bölgesinde yer alır. Bu noktadaki ağır metal kirliliğinin, sanayi atık sularının doğal sulara karışımı şeklinde açıklama mümkündür.

Zn kirliliğinin var olduğu L35 ve L36 noktaları yakınında herhangi bir işletme bulunmamaktadır. Bu noktalardaki Zn kirliliğinin demiryolu ile ilişkisi olası görülmektedir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Yapılan inceleme sürecinde elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir. Kütahya ve Köprüören ovalarındaki sular kimyasal fasiyes olarak çoğunlukla Ca-HCO<sub>3</sub> ile Mg-HCO<sub>3</sub> tipi sular sınıfındadır. Suların bu fasiyes tipinde olması karbonat minerallerinin çözünmesi sonucunda gerçekleşmektedir.

Bölgedeki sular tarımsal sulama amaçlı kullanıma uygundur.

En belirgin kirletici yük olarak arsenik öne çıkmaktadır. Arsenik derişimi her iki ovada on farklı noktada 10 ppb'den daha yüksek değerlerde.

Noktasal olarak jeojenik veya antropojenik Zn ve Fe kirliliği mevcuttur.

Kirlilik indisi parametresine göre dört farklı alanda iz elementler açısından yüksek kirlilik değerleri hesaplanmıştır. Yüksek kirlilik sınıfına giren

örneklerde ana kirletici parametreler Köprüören Deresi'nde As; Gevrekseydi, Zığra ve İkizhöyük'te, Zn; Kütahya sanayi bölgesinde ise As ve Zn olarak belirlenmiştir.

Bu çalışma yağışlı dönemde gerçekleştirilmiştir. Kurak dönemlerde yüze ve yeraltısularından gerçekleşecek buharlaşma kayıplarının suların majör iyon ve iz element derişimlerinde artışa neden olması olasıdır. Bu nedenle bölgedeki sularda kirlilik tespitine yönelik benzer bir çalışmanın kurak dönemlerde de gerçekleştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

#### Teşekkür

Yazarlar, değerlendirme sürecine katılarak öneri ve değerli görüşleri ile bu makaleye katkı sunan hakemlere teşekkür ederler.

#### Kaynakça

- [1] World Health Organisation 2017. Guidelines for Drinking-Water Quality. Fourth edition incorporating the first addendum, World Health Organization, Geneva, 541s.
- [2] Arslan, Ş., Çelik, M., Dokuz, U.E., Berhe, B.A. 2013. Köprüören Havzasında (Kütahya) insan kaynaklı su kirliliği. 2. Tıbbi Jeoloji Çalıştayı, 4-6 Aralık 2013, Antalya, 213-219.
- [3] Arslan, Ş., Çelik, M., Dokuz, U.E., Berhe, B.A. 2014. Surface and Ground Water Quality in Köprüören Basin (Kütahya), Turkey. Proceedings of European Geosciences Union General Assembly, Vienna, Vol. 16, EGU-2014-725.
- [4] Arslan, Ş., Nalbantçılar, M.T. 2012. Gümüşköy (Kütahya) dolayındaki suların risk değerlendirilmesi. 65. Türkiye Jeoloji Kurultayı, 2-6 Nisan 2012, Ankara, 126-127.

- [5] Bozkurt, Y., Arslan, R., 2017. Kamusal hizmet sunumunda suyun yeri: Kütahya Belediyesi örneği. *Kastamonu Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 18(1), 201-213.
- [6] Akçakaya, A., Sümer, U. M., Demircan, M., Demir, Ö., Atay, H., Eskioglu, O., Gürkan, H., Yazıcı, B., Kocatürk, A., Şensoy, S., Bölük, E., Arabacı, H., Açar, Y., Ekici, M., Yağan, S., Çukurçayır, F. 2016. Yeni Senaryolar ile Türkiye İklim Projeksiyonları ve İklim Değişikliği-TR2015-CC. *Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü*, Ankara, 149s.
- [7] Özcan, M. 2018. Kütahya ve Köprüören Ovalarındaki Yüzey ve Yeraltısularındaki Ağır Metal Kirliliğinin İncelenmesi. *Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 69s., Kütahya.
- [8] MTA, 2002. Türkiye 1/500000 Ölçekli Jeoloji Haritası, İzmir paftası. *MTA Genel Müdürlüğü*, Ankara
- [9] MTA, 2002. Türkiye 1/500000 Ölçekli Jeoloji Haritası, Ankara paftası. *MTA Genel Müdürlüğü*, Ankara
- [10] Özbüran. M. 2009. Kütahya ve çevresinin neotektonik incelemesi. *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi*, 209s, Kocaeli.
- [11] Okay. A. I. 1981. Kuzeybatı Anadolu'daki Ofiyolitlerin Jeolojisi ve Mavişist Metamorfizması (Tavşanlı-Kütahya). *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, 24, 85-95.
- [12] Baş. H., 1983. Domaniç-Tavşanlı-Kütahya-Gediz Yöresinin Tersiyer Jeolojisi. *Jeoloji Mühendisliği*, 27, 11-18.
- [13] Akdeniz, N., Konak, N., 1979. Simav-Emet-Tavşanlı - Dursunbey - Demirci yörelerinin jeolojisi. *MTA Genel Müdürlüğü, Rapor No:6547*.
- [14] DSİ, 1981. Kütahya ve Köprüören ovaları hidrojeolojik etüt raporu. *DSİ Genel Müdürlüğü*. Ankara. 65s.
- [15] Parkhurst, D. L. ve Appelo C. A. J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2)-a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, *USGS Water Resources Investigation Report 99-4259*, 312s.
- [16] Oke T. R. 1973. City size and the urban heat island. *Atmospheric Environment*, 7, 769-779.
- [17] TS 266, 2005. Sular-İnsani Tüketim Amaçlı Sular. *Türk Standardları Enstitüsü*, Ankara.
- [18] Backman, B., Bodiš, D., Lahermo, P., Rapant, S., Tarvainen, T., 1998. Application of a groundwater contamination index in Finland and Slovakia. *Environmental Geology* 36(1-2), 55-64.

## Methylene Blue Removal of Fixed-Bed Column Reactor with Pumice and nZVI-Pumice: Experimental and Modeling Study

Mesut GENİŞOĞLU<sup>1</sup>, Ayşegül Yağmur GÖREN<sup>2</sup>, Esin BALCI<sup>3</sup>, Yaşar Kemal RECEPOĞLU<sup>4</sup>, Hatice Eser ÖKTEN<sup>\*5</sup>

<sup>1,2,3,5</sup>Izmir Institute of Technology, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, 35430, İzmir, Turkey

<sup>4</sup>Izmir Institute of Technology, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, 35430, İzmir, Turkey

(Alınış / Received: 11.03.2019, Kabul / Accepted: 23.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Keywords

Fixed bed column,  
Methylene blue,  
nZVI,  
Pumice,  
Thomas model

**Abstract:** Nano zero-valent iron (nZVI) emerges as a low cost and eco-friendly adsorbent to treat textile wastewater, which is rich in dye content. However nZVI particles can easily agglomerate in aqueous environment due to electrostatic interaction, decreasing their treatment efficiency. Therefore pumice, a low-cost and naturally found porous material with lower specific surface area ( $2\text{m}^2/\text{gr}$ ), can be used as support material to reduce agglomeration of nZVI. Treatment efficiencies of pumice/nZVI packing (10:0 and 9:1 (w/w)) in column reactor for specified initial methylene blue concentrations (25, 50, 75 and 100 mg/L) were investigated in this study. Adsorption capacities of the adsorbents were calculated as 2.8 and 4.2 mg/g-adsorbent, respectively at 100 mg/L initial methylene blue concentration. Mixed bed column performed significantly better than its pumice-only counterpart for low initial concentrations. Thomas adsorption model was applied to experimental results with a moderate to high predictive power.

## Pomza ve nSDD-Pomza ile Sabit Yataklı Kolon Reaktörde Metilen Mavisi Giderimi: Deneysel ve Modelleme Çalışması

### Anahtar Kelimeler

Sabit yataklı kolon,  
Metilen mavisi,  
nZVI,  
Pomza,  
Thomas modeli

**Özet:** Nano sıfır değerlikli demir (nSDD) yüksek renk konsantrasyonlarına sahip tekstil atıksularının arıtımında ekonomik ve çevre dostu bir adsorbent olarak ortaya çıkmaktadır. Ancak nSDD partikülleri sulu çözeltilerde elektrostatik etkileşimler sebebiyle kolayca topaklaşmakta ve bu da arıtma veriminin düşmesine neden olmaktadır. Dolayısıyla düşük maliyetli, doğal poröz yapıda ve ortalama  $2\text{m}^2/\text{gr}$  spesifik yüzey alanına sahip pomza, nSDD topaklaşmasını önleyici bir malzeme olarak kullanılabilir. Bu çalışmada sadece pomza ve pomza-nSDD (ağırlıkça 9:1) karışımının kullanıldığı kolon reaktörde 25, 50, 75 ve 100 mg/L metilen mavisi konsantrasyonları için arıtma verimleri incelenmiştir. Pomzanın ve pomza-nSDD karışımının 100 mg/L metilen mavisi deneyindeki toplam kapasiteleri sırasıyla 2,8 ve 4,2 mg/g-adsorbent olarak bulunmuştur. Özellikle düşük konsantrasyonlarda, pomza-nSDD karışımının arıtma performansını önemli ölçüde artırdığı görülmüştür. Thomas modeli deneysel verilere uygulanmış ve modelin öngörü gücünün düşük konsantrasyonda yüksekken, yüksek konsantrasyonlarda ortalama olduğu kanısına varılmıştır.

### 1. Introduction

Textile industry is known as a sector of high water demand, which is estimated as 80 – 100 m<sup>3</sup> per ton of finished textile, hence having the biggest impact on environment through primary water consumption and wastewater production. Therefore, environmentally sustainable development in textile

industry is necessary for closing of water cycle [1]. However, synthetic organic dyes are extensively used in textile production process [2] and large volumes of wastewaters with high concentration of dyes are generated. Direct release of these colored wastewaters without meeting required discharge limits would have adverse effects on environment and human health [3].

\*Corresponding author: haticeokten@iyte.edu.tr

Methylene blue (MB) is one of the most important organic pollutants used in textile, food, dyeing, printing, cosmetic, plastics, paper and manufacturing industries [4]. MB is non-degradable in nature and it is significantly toxic [5,6]. On account of these properties, MB adversely affects the environment and human beings [7]. It may cause irritation, gastritis, diarrhea, cyanosis, tissue necrosis, nausea, jaundice and vomiting in humans [8,9].

There are several conventional treatment methods for textile wastewater including oxidation [10], electrochemical techniques [11], coagulation [12], ultrafiltration [13], adsorption [14] and nanomaterials [15]. However, some of these methods have disadvantages such as high costs, non-applicability in large scale, complexity of operation and production of toxic sludge [3,16]. Among them, adsorption is the most often used one, providing relatively less waste production, regeneration of materials at the end of the process, high efficiency, ease of operation, nonproduction of toxic sludge, and economical feasibility associated with low adsorbent cost [17–20].

Textile wastewater treatment costs were reported to be in the range of 1.37-2.01 \$/m<sup>3</sup> by using four different combinations of nanofiltration, ultrafiltration and microfiltration membranes [21]. Operation cost of COD removal from textile wastewater using electrocoagulation was in the range of 0.1 - 0.3 \$/m<sup>3</sup> [22], considering only COD and turbidity removal. Chemical costs for alum coagulation and Fenton oxidation were 1.30 and 2.50 \$/m<sup>3</sup>, whereas color removal efficiencies were 34% and 24%, respectively [23]. Chemical cost of GAC adsorption was determined as 1.50 \$/m<sup>3</sup> with a color removal efficiency of 88%. Considering highly colored textile effluent volumes per unit production, development of a cheap and effective treatment system is essential.

Due to its superior properties such as technical feasibility, non-toxicity, low cost, high reactive surface area and subsequently shorter treatment times, nZVI can be considered as a promising alternative for adsorbent material in dye removal [24]. However, in fixed bed operations, limitations emerge as nZVI particles agglomerate. Subsequently, hydraulic conductivity and surface area of nZVI particles decrease, compromising treatment efficiency [24-27]. In order to overcome these limitations and increase stability, support materials such as anionic polymer, chitosan, activated carbon, and starches are recommended as support material [26,28-31]. Moreover, due to their porous structure, pumice, bentonite and kaolinite have been preferred as support material to improve dispersibility of nZVI particles [26,28]. Among these porous materials, pumice is a volcanic rock with high surface area. Also, it is used as an effective, low-cost adsorbent to

remove dye and heavy metals from water sources [31-34]. In the current literature, only a few studies focused on removal of heavy metals from water sources using pumice as support material for nZVI. However, no studies have been found about pumice usage as support material for nZVI to remove dye from wastewater.

In this work, adsorption performances of only pumice and mixed-bed nZVI-pumice by chromatographic separation were investigated for dye removal from model dye solutions by changing initial concentration. Also, the mixed-bed column behavior was interpreted by applying a dynamic model - Thomas model [35] to validate experimental data with theoretical ones obtained from breakthrough curves.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Materials

Commercial air-stabilized nZVI samples (NANOFER STAR; %60-80 nZVI-%20-40 iron oxides) were supplied from NanoIRON, s.r.o., CZ. The pumice used in this study originated from Isparta province. Pumice samples were supplied from Pumice Research and Application Center in Süleyman Demirel University, Isparta. Pumice samples were grounded and separated into fractions below 63 microns after grinding. Also, pumice and nZVI particles were mixed with grinding. Methylene blue (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCI) was purchased from Fluka AG, reagent grade. Model dye solutions were prepared using deionized water. MB stock solution was prepared (1000 ppm) and serial dilutions were made to obtain MB concentrations of 25, 50, 75, and 100 ppm. Concentrations of MB were measured at λ<sub>max</sub> of 664 nm by UV-visible spectrophotometer (Shimadzu, UV-2600).

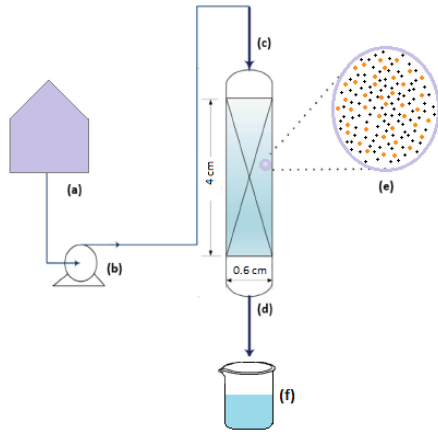
### 2.1. Adsorption tests and Thomas model

Adsorption studies were conducted in a glass column at continuous flow mode (Figure 1). Column was packed with different adsorbents (pumice and pumice-nZVI mixed bed). Methylene blue solutions were fed from the top of the column and samples were collected at 3 min intervals from the bottom. In all experiments, room temperature and pH of solutions (7.0) were kept constant. Adsorption capacity of selected adsorbent was determined by using equation (1):

$$qe = \frac{C_0 - C_f}{m} \times V \quad (1)$$

where *qe* is the adsorption capacity of the adsorbent (mg MB/g adsorbent), *C*<sub>0</sub> and *C*<sub>f</sub> are initial MB concentration and effluent MB concentration (mg/L), respectively, *V* is the volume of solution (L), and *m* is the amount of adsorbent (g).





**Figure 1.** Schematic representation of the experimental setup for mixed-bed glass column experiments: (a) feed, (b) peristaltic pump, (c) feed inlet, (d) glass column, (e) mixed-bed, (f) collected effluent.

Removal efficiency (Re) of MB was determined using equation (2):

$$Re (\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Experimental data were used to fit Thomas adsorption model for estimating the theoretical condition. Thomas adsorption model calculates the maximum amount of sorbed material and rate constant of the adsorption column. Thomas model assumes kinetics of adsorption-desorption of Langmuir without dispersion. However, the main restriction of Thomas model is that adsorption is controlled by mass transfer at the interface and not limited by chemical reaction [36]. Equation of Thomas model can be described as:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(K_T(q_0 m - C_0 \vartheta)/Q)} \quad (3)$$

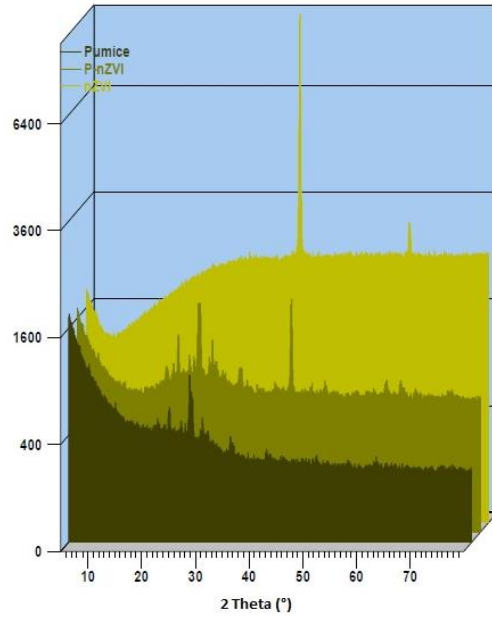
where  $K_T$  is the constant (mL/(min mg)) and  $\vartheta$  is the solution volume percolated through column.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. XRD analysis of adsorbents

XRD spectrums for pumice, nZVI and pumice/nZVI mix are shown in Figure 2. Silicon dioxide (quartz), sodium aluminium silicate (albite), potassium, calcium, and  $AlPO_4$  (berlinite) were matched to XRD spectrum of pumice. Amorphous quartz structure of pumice was determined in the range of  $20^\circ$ - $30^\circ$  as expected [37-39]. Amorphous quartz structure ( $20^\circ$ - $30^\circ$ ) was more pronounced in the mixed sample, which might be due to analytical limitations. Diffraction peak of zerovalent iron was observed at  $44.9^\circ$  (2 Theta) [40]. Also ferrous oxide was determined at  $66.3^\circ$  due to partial oxidation of nZVI surface as determined by Zhang et al. [40]. There were no impurities in commercial nZVI samples according to the XRD analysis. Albite, quartz, berlinite, potassium

and iron matched phases of mix materials. Amount of iron was determined as 8.4% of total peak area. The iron content (8.4%) obtained was similar to the amount added (10%).



**Figure 2.** XRD graphs for used adsorbents (from dark green to light green: Pumice, P-nZVI, nZVI)

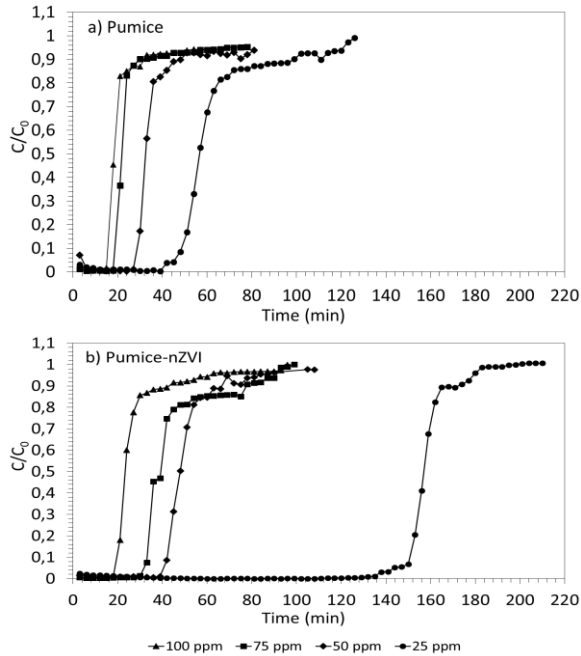
#### 3.2. Removal of methylene blue

Treatment performances of bare pumice and mixed bed were evaluated using breakthrough curves of the effluent MB concentrations. The breakthrough curve of a specific adsorbate through a column in general depends on interparticle mass transfer, adsorption equilibrium and hydrodynamic conditions of the column. Therefore, operational parameters including flow rate (Q), initial MB concentration ( $C_0$ ), bed height (H), and temperature (T) greatly affect breakthrough and dynamics of a column [24]. In this study, effects of initial MB concentration and adsorbent type on breakthrough time for methylene blue solution were investigated. Figure 3 shows the effect of initial MB concentrations in the range of 25 mg/L to 100 mg/L on breakthrough time for packed beds having bare pumice (a) and mixed pumice-nZVI (b).

At high initial concentrations for both adsorbent types, breakthrough was reached faster and slope of breakthrough curve was sharper. Effect of initial concentration on breakthrough point was observed when it decreased from 100 to 25 mg/L for each case. This might be related to sharper decrease in active sites of adsorbent at higher initial concentrations, which resulted in faster attainment of the breakthrough point [41]. As the  $C_0$  increased methylene blue sorption rate increased. Subsequently, transfer of mass decreased, which resulted in decreasing of the length of adsorption zone. The MB removal rate of bare pumice was determined to be over 99% until 39<sup>th</sup>, 27<sup>th</sup>, 18<sup>th</sup> and



15<sup>th</sup> minutes for 25, 50, 75 and 100 ppm initial MB concentrations, respectively. However, MB removal rate of raw pumice decreased drastically, especially for 100 ppm and 75 ppm concentrations, which practically followed an identical trend. The change observed for 25 ppm curve (Figure 2a) was less drastic, drop from 99% to 20% adsorption happened within 27 minutes.



**Figure 3.** Breakthrough curves for bare pumice (a) and pumice-nZVI mix (b)

Mixing nZVI with pumice had a pronounced effect on the breakthrough curves (Figure 2b), being observed as a rightward shift on time scale. Especially the curve for 25 ppm has shifted significantly, more than tripling the time for achieving a treatment efficiency of 99%. Removal rate of mixed bed column reactor was over 99% at 132<sup>nd</sup>, 39<sup>th</sup>, 30<sup>th</sup> and 18<sup>th</sup> minutes for 25, 50, 75 and 100 ppm initial MB concentrations, respectively. Moreover, drops in treatment efficiencies as observed in breakthrough curves were not as drastic as their counterparts in pumice-only experiments. Determined MB removal rates have shown that nZVI supplement into the column filler has improved efficiency for 25 ppm  $C_0$  significantly. There were also improvements observed for 50 ppm and 75 ppm experiments. However, the used pumice:nZVI ratio was clearly not having a significant effect on removal of 100 ppm MB. Removal phenomena of column reactor was determined better at low initial MB concentrations. This was due to decreasing of available sorbent area with increasing initial MB concentration. As the amount of adsorbed MB increased, decreasing sorption areas caused a decrease in concentration gradient between adsorbent and liquid phase. Several studies have been conducted for MB removal using different adsorbents from solutions. For instance, removal of MB using nZVI particles from water and water-ethanol aqueous solution with batch experiments

was investigated [41]. Adsorption capacities were calculated as 9.6 mg/g for water and 2.5 mg/g for water-ethanol mixture (50:50) at adsorbent dosage of 0.025 g nZVI and initial dye concentration of 10 mg/L.

### 3.3. Thomas model of MB removal kinetics

Breakthrough curve is theoretically determined by solving (often numerically) rigorous partial differential equations arising from the application of material balance and mass transfer equations for the bulk and adsorbed phases. However, several models are used extensively to simplify calculations. Thomas adsorption model [38] is one of the most widely applied models in column reactor performance studies. Table 1 compares the capacity and Thomas adsorption model parameter values obtained using both bare pumice and pumice-nZVI mixture at different initial concentrations.

**Table 1.** Thomas adsorption model outputs and adsorption capacities for both pumice and pumice-nZVI mixed bed

Adsorbent type	$C_0$ (mg/L)	$K_T$ ( $\frac{mL}{min \cdot mg}$ )	$q_{e,exp}$ (mg/L)	$q_{e,theo}$ (mg/L)	SSE
Pumice	25	6.398	1.355	1.403	0.006
	50	2.447	1.927	1.891	0.074
	75	2.724	1.896	1.543	0.011
	100	1.865	2.798	2.597	0.111
Pumice-nZVI	25	6.287	1.706	1.638	0.022
	50	1.981	2.447	2.179	0.015
	75	2.468	2.349	2.019	0.01
	100	1.102	4.272	3.481	0.090

In this study, the Thomas adsorption model was utilized between saturation and breakthrough points in the column test using both pumice and pumice-nZVI mixed bed. For both adsorbent types, Thomas rate constant,  $K_T$ , tended to decrease and  $q_{e,exp}$  increased when the initial concentration increased. In addition, experimental results were reproduced with high SSE values in the range of 0.006 to 0.111 as tabulated in Table 1. Correlation between experimental versus theoretical MB removal rates of pumice and pumice-nZVI were shown in Figure 4 and 5, respectively. Moderate positive correlation between experimental and modeling results have shown the predictive power of the model used. Predictive power of Thomas model was the best for 25 ppm initial MB concentration. With the increasing concentration, data got more scattered (Figures 4 and 5). Maximum adsorption capacities determined from the Thomas adsorption model ( $q_{e,theo}$ , mg/g) were very close to experimental column capacities ( $q_{e,exp}$ , mg/g). According to results, adsorption capacities of the adsorbents were determined as 2.8 (pumice) and 4.2 mg/g-adsorbent (pumice-nZVI), for initial MB concentration of 100 mg/L. Based on these results, we concluded that Thomas model suitably described adsorption of methylene blue by pumice and pumice-nZVI mixture in fixed bed column. An evaluation of maximum adsorption capacities reported in literature revealed comparability of our results (Table 2).

**Table 2.** Comparison of adsorption capacities of various adsorbents for the removal of MB

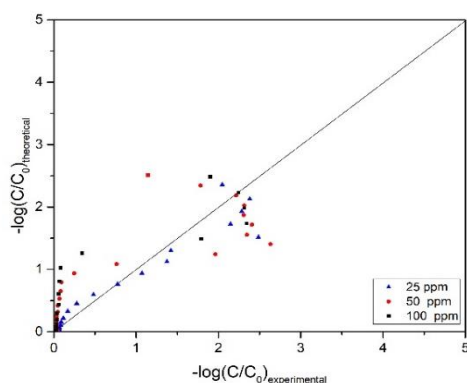
Adsorbent type	$q_{\max}$ (mg/g)	Operating conditions	References
Sand Graphite oxide-sand	0.07 0.74	flow rate: 2 mL/min, bed depth: 15 cm, initial MB concentration: 100 mg/L, pH: 4.21, operating time for sand adsorbent: 270 min, operating time for graphite oxide- sand adsorbent: 680 min	[43]
Cotton-alk	0.024	adsorbent dosage: 0.1 g, initial MB concentration: 250 mg/L, operating time: 10 min, stirring speed: 4000 rpm	[44]
Silica microspheres decorated with polydopamine nano-particles	14.68	flow rate: 5 mL/min, bed depth: 0.3 cm, adsorbent dosage: 0.37 g, initial MB concentration: 100 mg/L, pH: 3.0, operating time: 20 min	[45]
Biochar	4.97	flow rate: 1 L/h, bed depth: 0.32 m, adsorbent dosage: 400 g, initial MB concentration: 500 mg/L, pH: 7.0, temperature: 40 °C	[46]
Microcrystalline Cellulose	1.44	adsorbent dosage: 5 g, initial MB concentration: 8 mg/L, pH: 6, temperature: 25 °C, operating time: 3 min, stirring speed: 6000 rpm	[47]
Clay	6.3	adsorbent dosage: 0.1 g, initial MB concentration: 100 mg/L, temperature: 20 °C, operating time: 1 h, stirring speed: 90 rpm	[48]
Pyrolyzed petrified sediment	2.39	adsorbent dosage: 0.5 g, initial MB concentration: 1x10 <sup>2</sup> - g/L, pH: 7, temperature: 30 °C, operating time: 1 h, stirring speed: 90 rpm	[49]
Polyaniline nanotubes base/silica	10.3	adsorbent dosage: 0.05 g, initial MB concentration: 3.1 mg/L, temperature: 25 °C, operating time: 60 min, stirring speed: 700 rpm	[50]
Mesoporous silica	5.58	flow rate: 2.68 mL/min, bed depth: 30 cm, adsorbent dosage: 0.1 g, initial MB concentration: 50 mg/L, pH: 2.0	[51]
Maize silk powder	7.8	adsorbent dosage: 80 mg, initial MB concentration: 20 mg/L	[52]
nZVI-bamboo	322.6	adsorbent dosage: 0.02 g, initial MB concentration: 140 mg/L, temperature: 25 °C, operating time: 120 min, stirring speed: 165 rpm	[53]
iron-based nanoparticles	28.74	adsorbent dosage: 0.03 g, initial MB concentration: 140 mg/L	[54]
Zeolite	3.79	flow rate: 8.2 mL/min, bed depth: 30 cm, adsorbent dosage: 10 g, initial MB concentration: 50 mg/L, pH: 7.5, temperature: 25 °C	[55]
Graphene oxide Titanate nanotube	21.7 16.1	adsorbent dosage: 0.1 g, pH: 6.8, operating time: 40 min, initial MB concentration: 10-60 mg/L, temperature: 25 °C	[56]
Iron nanoparticles	2.5	adsorbent dosage: 0.025 g, initial MB concentration: 10mg/L, temperature: 25 °C, water-ethanol mixture: 50-50	[57]
nanoscale zero-valent iron/ Zeolite Socony Mobil-5	3.76	adsorbent dosage: 0.5 g, pH: 2, stirring speed: 150 rpm, initial MB concentration: 20 mg/L, operating time: 90 min	[58]
Pumice Pumice-nZVI	2.80 4.27	flow rate: 2 mL/min, bed depth: 0.3 cm, adsorbent dosage: 0.08 g, initial MB concentration: 100 mg/L, temperature: 25 °C	This study

#### 4. Conclusion

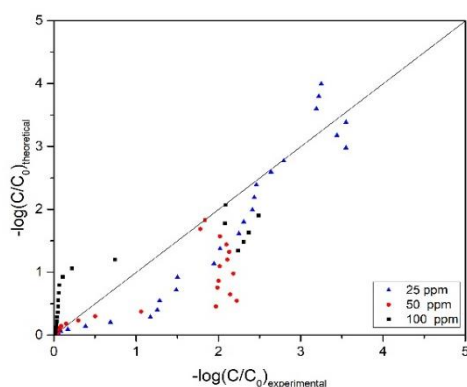
Continuous mixed-bed column studies were performed to elucidate performances of selected adsorbents on removal of MB. nZVI is a high-on-demand adsorbent for its large specific surface area (~30-55 m<sup>2</sup>/g) and oxidation capacities for treatment of various pollutants. However, agglomeration and subsequent decrease of specific surface area are the issues in handling nZVI particles. Pumice, which is also used as an adsorbent, is a naturally found porous material with a low specific surface area (~2 m<sup>2</sup>/g). In order to produce an adsorbent medium that is cost-effective and resistant to agglomeration, we

supplemented pumice with nZVI particles. Experiments were conducted for pumice only and pumice-nZVI mix adsorbents. Laboratory-scale column studies demonstrated that MB removal efficiencies increased with increasing of binding sites of column bed. However; removal performance was greatly influenced by the initial dye concentration for bare pumice and nZVI-pumice fixed bed columns. Also, adsorption capacity of adsorbents increased with increasing initial MB concentrations whereas, breakthrough time decreased on increasing concentrations. Application of Thomas adsorption model demonstrated that it was successful in

capturing the experimental removal efficiencies in fixed column beds.



**Figure 4.** Distribution of experimental and theoretical MB removal of pumice



**Figure 5.** Distribution of experimental and theoretical MB removal of pumice-nZVI

### Acknowledgement

Special thanks to the Kateřina Štefečková (NANO IRON s.r.o., CZ) and Işın Özçelik (Izmir Institute of Technology, Center for Materials Research) for their help in acquiring air stabilized nZVI samples and conducting XRD analysis, respectively.

### References

- [1] Paździor, K., Wrębiak, J., Klepacz-Smółka, A., Gmurek, M., Bilińska, L., Kos, L., Sójka-Ledakowicz, J., Ledakowicz, S. 2017. Influence of ozonation and biodegradation on toxicity of industrial textile wastewater. *Journal of Environmental Management*, 195(Pt 2), 166–173.
- [2] Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., Pandit, A. B. 2016. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, 351–366.
- [3] Manna, S., Roy, D., Saha, P., Gopakumar, D., Thomas, S. 2017. Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials. *Process Safety and Environmental Protection*, 107, 346–356.
- [4] Nassar, N. N. 2010. Kinetics, mechanistic, equilibrium, and thermodynamic studies on the adsorption of acid red dye from wastewater by  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoadsorbents. *Separation Science and Technology*, 45(8), 1092–1103.
- [5] Li, Y., Sun, J., Du, Q., Zhang, L., Yang, X., Wu, S., Xia, Y., Wang, Z., Xia, L., Cao, A. 2014. Mechanical and dye adsorption properties of graphene oxide/chitosan composite fibers prepared by wet spinning. *Carbohydrate Polymers*, 102, 755–761.
- [6] Abbasi, A. R., Karimi, M., Daasbjerg, K. 2017. Efficient removal of crystal violet and methylene blue from wastewater by ultrasound nanoparticles Cu-MOF in comparison with mechanosynthesis method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 37, 182–191.
- [7] Chinoune, K., Bentaleb, K., Bouberka, Z., Nadim, A., Maschke, U. 2016. Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. *Applied Clay Science*, 123, 64–75.
- [8] Zhang, S., Li, H., Yang, Z. 2017. Controllable synthesis of WO<sub>3</sub> with different crystalline phases and its applications on methylene blue removal from aqueous solution. *Journal of Alloys Compounds*, 722, 555–563.
- [9] Chen, J., Feng, J., Yan, W. 2016. Influence of metal oxides on the adsorption characteristics of PPy/metal oxides for Methylene Blue. *Journal of Colloid Interface Science*, 475, 26–35.
- [10] Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Macoveanu, M., Kettrup, A. 2004. Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes—a comparative study. *Dyes and Pigments*, 60(1), 61–68.
- [11] Mohammed, G. R., Zewail, T. M., El-Tawail, Y. A. 2014. Investigation of color removal from methylene blue containing solutions by electrocoagulation/flotation in a batch-agitated electrochemical reactor. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 33(2), 369–377.
- [12] Lau, Y. Y., Wong, Y. S., Teng, T. T., Morad, N., Rafatullah, M., Ong, S. A. 2015. Degradation of cationic and anionic dyes in coagulation–flocculation process using bi-functionalized silica hybrid with aluminum–ferric as auxiliary agent. *RSC Advances*, 5(43), 34206–34215.
- [13] Huang, J., Peng, L., Zeng, G., Li, X., Zhao, Y., Liu, L., Li, F., Chai, Q. 2014. Evaluation of micellar enhanced ultrafiltration for removing methylene blue and cadmium ion simultaneously with mixed surfactants. *Separation and Purification Technology*, 125(7 April 2014), 83–89.
- [14] Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P. 2002. Effect of pretreatments of three waste residues,

- wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. *Bioresource Technology*, 85(2), 119–124.
- [15] Dil, E. A., Ghaedi, M., Asfaram, A. 2017. The performance of nanorods material as adsorbent for removal of azo dyes and heavy metal ions: application of ultrasound wave, optimization and modeling. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 792–802.
- [16] Ali, I., Asim, M., Khan, T. A. 2012. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 113, 170–183.
- [17] Crini, G. 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, 97(9), 1061–1085.
- [18] Gupta, V. K. 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *Journal of Environmental Management*, 90, 2313–2342.
- [19] Zhang, J., Zhou, Y., Jiang, M., Li, J., Sheng, J. 2015. Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption on pyrophyllite. *Journal of Molecular Liquids*, 209, 267–271.
- [20] Popa, N., Visa, M. 2017. The synthesis, activation and characterization of charcoal powder for the removal of methylene blue and cadmium from wastewater. *Advanced Powder Technology*, 28(8), 1866–1876.
- [21] Dasgupta, J., Sikder, J., Chakraborty, S., Curcio, S., Drioli, E. 2015. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. *Journal of Environmental Management*, 147, 55–72.
- [22] Bayramoglu, M., Kobya, M., Can, O. T., Sozbir, M. 2004. Operating cost analysis of electroagulation of textile dye wastewater. *Separation and Purification Technology*, 37(2), 117–125.
- [23] Nawaz, M. S., Ahsan, M. 2014. Comparison of physico-chemical, advanced oxidation and biological techniques for the textile wastewater treatment. *Alexandria Engineering Journal*, 53(3), 717–722.
- [24] Harman, B. I., Genisoglu, M. 2016. Synthesis and Characterization of Pumice-Supported nZVI for Removal of Copper from Waters. *Advanced Material Science Engineering*, 2016 (2016), 1–10.
- [25] Han, R., Wang, Y., Zhao, X., Wang, Y., Xie, F., Cheng, J., Tang, M. 2009. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination*, 245(1-3), 284–297.
- [26] Liu, T., Wang, Z. L., Yan, X., Zhang, B. 2014. Removal of mercury (II) and chromium (VI) from wastewater using a new and effective composites: Pumice-supported nanoscale zero-valent iron. *Chemical Engineering*, 245, 34–40.
- [27] Stefaniuk, M., Oleszczuk, P., Ok, Y. S. 2016. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 287, 618–632.
- [28] Liu, T., Yang, Y., Wang, Z.L., Sun, Y. 2016. Remediation of arsenic (III) from aqueous solutions using improved nanoscale zero-valent iron on pumice. *Chemical Engineering Journal*, 288, 739–744.
- [29] Kim, S. H., Kamala-Kannan, S., Lee, K.J., Park, Y.J., Shea P.J., Lee, W.H., Kim, H. M., Ok, B.T. 2013. Removal of Pb(II) from aqueous solution by a zeolite nanoscale zero valent iron composite. *Chemical Engineering Journal*, 217, 54–60.
- [30] Ezzatahmadi, N., Ayoko, G.A., Miller, G.J., Speight, R., Yan, C., Li, J., Li, S., Xi, Y. 2017. Clay-supported nanoscale zero-valent iron composite materials for the remediation of contaminated aqueous solutions: A review. *Chemical Engineering Journal*, 312, 336–350.
- [31] Harman, B.I. and Ibrahim, N.S. 2018. Competitive Adsorption of Heavy Metals from Water Using Pumice Supported Nanoscale Zero-Valent Iron. *Special Issue of the 7th International Advances in Applied Physics and Materials Science (APMAS 2017)*, 134, 171–173.
- [32] Samarghandi, M.R., Zarrabi, M., Amrane, A., Soori, M.M., Sepehr, M.N. 2013. Removal of Acid Black Dye by Pumice Stone as a low cost adsorbent; kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Environmental Engineering and Management Journal*, 12(11)2137–2147.
- [33] Liu, T., Wang, Z. L., Sun, Y. 2015. Manipulating the morphology of nanoscale zero-valent iron on pumice for removal of heavy metals from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 263, 55–61.
- [34] Cifci, D.I., Meric, S. 2016. Optimization of Methylene Blue adsorption by pumice powder. *Advances in Environmental Research*, 5, 37–50.
- [35] İpek, İ. Y., Kabay, N., Yüksel, M. 2013. Modeling of fixed bed column studies for removal of boron from geothermal water by selective chelating ion exchange resins. *Desalination*, 310, 151–157.
- [36] Receptoğlu, Y. K., Kabay, N., İpek, I. Y., Arda, M., Yüksel, M., Yoshizuka, K., Nishihama, S. 2018. Packed bed column dynamic study for boron removal from geothermal brine by a chelating fiber and breakthrough curve analysis by using mathematical models. *Desalination*, 437, 1–6.
- [37] Arrigo, I., Catalfamo, P., Cavallari, L., Dipasquale, S., 2007. Use of zeolitized pumice waste as a water softening agent. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 513–517.

- [38] Chuan, X.Y., Hirano, M., Inagaki, M., 2004. Preparation and photocatalytic performance of anatase-mounted natural porous silica, pumice, by hydrolysis under hydrothermal conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(4), 255-260.
- [39] Ersoy, B., Sariisik, A., Dikmen, S., Sariisik, G., 2010. Characterization of acidic pumice and determination of its electrokinetic properties in water. *Powder Technology*, 197(1-2), pp.129-135.
- [40] Zhang, X., Lin, S., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R., 2011. Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution: reactivity, characterization and mechanism. *Water Research*, 45, 3481-3488.
- [41] Sawafta, R., Shahwan, T. 2019. A comparative study of the removal of methylene blue by iron nanoparticles from water and water-ethanol solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 273, 274-281.
- [42] Thomas, H. C. 1944. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *Journal of the American Chemical Society*, 66(10), 1664-1666.
- [43] Gong, J. L., Zhang, Y. L., Jiang, Y., Zeng, G. M., Cui, Z. H., Liu, K., Deng, C. H., Niu, Q. Y., Deng, J. H., Huan, S. Y. 2015. Continuous adsorption of Pb(II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. *Applied Surface Science*, 330, 148-157.
- [44] Ding, Z., Hu, X., Zimmerman, A. R., Gao, B. 2014. Sorption and cosorption of lead (II) and methylene blue on chemically modified biomass. *Bioresource Technology*, 167, 569-573.
- [45] Germi, T. A., Nematollahzadeh, A. 2016. Bimodal porous silica microspheres decorated with polydopamine nano-particles for the adsorption of methylene blue in fixed-bed columns. *Journal of Colloid and Interface Science*, 470, 172-182.
- [46] Bharti, V., Vikrant, K., Goswami, M., Tiwari, H., Sonwani, R.K., Lee, J., Tsang, D.C., Kim, K.H., Saeed, M., Kumar, S., Rai, B.N., 2019. Biodegradation of methylene blue dye in a batch and continuous mode using biochar as packing media. *Environmental research*, 171, 356-364.
- [47] Tan, K. B., Abdullah, A. Z., Horri, B. A., Salamatinia, B. 2016. Adsorption mechanism of microcrystalline cellulose as green adsorbent for the removal of cationic methylene blue dye. *Chemical Society of Pakistan*, 38, 651-664.
- [48] Gürses, A., Karaca, S., Doğar, Ç., Bayrak, R., Açıkıldız, M., Yalçın, M. 2004. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269 (2), 310-314.
- [49] Aroguz, A. Z., Gulen, J., Evers, R. H., 2008. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrolyzed petrified sediment. *Bioresource*, 99 (6), 1503-1508.
- [50] Ayad, M. M., El-Nasr, A. A., Stejskal, J. 2012. Kinetics and isotherm studies of methylene blue adsorption onto polyaniline nanotubes base/silica composite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (6), 1964-1969.
- [51] Sheng, L., Zhang, Y., Tang, F., Liu, S. 2018. Mesoporous/microporous silica materials: Preparation from natural sands and highly efficient fixed-bed adsorption of methylene blue in wastewater. *Microporous and Mesoporous Materials*, 257, 9-18.
- [52] Miraboutalebi, S. M., Nikouzad, S. K., Peydayesh, M., Allahgholi, N., Vafajoo, L., McKay, G. 2017. Methylene blue adsorption via maize silk powder: Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and residual error analysis. *Process Safety and Environmental Protection*, 106, 191-202.
- [53] Shaibu, S. E., Adekola, F. A., Adegoke, H. I., Ayanda, O. S. 2014. A Comparative Study of the Adsorption of Methylene Blue onto Synthesized Nanoscale Zero-Valent Iron-Bamboo and Manganese-Bamboo Composites. *Materials*, 7 (6), 4493-4507.
- [54] Lin, J., Weng, X., Jin, X., Megharaj, M., Naidu, R., Chen, Z. 2015. Reactivity of iron-based nanoparticles by green synthesis under 3 various atmospheres and their removal mechanism of methylene blue. *Royal Society of Chemistry*, 5, 70874-70882.
- [55] Han, R., Wang, Y., Zou, W., Wang, Y., Shi, J. 2007. Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 145 (1-2), 331-335.
- [56] Sawafta, R., Shahwan, T. 2019. A Comparative Study of the Removal of Methylene Blue by Iron Nanoparticles from Water and Water-Ethanol Solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 273, 274-281.
- [57] Nguyena, C. H., Juang, R. S. 2019. Efficient removal of methylene blue dye by a hybrid adsorption- photocatalysis process using reduced graphene oxide/titanate nanotube composites for water reuse. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, 296-309.
- [58] Hamed, A. K., Dewayanto, N., Du, D., Rahim, M. H. A., Nordin, M. R. 2016. Novel modified ZSM-5 as an efficient adsorbent for methylene blue removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (3), 2607-2616.

## Bazı Biyoinspektisitlerin *Myzus persicae* (Sulzer) (Hemiptera: Aphididae)'ye Etkileri

Gülsüm KURŞUNCU ŞAHİN<sup>1</sup>, İsmail KARACA<sup>\*2</sup>

<sup>1,2</sup>Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Tarım Bilimleri ve Teknolojileri Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 10.12.2018, Kabul / Accepted: 05.08.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

**Anahtar Kelimeler**  
Biyolojik mücadele,  
Şeftali yeşil yaprakbiti,  
Biyolojik preparatlar

**Özet:** Bu çalışmada 4 farklı biyopestisit (Bio-Catch®, Bio-Magic®, Nostalgist® ve Priority®) ile bitkisel ekstraktlı bir preparat (Nimbecidine) ve karşılaştırma ilacı olarak Chlorpyrifos-ethyl etken maddeli preparat laboratuvar koşullarında *Myzus persicae* (Sulzer) (Hemiptera: Aphididae)'ye püskürtme şeklinde firmaların önerdiği dozlarda uygulanmıştır. Çalışmalar Süleyman Demirel Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü, Biyolojik Mücadele Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı'nda petri ve saksı denemeleri şeklinde yürütülmüştür. Preparatlar petriye yerleştirilmiş biber yaprakları üzerine ve saksılardaki biber bitkilerine püskürtme şeklinde uygulanmıştır. Uygulamalardan 10 dakika sonra her bir petriye 10 birey, her bir saksıdaki bitkinin bir yaprağına 5 birey olmak üzere toplamda 3 yaprağa 15 birey bulaştırılmıştır. Petri denemeleri 10, saksı denemeleri 4 tekerrürlü olarak kurulmuştur. Uygulamalardan sonra sayımlar petri denemelerinde 1., 3., 5. ve 7. günlerde, saksı denemelerinde sadece 7. günde yapılmıştır. Sayımlarda canlı ve ölü bireyler kayıt altına alınmıştır. Çalışma sonucunda, petri denemelerinde 7. günün sonunda Bio-Catch®, Bio-Magic®, Nostalgist®, Priority®, Nimbecidine ve Chlorpyrifos-ethyl'in *M. persicae*'ye Abbott'a göre etkileri sırasıyla %39, %35, %47, %39, %68 ve %100 olarak bulunmuştur. Saksı denemelerinde ise bu etki yine 7. günde sırasıyla %44.44, %42.59, %53.70, %37.04, %68.52 ve %100.00 olarak saptanmıştır. Sonuç olarak, gerek petri denemelerinde gerekse saksı denemelerinde *M. persicae*'ye en etkili Chlorpyrifos-ethyl bulunmuş, bunu Nimbecidine izlemiştir. Biyoinspektisitlerin etkileri ise birbirine yakın bulunmuştur.

## Effects of Some Bioinsecticides on *Myzus persicae*

**Keywords**  
Biological control,  
Biological preparats,  
Green peach aphid

**Abstract:** In this study, effects of four different biopesticides (Priority®, Nimbecidine®, Nostalgist®, Bio-Magic® ve Bio-Catch®) and a plant extract (Nimbecidine), and also for comparison Chlorpyrifos-ethyl, on *Myzus persicae* (Sulzer) (Hemiptera: Aphididae) were investigated by spraying method under the laboratory conditions. Experiments were performed with two different methods (petri dishes and pots) in Süleyman Demirel University, Agricultural Faculty, Biological Control Research and Applying Laboratory of Plant Protection Department. The preparats were applied as spray in pepper leaves placed in petri dishes and pepper plants in pots. After 10 minutes, 10 individuals were transferred into each petri dish and 5 aphids were placed into one leaf of each plant than 15 aphids were infested to 3 leaves of the each plant. Petri dishes and pots experiments were established with 10 and 4 replicates, respectively. After the applications, the counts were made on the 1st, 3rd, 5th and 7th days in the petri dishes and only on the 7th day in the pots. Live and dead individuals were recorded. As a result of the study, the effects to *M. persicae* of Bio-Catch®, Bio-Magic®, Nostalgist®, Priority®, Nimbecidine and Chlorpyrifos-ethyl according to Abbott in the petri dishes experiments were 39%, 35%, 47%, 39%, 68% and 100%, respectively on day 7th. In pot experiments, this effect is %44.44, %42.59, %53.70, %37.04, %68.52 ve %100.00 on day 7th. As a result, the most effective Chlorpyrifos-ethyl was found on *M. persicae* in both petri dishes and pot experiments, followed by Nimbecidine. The effects of bioinsecticides were similar.



## 1. Giriş

Yaprakbitleri olarak bilinen Aphidoidea tür sayısı ve yoğunluk açısından önemli bir gruptur. Yaprakbitlerinin dünyada 599 cinsine ait yaklaşık 4700 türü olduğu bilinmektedir [1]. Ülkemizde de Aphidoidea üst familyasına ait türleri belirlemek amacıyla pek çok çalışma yapılmıştır [2 - 19].

Dünyada yapılan çalışmalar hem kültür bitkilerinde hem de yabani otsu bitkiler üzerinde beslenmekte olan yaprakbitlerini içermektedir. Bu çalışmalar sonucunda yaprakbiti tür sayısının 541 kadar olduğu saptanmıştır [20].

Söz konusu bu yaprakbiti türleri içerisinde yer alan ve oldukça fazla sayıda konukçuya sahip olan *Myzus persicae* (Sulzer) (Hemiptera: Aphididae) dikkat çekmektedir. İsrail' de bu zararlının 34 familyaya bağlı 80'den fazla bitki türünde beslendiği belirtilmiştir [21].

Primer konukçu olarak seçtiği *Prunus persica* (L.) Batsch (Rosaceae) ve diğer *Prunus* türleri ile çok sayıda sekonder konukçusu üzerinde yaşamını sürdürmekte, ılıman bölgelerde ve sera koşullarında parthenogenetik vivipar çoğalmayla yıl boyu yaşamına devam etmektedir. Konukçularının yeni gelişen dokularında, yaprakların altlarında ve yaşlı yapraklarda yoğun koloniler oluşturarak kıvrılmalar meydana getirmektedir. Bu türün persistent ve nonpersistent yolla 100'den fazla bitki virüs hastalığını nakledebildiği belirtilmektedir. Polifag bir tür olan *M. persicae*'nin persistent yolla naklettiği virüslere tütün yaprak bükülme virüsü, domates sarı ağ virüsü, nonpersistent yolla naklettiği virüslere ise patates aucuba mozaik virüsü, patates A virüsü, patates Y virüsü ve tütün solgunluk virüsünün örnek olarak verilebileceği bildirilmiştir [22].

Asya orijinli olduğu düşünülen bu türün kozmopolit bir yayılım gösterdiği belirtilmiştir [23]. Avrupa, İspanya, Yunanistan, Slovenya, Afrika, Kuzey Amerika, Arjantin, Venezuela, Asya, Güney ve Batı Avustralya, Tasmanya, Yeni Zelanda, Kuzey Kıbrıs Türk Cumhuriyeti, Mısır, Tunus, Pakistan, Irak, İsrail ve Lübnan' da bulunduğu bildirilmiştir [3]; [10]; [24]; [25]; [26]. *M. persicae*'ye ait ülkemizdeki ilk kayıt 1938 yılında Ankara'da *Spinacia oleracea* L. (*Spinacia*) üzerinden yapılmıştır [3].

Söz konusu zararlıya karşı savaşımında genellikle tarım ilaçları kullanılmaktadır. Bilindiği gibi kimyasal savaş insan sağlığı, doğal çevre ve doğal denge üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır. Ayrıca zararlının kısa zamanda ve çok sayıda döl vermesi nedeni ile de bir çok kimyasala karşı direnç kazandığı bildirilmiştir [27 - 29]. Bu nedenle zararlılara karşı alternatif mücadele yöntemleri üzerindeki çalışmalar özellikle de biyolojik mücadele çalışmaları son zamanlarda ağırlık kazanmıştır [30, 31].

Bu çalışmanın amacı yaprakbitleri içinde yer alan ve Türkçe'de Şeftali yeşil yaprakbiti olarak bilinen *M. persicae*'ye entomopatojen fungus içeren biyoinsektisitler (Priority®, Nimbecidine®, Nostalgist®, Bio-Magic® ve Bio-Catch®) ile bitkisel ekstraktlı bir preparatın (Nimbecidine) laboratuvar koşullarında biyolojik etkinliklerinin belirlenmesidir.

## 2. Materyal ve Metot

Denemenin ana materyalini Şeftali yeşil yaprakbiti olarak bilinen *M. persicae* (Hemiptera: Aphididae), entomopatojen fungus içeren biyoinsektisitler ile bitkisel ekstrakt içeren bir preparat ve negatif karşılaştırma ilacı olarak kullanılan Dursban 4 oluşturmuştur (Tablo 1).

Denemelerde biber bitkisi ve Şeftali yeşil yaprakbiti (*M. persicae*) üretimine gereksinim duyulmuş olup, *M. persicae* üretimi için *Lotus* biber çeşidi kullanılmıştır.

**Tablo 1.** Çalışmada kullanılan preparatlar

Preparatın Adı	Etken Madde	Etken Madde Oranı
Bio-Catch	<i>Verticillium lecanii</i>	1x10 <sup>9</sup> CFU's/ml
Bio-Magic	<i>Metarhizium anisopliae</i>	1x10 <sup>9</sup> CFU's/ml
Nostalgist	<i>Beauveria bassiana</i>	1x10 <sup>8</sup> CFU's/ml
Priority	<i>Paecilomyces fumosoroseus</i>	1x10 <sup>9</sup> CFU's/ml
Nimbecidine	<i>Azadiractin</i>	3000 ppm
Dursban 4	<i>Chlorpyrifos -ehtyl</i>	480 g / L

Denemeler laboratuvar ve saksı denemeleri olarak kurulmuş olup, laboratuvar denemelerinde 12 cm çapındaki plastik petri kapları kullanılmıştır. Petri kaplarının kapaklarına havalandırma delikleri açılmış ve bu delikler ince dokulu tül ile kapatılmıştır. Petri kaplarının alt kısmına nemlendirilmiş pamuk yerleştirilerek bunun üzerine biber yaprakları aktarılmıştır. Uygulama dozlarında hazırlanan preparatlar el pülverizatörü ile yapraklara, yaprağın tüm yüzeyi ıslanacak şekilde püskürtülmüştür. Bu petriler 10 dakika kurumaya bırakıldıktan sonra her bir yaprağın kenarları yaprakbitlerinin kaçmasını önlemek amacıyla Stickem Special isimli özel bir yapıştırıcı ile çevrelenmiştir. Aynı zamanda bu yaprakların su kaybını engellemek için sap kısımlarına nemlendirilmiş pamuk parçaları yerleştirilmiştir. Her petrinin tabanına yerleştirilen pamuklar kurudukça sulanarak ortamın nemli kalması sağlanmıştır. Bu işlemlerden sonra her bir petri kabında bulunan biber yapraklarına, stok kültürden alınan ikinci dönemde bulunan 10'ar adet yaprakbiti bireyleri stereo-binoküler mikroskop yardımı ile aktarılmıştır.

Denemeler tesadüf parselleri deneme desenine göre kurulmuş ve her preparat için 10 tekrerrük kullanılmıştır. Hazırlanan tüm petri kapları 25±1°C sıcaklık, %60±5 orantılı nem ve 16 saat aydınlık, 8

saat karanlık ışıklandırma koşullarının sağlandığı iklim odasında muhafaza edilmiştir (Şekil 3.9). Sayımlar uygulamalardan sonra 1., 3., 5. ve 7. günlerinde yapılmış ve sayımlarda canlı ve ölü bireyler dikkate alınmıştır. Kullanılan preparatların konsantrasyonları steril saf su ile seyreltilerek solüsyonlar hazırlanmıştır. Solüsyonlar hazırlanırken ilaçların uygulama dozları dikkate alınmıştır. Kontrol olarak saf su kullanılmıştır.

Laboratuvar denemelerinde kullanılan preparatlar, aynı zamanda saksı denemelerinde de kullanılmıştır. Bu amaçla fide döneminde satın alınan biber fideleri 6 adet gerçek yapraklı döneme ulaştığında söz konusu preparatlarla tüm bitki tamamen yıkanacak şekilde ilaçlanmıştır. Uygulamalardan 10 dakika sonra her bir bitkinin üç yaprağına, yaprak başına 5 adet yaprakbiti gelecek şekilde, 15'er adet ikinci dönemde bulunan yaprakbitleri ince uçlu fırça yardımıyla aktarılmış, böylece her bir uygulama için toplam 60 adet yaprakbiti kullanılmıştır. Yaprakbitlerinin yapraklardan uzaklaşmasını engellemek amacıyla yaprağın sap kısmı StickemSpecial ile çevrelenmiştir. Denemeler dört tekerrürlü olarak kurulmuştur. Bulaşmadan bir hafta sonra her bir bitkideki yaprakbiti bireyleri canlı ve ölü olmak üzere stereo mikroskop altında sayılmıştır. Saksı denemelerinde de kontrol saksılarına saf su uygulanmıştır.

Deneme esnasında ortam koşulları laboratuvar denemelerinde olduğu gibi ayarlanmıştır.

Elde edilen verilere Tek Yönlü Varyans Analizi (ANOVA) uygulanmış ve sonuçların değerlendirilmesinde SPSS (version 17) paket programından yararlanılmıştır. Ortalamalar arasındaki fark Tukey çoklu karşılaştırma testi ile belirlenmiştir.

Sonuçlar ayrıca Abbott formülüne göre de değerlendirilmiştir [32].

### 3. Bulgular ve Tartışma

Petri denemeleri sonucunda Farklı preparatların *Myzus persicae*'ye etkileri Tablo 2'de verilmiştir.

Çalışmanın yürütüldüğü tüm günlerde kontrol uygulamalarında canlı kalan birey sayıları her zaman en yüksek olarak bulunmuş ve bu değerler istatistik olarak diğer uygulamalardan farklı olmuştur (Tablo 2). Yine tüm günler göz önüne alındığında canlı kalan bireylerin sayıları en az Dursban ve Nimbecidine uygulamalarında saptanmış olup bu uygulamalar istatistik olarak hem kontrolden hem de tüm entomopatojen uygulamalarından farklı bulunmuştur. Entomopatojenlerin etkisi incelendiğinde; genelde canlı kalan ortalama birey sayıları birbirine yakın olmuştur. Sadece 5. günde Nostalgist uygulamasında canlı birey ortalaması

diğerlerine göre daha düşük çıkmış olup istatistik olarak da farklı bulunmuştur.

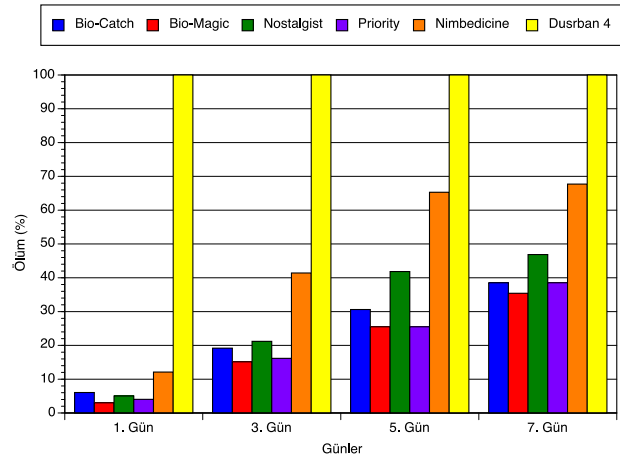
**Tablo 2.** Farklı preparatların laboratuvar koşullarında *Myzus persicae*'ye etkileri (Ort. ±SH)

Preparat	1. Gün	3. Gün	5. Gün	7. Gün
Kontrol	9.9 ± 0.10 a	9.9 ± 0.10 a	9.8 ± 0.13 a	9.6 ± 0.16 a
Bio-Catch	9.3 ± 0.26 ab	8.0 ± 0.21 b	6.8 ± 0.36 bc	5.9 ± 0.35 b
Bio-Magic	9.6 ± 0.13 ab	8.4 ± 0.43 b	7.3 ± 0.21 b	6.2 ± 0.36 b
Nostalgist	9.4 ± 0.31 ab	7.8 ± 0.39 b	5.7 ± 0.39 c	5.1 ± 0.48 b
Priority	9.5 ± 0.22 ab	8.3 ± 0.26 b	7.3 ± 0.36 b	5.9 ± 0.31 b
Nimbecidine	8.7 ± 0.26 b	5.8 ± 0.53 c	3.4 ± 0.68 d	3.1 ± 0.65 c
Dursban 4	0.0 ± 0.00 c	0.0 ± 0.00 d	0.0 ± 0.00 e	0.0 ± 0.00 d

\* Sütunlar yukarıdan aşağıya incelendiğinde aynı harf ile gösterilen ortalamalar Tukey (P<0.05) testine göre istatistik olarak farklı değildir.

Sonuçlar irdelendiğinde yaprakbitine en etkili preparat olarak geniş spektrumlu bir insektisit olan Dursban 4 saptanmış, bunu bitkisel ekstrakt Nimbecidine izlemiştir. Kontrolde istatistik olarak farklı bir grup oluşturan entomopatojenler ise orta düzeyde bir etki göstermişlerdir (Tablo 2).

Bu verilerden yola çıkılarak preparatların etki yüzdeleri hesaplanmış ve Şekil 1'de verilmiştir.



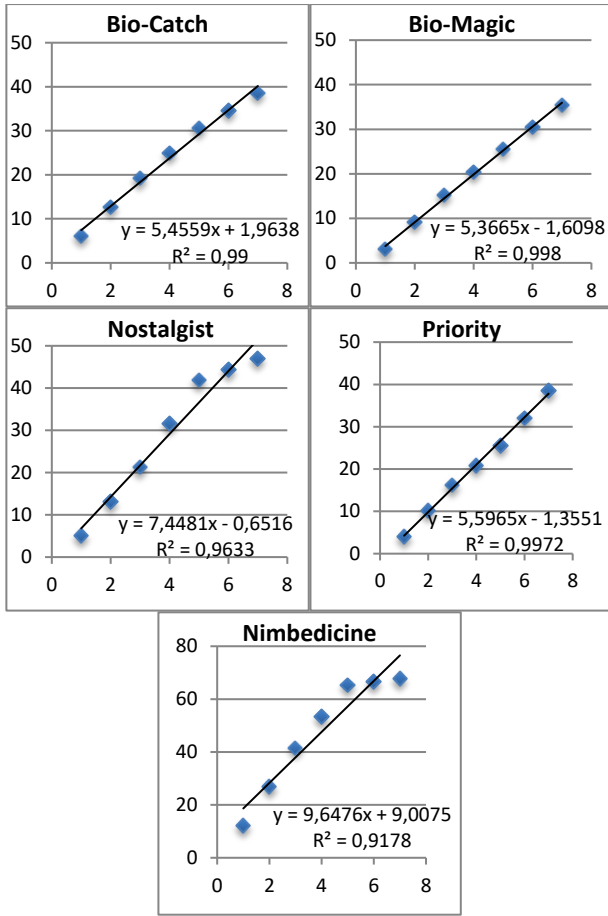
**Şekil 1.** *Myzus persicae*'ye karşı uygulanan preparatların etki yüzdeleri.

Şekil 1'de izlendiği gibi Dursban 4 hariç diğer preparatların günlere bağlı olarak etkileri giderek artmıştır. Dursban ilk günden itibaren %100 etki gösterirken, diğer preparatlar göreceli olarak artış göstermiştir.

Preparat etkileri gün bazında ele alındığında belli bir ölüme sahip olmamışlar, ancak Dursban 4 ve Nimbecidine her aşamada diğerlerine göre daha etkili bulunmuştur. Nostalgist birinci gün hariç diğer günlerde daha etkin bulunurken, Bio-catch her zaman Bio-magicten daha fazla etki göstermiştir.

Zamana bağlı olarak daha ilk günden %100 ölüm değerine ulaşan Dursban 4 dışında ölüm eğrileri incelendiğinde doğrusal bir ilişki görülmüş ve bu ilişkinin yüzdesi her zaman %90'ın üzerinde olmuştur (Şekil 2). Ancak entomopatojenlerin ölüm oranları %50'nin altında kaldığı için LT<sub>50</sub> değerleri hesaplanamamıştır. Nimbecidin de ise populasyonun

yarısının ölmesi için gereken süreyi belirten  $LT_{50}$  değeri 4.2 gün olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2. Zamana bağlı ölüm eğrileri

*Bauveria bassiana*'nın 10 izolatının *Leptinotarsa decemlineata* Say. (Coleoptera: Chrysomelidae) ve *M. persicae* ile avcı böcek *Coleomegilla maculata lengi* Timberlake (Coleoptera: Coccinellidae)'ye etkisinin test edildiği laboratuvar denemelerinde, söz konusu etmenin 6 izolatının ele alınan tüm böceklere oldukça etkili olduğu bulunmuştur [33]. Özellikle *M. persicae* 'ye üç izolatın etkisi %100 olurken diğerlerinin etki yüzdeleri farklılık göstermiş olup, 3 izolatın etkisi kontrol ile istatistiki olarak aynı grupta yer almıştır. Bu çalışmada ise *B. bassiana* etkili maddeli Nostalgist'in etkisi 7. günde %47 olmuştur. Literatür çalışmasında da görüldüğü gibi entomopatojen bir türün farklı izolatlarının farklı böceklere karşı etkileri de değişiklikler göstermektedir. Yapılan çalışmada bildirildiği gibi, farklı entomopatojen fungus türleri ve farklı izolatları, değişik konukçularda patojenisiteleri de farklılık gösterebilmektedir [34]. Aynı araştırmacılar, bir böcek türünün *B. bassiana*'nın bazı izolatlarına dayanıklılık gösterirken bazı izolatlarına karşı ise çok hassas olabileceğini ileri sürmektedirler.

Cutler vd. (2009), laboratuvar koşullarında yürüttükleri çalışmalarda, *M. persicae*'ye karşı bu araştırmada da kullanılan Azadirachtin'in subletal dozlarını (10, 30, 100, 300, 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) denemişlerdir. Kontrol denemelerinde su ile birlikte

çözücü (Triton) kullanmışlardır. Çalışmada ergin ömrü ve birinci dölde dişi başına yavru sayısı açısından kontrol ve uygulama dozları arasında istatistiki olarak bir fark görülmemiştir. Ancak  $F_1$  dölündeki nimflerin yaşam süreleri ve  $F_2$  dölündeki dişi başına verilen yavru sayılarında farklılık bulunmuştur. *M. persicae* bireyleri  $F_1$  dölünde en uzun 4.1 gün ile 30  $\mu\text{g L}^{-1}$  doz uygulamasında, en kısa ise 2.8 gün ile 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  doz uygulamasında yaşamıştır.  $F_2$  dölünde en fazla yavrulama 4.0 ile 30  $\mu\text{g L}^{-1}$  doz uygulamasında, en az ise 1.1 ile 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  doz uygulamasında görülmüştür [35].

Saruhan vd., (2015), laboratuvar koşullarında, 20 ve 25 °C'de *Aphis fabae* Scopoli (Hemiptera: Aphididae)'ye karşı bazı entomopatojen fungusların etkisini denedikleri çalışmalarda, burada olduğu gibi entomopatojen olarak ticari preparat Bio-Catch'i, bitkisel ekstrakt olarak Nimbecidine'i kullanmışlardır. Ayrıca bu araştırmada araştırmacıların kendi izolatları olan entomopatojen *Lecanicillium muscarium* (TR-08) ve *Simplicillium lamellicola* (TR-09)'nın yanında geniş spektrumlu bir insektisit olan Imidacloprid'in de etkisi incelenmiştir [36]. Çalışma sonucunda 7. gün sayımlarında denemeye alınan tüm preparatın etkisinin %100 olduğu saptanmıştır. Ayrıca Bio-Catch'in  $LT_{50}$  değerinin 20 ve 25 °C'de sırasıyla 2.33 ve 2.03 gün, Nimbecidine'in  $LT_{50}$  değerinin 20 ve 25 °C'de sırasıyla 1.46 ve 1.28 gün olduğunu belirlemişlerdir. Mevcut çalışma ile karşılaştırıldığında 7. günün sonunda hem Nimbecidine'nin etkisi çok yüksek bulunmuş hem de  $LT_{50}$  değeri daha kısa olmuştur. Farklılığın nedeni olarak, ele alınan yaprakbitlerinin türlerinin farklılığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Saruhan (2018)'in yine laboratuvar koşullarında kendi izolatları yanında ticari preparat Nibortem SL, (250 ml/100 l su) (*Verticillium lecanii*)'i kullanarak yaptıkları çalışmalarda bu preparatın zararlı *A. fabae* için  $LT_{50}$  değerini, aynı yazarın 2015 yılında yaptığı çalışmadan daha uzun bir süreye denk gelen 4.37 gün olarak saptamışlardır [37]. Bu değer mevcut çalışma ile oldukça benzer bir sonuç vermektedir.

Saksı denemelerinde kullanılan preparatların *M. persicae*'ye yedinci günün sonundaki etkileri Tablo 3'de verilmiştir.

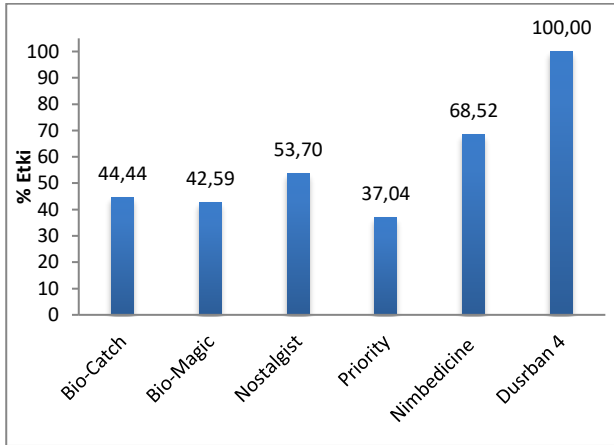
Tablo 3. Saksı denemelerinde kullanılan preparatların *Myzus persicae*'ye etkileri (Ort.  $\pm$ SH)

Preparat	7. Gün Canlı birey sayıları
Kontrol	4.50 $\pm$ 0.23 a
Bio-Catch	2.50 $\pm$ 0.19 bc
Bio-Magic	2.58 $\pm$ 0.22 b
Nostalgist	2.08 $\pm$ 0.31 bc
Priority	2.83 $\pm$ 0.29 b
Nimbecidine	1.41 $\pm$ 0.35 c
Dursban 4	0.0 $\pm$ 0.00 d

\*Sütunlar yukarıdan aşağıya incelendiğinde aynı harf ile gösterilen ortalamalar Tukey (P<0.05) testine göre istatistiki olarak farklı değildir.

Saksı denemelerinde de tüm preparatların laboratuvar denemelerinde olduğu gibi tüm sayımların yapıldığı günlerde kontrolden farklı olduğu ve bu farkın istatistiki olarak da önemli çıktığı görülmektedir (Tablo 3). Yine benzer bir şekilde zararlıya Dursban 4 en etkili olmuş ve bu etki istatistiki olarak da diğer tüm uygulamalardan farklı bulunmuştur. Nimbecidine Dursban 4'den sonra en etkili olmuş ve bu etki diğer biyolojik preparatlara göre farklılık göstermiştir. Bio-Catch®, Bio-Magic®, Nostalgist® ve Priority® 'nin etkisi birbirine benzer olmuştur.

Söz konusu veriler kullanılarak preparatların % etkileri hesaplanarak Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. Preparatların saksı denemelerindeki etkileri (%).

Şekil 3'de de görüldüğü gibi Dursban 4 tüm yaprakbitlerinin ölümüne neden olarak %100 etki göstermiştir. Bunu %68.52 ile bitkisel ekstrakt olan Nimbecidine izlemiştir. Diğer entomopatojen fungusların etkisi ise birbirine benzer olmuştur.

Arazi koşullarında bakla tarlasında yürütülen çalışmalarda, bu araştırmada da denemeye alınan preparatlardan Bio-Catch (*Verticillium lecanii*), Bio-Magic (*Metarhizium anisopliae*), Bio-Power (*Beauveria bassiana*), Priority (*Paecilomyces fumosoroseus*) ve Nimbecidine'in börülce yaprakbiti, *Aphis craccivora* Koch (Hemiptera: Aphididae)'ya etkisi incelemiştir [37]. Bu çalışmada %73.3 oranıyla en etkili Bio-Catch (*Verticillium lecanii*) bulunmuş, bunu %67.7 ile Nimbecidine izlemiştir. Bio-Magic %61.6, Priority %50.3 ve Bio-Power (*Beauveria bassiana*) ise %45.5 oranında bir etki göstermişlerdir. Çalışma sonunda yazarlar, Bio-Catch (*Verticillium lecanii*) ve Nimbecidine'in bakla alanlarında börülce yaprakbiti (*A. craccivora*)'nin mücadelesinde ümitvar olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışma ile kıyaslandığında Nimbecidine'in etkisi bir benzerlik gösterirken, diğer kullanılan etmenler literatür çalışmasında daha yüksek etki göstermiştir. Bu farklılığa ele alınan zararlı türün farklılığı neden olabilir.

Akbar vd. [39], ticari olarak kullanılan iki biyoinsektisit; biosal 10EC (azadirachtin) ve spinosad 240SC ve üç ticari insektisit (imidacloprid 25WP, endosulfan 35EC ve profenofos 500EC) *M. persicae* üzerindeki etkilerini denemişler ve bu etkileri sırasıyla %57, %15, %81, %72 ve %67 olarak saptamışlardır. Bu çalışmada denemeye alınan azadirachtin temelli Nimbecidine, literatürde belirlenenden daha fazla oranda bir etkiye (%68.52) sahip olmuştur.

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Yürütülen bu çalışmada, biyolojik insektisit Bio-Catch®, Bio-Magic®, Nostalgist® ve Priority®, bitkisel ekstrakt Nimbecidine ve geniş spektrumlu bir insektisit olan Chlorpyrifos-ethyl etken maddeli Dursban 4'ün *M. persicae*'ye etkileri hem laboratuvar da petri uygulamaları hem de iklim odasında saksı uygulamaları şeklinde denenmiştir.

Her iki uygulama şeklinde de birçok zararlıya karşı tarım alanlarında geniş uygulama alanı bulan Dursban 4 (Chlorpyrifos-ethyl) daha birinci günde tüm popülasyonun ölümüne neden olmuştur. Yine petri ve saksı uygulamalarında bitkisel ekstrakt Nimbecidine yaprakbitine ikinci derecede etki göstermiş olup, bu etki yedinci günde %68.00 ve 68.52 olarak saptanmıştır. Zararlıya karşı kullanılan biyolojik insektisitlerin (Bio-Catch®, Bio-Magic®, Nostalgist® ve Priority®) etkileri yine her iki yöntemde birbirine yakın olarak bulunmuştur. Bu biyoinsektisitlerin yedinci günde etkileri, petri denemelerinde %35 ila 47 arasında değişirken, saksı denemelerinde yaklaşık %37 ila 54 arasında olmuştur.

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda Chlorpyrifos-ethyl'in kalıntı sorunu ve çevre ile balarlarına olumsuz etkileri konusunda birçok çalışma vardır (40 – 45)]. Bu çalışmada *M. persicae*'ye en etkili olarak bulunmakla birlikte, yukarıdaki yazarların da belirttiği gibi çevreye, hedef olmayan organizmalara ve özellikle balarlarına olumsuz etkileri nedeniyle Chlorpyrifos-ethyl'in mümkün olduğunca kullanılmaması gerektiği kanaatine varılmıştır.

Bu çalışmada zararlıya karşı ikinci derecede etkili bulunan bitkisel ekstrakt Nimbecidine (*Azadirachtin*) ile ilgili olarak yine birçok çalışma bulunmaktadır [38, 46 – 51]. Genel olarak araştırmacılar, neem temelli bitkisel ekstraktların, diğer sentetik pestisitler ile kıyaslandığında çevreye daha az zarar verdiği konusunda ortak düşünceye sahiptir. Bu nedenle bu çalışmada da etkili bulunan Nimbecidine'in *M. persicae*'ye karşı güvenle kullanılabileceği görüşü oluşmuştur.

Diğer entomopatojenlerin *M. persicae*'ye etkileri gerek kimyasal, gerekse bitki ekstraktına göre düşük olmuş ve bu etki hem petri denemelerinde hem de saksı denemelerinde genellikle %50'nin altında

kalmıştır. Bugüne kadar *M. persicae* ile ilgili yapılan çalışmalara bakıldığında; [52], iki entomopatojen fungus (*Pandora delphacis* ve *P. neoaphidis*)'un farklı dozlarının zararlı üzerinde %31.7 ile %93.8 arasında değiştiğini, [33], *B. bassiana*'nın 10 izolatının *M. persicae*'ye etkilerinin yaklaşık %40 ile 100 arasında değiştiğini, [53], entomopatojen funguslardan *Lecanicillium lecanii*, *Paecilomyces farinosus*, *Beauveria bassiana*, *Metarhizium anisopliae*, *Cordyceps scarabaeicola* ve *Nomuraea rileyi*'nin 12 izolatını denedikleri laboratuvar çalışmalarında, *L. lecanii*'nin 41185'nolu izolatının *M. persicae*'ye etkilerinin beşinci günde %100'e ulaştığını, [54], entomopatojen *Lecanicillium longisporum*'un *M. persicae*'ye %56 oranında etkili olduğunu, [55], *B. bassiana* ve *V. lecanii*'nin üçer izolatını denedikleri çalışmalarda bunların etkilerinin %60.17 ile 88.36 arasında saptandığını bildirmektedirler. Bu çalışmada ele alınan entomopatojenlerin *M. persicae*'ye etkileri çok yüksek olmamakla birlikte entegre mücadele çalışmalarında destekleyici etmenler olarak kullanılabilir.

#### Kaynakça

- [1] Remaudiere, G., Remaudiere, M. 1997. Catalogue des Aphididae du Monde (Of the World's Aphididae) Homoptera, Aphidoidea, Preface Par V.F. Eastop, INRA Editions, 473 pp.
- [2] Düzgünes, Z., Tuatay, N., 1956. Türkiye Aphid'leri. Ankara Ziraat Mücadele Enstitüsü Müdürlüğü Sayı, 4: 1-63.
- [3] Bodenheimer, F.S., Swirski, E., 1957. The Aphidoidea of the Middle East. Weizmann Science Press of Israel, Jerusalem, 378 pp.
- [4] Tuatay, N., Remaudière, G., 1964. Première contribution au catalogue des Aphididae (Hom.) de la Turquie. Revue de Pathologie Végétale et d'Entomologie Agricole de France, 43: 243-278.
- [5] Giray, H., 1974. İzmir ili çevresinde Aphididae (Homoptera) familyası türlerine ait ilk liste ile bunların konukçu ve zarar şekilleri hakkında notlar. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 11 (1), 39-69.
- [6] Çanakçıoğlu, H., 1966. Türkiye'de orman ağaçlarına arız olan bitki bitleri (Aphidoidea) üzerinde araştırmalar. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 16(2), 131-190.
- [7] Çanakçıoğlu, H., 1975. The Aphidoidea of Turkey. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları. Yayın No: 189, 309 s.
- [8] Tuatay, N., 1988. Türkiye yaprakbitleri (Homoptera: Aphididae) I. Aphidinae Macropsophini (I. Kısım). Bitki Koruma Bülteni, 28 (1-2), 1-28.
- [9] Tuatay, N., 1990. Türkiye yaprakbitleri (Homoptera: Aphididae) II. Aphidinae Macropsophini (II. Kısım). Bitki Koruma Bülteni, 30 (1-4), 29-44.
- [10] Tuatay, N., 1991. Türkiye yaprakbitleri (Homoptera: Aphididae) III. Aphidinae: Macropsophini (III. Kısım). Bitki Koruma Bülteni, 31 (1-4), 3-18.
- [11] Tuatay, N., 1993. Türkiye yaprakbitleri (Homoptera: Aphididae) IV. Aphidinae: Aphidini (I. Kısım). Bitki Koruma Bülteni, 33 (3-4), 83-106.
- [12] Tuatay, N., 1993. Aphids of Turkey (Homoptera: Aphididae) IV. Aphidinae: Macropsophini Part IV. Bulletin of Plant Protection, 33 (1-2), 83-105.
- [13] Tuatay, N., 1999. Türkiye yaprakbitleri (Homoptera: Aphididae): V. Chaitophinae, Lachninae ve Thelaxinae. Bitki Koruma Bülteni, 39 (1-2), 1-21.
- [14] Toros, S., Uygun, N., Ulusoy, R., Satar, S., Özdemir, I., 2002. Doğu Akdeniz Bölgesi Aphidoidea Türleri. Tarım ve Köyşleri Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü, Ankara. 108 s.
- [15] Görür, G., 2004. Aphid (Homoptera: Aphididae) species on pome fruit trees in Nigde Province of Turkey. Türkiye Entomoloji Dergisi, 28(1), 21-26.
- [16] Uysal, M., Şahbaz, A., Özdemir, I., 2006. Konya ilinde kavaklarda beslenen yaprakbiti (Homoptera: Aphididae) türleri. Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 20(38), 143-149.
- [17] Ayyıldız, Y., Atlıhan, R., 2006. Balıkesir ili sebze alanlarında g.rülen yaprakbiti türleri ve doğal düşmanları. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Bilimleri Dergisi, 16(1), 1-5.
- [18] Barjadze, S., Özdemir, I., Blackman, R., 2014. Two new species of Aphidini Latreille, 1802 (Hemiptera: Aphididae) from Turkey. Zootaxa, 3873 (2), 197-194.
- [19] Barjadze, S., Japoshvili, G., Karaca, İ. Özdemir, I., 2014. Aphids (Hemiptera: Aphidoidea) of Gölcük Natural Park (Isparta Province, Turkey). Munis Entomology & Zoology Journal, 9 (1): 206-213.
- [20] Görür, G., Şenol, O., Gezici, G., Akyıldırım-Beğen, H., Parmaksız, D., 2012. New aphid (Hemiptera: Aphidoidea) records from South Eastern Parts of Turkey. Journal of Insect Biodiversity and Systematics, 03 (3), 257-264.
- [21] Avidov, Z., Harpaz, I., 1969. Plant Pests of Israel. Israel Univ. Press, Jerusalem, 549 pp.
- [22] Kennedy, J.S., Day, M.F., Eastop, V.F., 1962. A Conspectus of Aphids as Vector of Plant Viruses Commonwealth. Inst. Ent., 114 p, London, England.
- [23] Blackman, R.L., Eastop, V.F., 2000. Aphids on The World's Crops: An Identification guide. Second Edition. A Wiley. The Natural History Museum Intenscience Publication, London, England, 414

- pp.
- [24] Kocadal, E., 2006. Kuzey Kıbrıs Türk Cumhuriyeti'ndeki Aphidoidea (Homoptera) Türleri, Bunların Konukçuları, Parazitoit ve Predatörlerinin Belirlenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bitki Koruma Anabilim Dalı, Adana.
- [25] Boukhris-Bouhachem, S., Souissi, R., Turpeau, E., Rouzé-Jouan, J., Fahem, M., Brahim, N.B., Hullé, M., 2007. Aphid Diversity in Tunisia in Relation to Seed Potato Production. *Annales de la Société Entomologique de France (N.S.)*, 43 (3), 311-318.
- [26] Szpeiner, A. 2008. Aphididae (Hemiptera) on Ornamental Plants in Córdoba (Argentina). *A Revista de la Sociedad Entomologica Argentina*, 67 (1-2), 49-56.
- [27] Velioğlu, A.S., Toros, S., 2002. Değişik Bölgelerden Toplanan *Myzus persicae* (Sulz.) (Hom.: Aphididae) Populasyonlarının Bazı İnsektisitlere Karşı Dayanıklılık Düzeylerinin Araştırılması. *Bitki Koruma Bülteni*, 42(1-4), 67-79.
- [28] Vučetić, A., Petrović-Obradović, O., margoritopoulos, J., Skouras, P., 2008. Establishing the resistance of *Myzus persicae* (Sulzer) by molecular methods. *Arch. Biol. Sci., Belgrade*, 60 (3), 493-499.
- [29] Akbar, M.F., Haq, M.A., Parveen, F., Yasmin, N., Khan, M.F.U. 2010. Comparative management of cabbage aphid (*Myzus persicae* (Sulzer) (Aphididae: Hemiptera) through bio and synthetic insecticides. *Pakistan Entomologist*, 32, 12-17.
- [30] Erklıç, L. ve Uygun, N., 1993. Entomopatojen Fungusların Biyolojik Mücadelede Kullanılma Olanakları. *Türkiye Entomoloji Dergisi*, 17, 217-128.
- [31] Mahr, S.E.R., Cloyd, R.A., Mahr, D.L., Sadof, C.S., 2001. Biological control of insects and other pests of greenhouse crops. North Central Regional Publication, 581, 102 pp.
- [32] Abbott, W.S., 1925. A Method of Computing the Effectiveness of an Insecticide. *Journal of Economic Entomology*, 18, 265-267.
- [33] Todorova, S.I., Coderre, D., Côté, J.C., 2000. Pathogenicity of *Beauveria bassiana* Isolates Toward *Leptinotarsa decemlineata* [Coleoptera: Chrysomelidae], *Myzus persicae* [Homoptera: Aphididae] and Their Predator *Coleomegilla maculata lengi* [Coleoptera: Coccinellidae]. *Phytoprotection*, 81(1), 15-22.
- [34] Butt, T.M., İbrahim, L., Bail, B.V., Clark, S.J., 1994. Pathogenicity of the Entomogenous Fungi *Metarhizium anisopliae* and *Beauveria bassiana* Against Crucifer Pests and The Honey Bee. *Biocontrol Science and Technology*, 4, 207-214.
- [35] Cutler, G.C., Ramanaidu, K., Astatkie, T., Isman, M.B., 2009. Green peach aphid, *Myzus persicae* (Hemiptera: Aphididae), reproduction during exposure to sublethal concentrations of imidacloprid and azadirachtin. *Pest Manag Sci*, 65:205-209.
- [36] Saruhan, I., Erper, I., Tuncer, C., Akca, I., 2015. Efficiency of Some Entomopathogenic Fungi as Biocontrol Agents Against *Aphis fabae* Scopoli (Hemiptera: Aphididae). *Pakistan Journal of Agricultural Sciences*, 52, 273-278.
- [37] Saruhan, I., 2018. Efficacy of some entomopathogenic fungi against *Aphis fabae* Scopoli (Hemiptera: Aphididae). *Egyptian Journal of Biological Pest Control*. 28:89.
- [38] El-Salam, A.A., Salem, S.A., El-Kholy, M.Y., 2012. Efficiency of Nimbecidine and Certain Entomopathogenic Fungi Formulations Against Bean Aphids, *Aphis Craccivora* in Broad Bean field. *Archives of Phytopathology and Plant Protection*, 45(19), 2272-2277.
- [39] Akbar, M.F., Rana, H.U., Parveen, F., 2014. Management of Cauliflower Aphid (*Myzus Persicae* (Sulzer) Aphididae: Hemiptera) Through Environment Friendly Bioinsecticides. *Pak. Entomol.*, 36(1), 25-30.
- [40] Ay, R., Karaca, İ., Seçilmiş, H., 2003. Isparta İlinde Elma Bahçelerinde Yaygın Kullanılan Chlorpyrifos ve Diazinon'un Kalıntı Düzeylerinin HPLC ile Belirlenmesi. *Türkiye Entomoloji Dergisi*, 27(4), 293-304.
- [41] Solomon, K.R., Williams, W.M., Mackay, D., Purdy, J., Giddings J.M., Giesy, J.P., 2014. Properties and Uses of Chlorpyrifos in The United States. *Egyptian Journal of Biological Pest Control*, 231, 13-34.
- [42] Cutler, G. C., Purdy, J., Giesy, J.P., Solomon, K.R., 2014. Risk to Pollinators from The Use of Chlorpyrifos in The United States. J.P. Giesy and K.R. Solomon (Ed.), *Ecological Risk Assessment for Chlorpyrifos in Terrestrial and Aquatic Systems in the United States*, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 231, 219-265.
- [43] Mackay, D., Giesy, J.P., Solomon, K.R., 2014. Fate in The Environment and Long-Range Atmospheric Transport of The Organophosphorus Insecticide, Chlorpyrifos and Its Oxon. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 231, 35-76.
- [44] Tong, Z., Duan, J., Wu, Y., Liu, Q., He, Q., Shi, Y., Cao, H., 2018. A Survey of Multiple Pesticide Residues in Pollen and Beebread Collected in China. *Science of The Total Environment*, 640, 1578-1586.
- [45] Karahan, A., Kutlu, M.A., Gül, A., Karaca, İ., 2018. The Effect of Pesticides on Honey Bees. 6th



- International Muğla Beekeeping and Pine Honey Congress, 15-19 October, Muğla, 84-90.
- [46] Singh, K., Singh, A., Singh, D.K., 1996. Molluscicidal Activity of Neem (*Azadirachta indica* A. Juss). *Journal of Ethnopharmacology*, 52(1), 35-40.
- [47] Mondal D., Barat, S., Mukhopadhyay, M.K., 2007. Toxicity of Neem Pesticides on a Fresh Water Loach, *Lepidocephalichthys guntea* (Hamilton Buchanan) of Darjeeling District in West Bengal. *Journal of Environmental Biology*. 28(1), 119-122.
- [48] Murugesan, N., Murugesan, T., 2009. Bioefficacy of Some Plant Products Against Brinjal Fruit Borer, *Leucinodes orbonalis* Guenee (Lepidoptera: Pyralidae). *Journal of Biopesticides*, 2(1), 60-63.
- [49] Singh, P.K., Ansari, B.A., 2010. Effect of Neem-Based Formulations (Nimbecidine and Ultineem) on the Sparing Success of Zebrafish *Danio rerio* (Cyprinidae). *Bioscan*, 5, 669-672.
- [50] Shoaib, M.A., Mahmoud, M.F., Loutfy, N, Tawfic, M.A., Barta, M., 2010. Effect of Botanical Insecticide Nimbecidine® on Food Consumption and Egg Hatchability of the Terrestrial Snail *Monacha obstructa*. *J Pest Sci* (2010) 83:27-32.
- [51] Bhardwaj, A.K., Ansari, B.A., 2015. Effect of Nimbecidine and Neemazal on the Developmental Programming of Cotton Pest, *Earias vittella*. *Journal of Entomology and Zoology Studies*, 3(1), 38-42.
- [52] Xu, J.H., Feng, M.G., 2000. The Time-Dose-Mortality Modeling and Virulence Indices for Two Entomophthoralean Species, *Pandora delphacis* and *P. neoaphidis*, Against the Green Peach Aphid, *Myzus persicae*. *Biological Control*, 17(1), 29-34.
- [53] Vu, V.H., Hong, S.I., Kim, K., 2007. Selection of Entomopathogenic Fungi for Aphid Control. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 104(6), 498-505.
- [54] Down, R.E., Cuthbertson, A.G., Mathers, J.J., Walters, K.F., 2009. Dissemination of the Entomopathogenic Fungi, *Lecanicillium longisporum* and *L. muscarium*, by The Predatory Bug, *Orius laevigatus*, To Provide Concurrent Control of *Myzus persicae*, *Frankliniella occidentalis* and *Bemisia tabaci*. *Biological Control*, 50(2), 172-178.
- [55] Khan, M., Khalil, S.K., 1990. Biological Control of Aphid With an Entomopathogenic Fungus. *Pakistan Journal of Agricultural Research*, 11(3), 174-177.

## An Efficient Electronic Checkbook Scheme with Mutual Authentication

İsa SERTKAYA <sup>\*1</sup>, Öznur KALKAR<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>TÜBİTAK BİLGEM, UEKAE, MCS Labs & BC Labs, 41470, Kocaeli, Türkiye

<sup>1</sup>(ORCID:https://orcid.org/0000-0002-4739-0515)

<sup>2</sup>(ORCID:https://orcid.org/0000-0002-7875-3892)

(Alınış / Received: 17.01.2019, Kabul / Accepted: 13.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Keywords

Cryptography,  
Security,  
E-commerce,  
Electronic checkbook,  
Electronic check,  
Mutual authentication

**Abstract:** In 1988, Chaum *et al.* introduced the idea of electronic check. Then, Pasupathinathan *et al.* tried to come up with an electronic checkbook scheme. However, their scheme requires signature for each e-check and is not considered as an e-checkbook. Later, three e-checkbook propositions are made by T.H Chen *et al.*, Chang *et al.*, and C.L. Chen *et al.* based on the scheme of W.K. Chen *et al.*. Recently, Sertkaya and Kalkar showed that these three e-checkbook schemes are susceptible to e-check forgery and/or e-check manipulation attacks. They also proposed fixes for these schemes. Nonetheless, fixed versions also carry out drawbacks of the original schemes, like heavy hashing computations, time-synchronization issues, and multiple communication rounds. This study offers an efficient and secure e-checkbook scheme with mutual authentication.

## Karşılıklı Kimlik Doğrulaması Sağlayan Etkin Elektronik Çek Defteri Şeması

### Anahtar Kelimeler

Kriptografi,  
Güvenlik,  
E-ticaret,  
Elektronik çek defteri,  
Elektronik çek,  
Karşılıklı kimlik doğrulama

**Özet:** 1988'de Chaum vd. elektronik çek fikrini ortaya attılar. Ardından, Pasupathinathan vd. elektronik çek defteri çözümü üretmeye çalıştılar. Fakat sistemlerinde her bir çek için bir imza bulunduğu için, tam bir elektronik çek defteri çözümü sayılmaz. Daha sonra T.H. Chen vd., Chang vd. ve C.L. Chen vd., W.K. Chen vd.'nin çözümünü geliştiren çek defteri sistemleri önerdiler. Yakın zamanda Sertkaya ve Kalkar önerilen bu sistemlerin, çek sahteciliğine ve manipulasyonlarına karşı dayanıklı olmadıklarını gösterdiler. Ayrıca, bu sistemlerin nasıl düzeltileceğine dair çözümler önerdiler. Bu sistemlerin güvenli versiyonları hala daha eski hallerinin temel problemlerini taşımaktadırlar; örneğin, fazla sayıda özet hesaplama, zaman senkronizasyon problemleri ve çok sayıda iletişim turu. Bu çalışma, karşılıklı kimlik doğrulaması sağlayan verimli ve güvenli bir elektronik çek defteri şeması önermektedir.

### 1. Introduction

Paper check, or shortly check, is a payment instrument that transfers money from payer's checking account to the receiver when deposited. Basically, there are four actors in a paper check system. Two of them are the payer and the payee, and the other two are their banks which are called issuer and acquirer, respectively. A payer gets a checkbook from an issuer bank, writes a check to a payee. Then the payee deposits this check to her own bank which has the role of acquirer. Finally, the acquirer bank initiates inter-bank transactions with the issuer bank and this results in deduction of desired amount from payer's account into payee's account. This process is described in Figure 1. Electronic check, shortly e-check, is electronic form of paper check. Same as paper check system, there are four entities: payer, payee, issuer bank, and acquirer bank. Payment process is also similar to paper check system and can be seen in Figure 1.

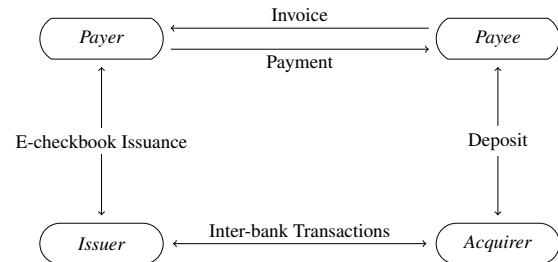


Figure 1. Conceptual E-checkbook Architecture Model

In 2016, 27 trillion USD transferred by checks in USA, according to [3]. In Turkey, 681 billion USD transferred by checks in the same year [3]. Paper check system causes large processing costs and forgery problems. In order to prevent these problems and keep up with digitized world's needs, e-check systems need to be studied. In this study, we propose an efficient and secure e-checkbook mechanism

with mutual authentication of the payer and the payee.

### 1.1. Related Work

The idea of electronic check is introduced by Chaum, Fiat, and Naor in [6] in which they also proposed an offline e-check system. However, the proposed scheme has very high computational complexity. An improved version is proposed [7] by Chaum *et al.*, but the amount needs to be determined before e-check issuance. Later, another offline e-check mechanism is given by Brands [4] based on the representation problem and claimed to be more efficient than [6, 7].

An analysis and comparison of initial propositions on electronic payment systems is given by Yu, Hsi, and Kuo [24] and FSTC E-check [2] and SET [22] are among the studied systems. A scheme based on partially blind RSA-based signatures and one-way accumulators is proposed by Kim and Oh [14], but again the amount needs to be determined before e-check issuance. In 2005, W. K. Chen suggested a solution [10] where the amount no longer needs to be determined before e-check issuance, instead it is embedded within e-check.

In traditional checkbook system, the bank issues a checkbook to the customer with multiple leaves. Satisfiability of the same property in the electronic version is an interesting topic. However, aforementioned mechanisms require the payer to interact with the issuer for each e-check issuance, and hence are not e-checkbook mechanisms. To the best of authors' knowledge, the first attempt on e-checkbook scheme is presented by Pasupathinathan, Pieprzyk, and Wang [17]. At the end of issuance phase, the payer gets an e-checkbook with different Schnorr signatures [20] for each e-check. Even though the payer is no longer required to interact with the issuer bank for each e-check payment, computation and storage complexity is linear with respect to the number of e-checks. Achieving constant computational complexity and constant storage is then studied.

Three e-checkbook schemes are proposed based on W.K. Chen's scheme [10] and all three [5, 8, 9] satisfy constant computational complexity and storage property. However, all of them are shown to be not secure [21]. Indeed, T.H. Chen *et al.* [9] is not secure against e-check manipulation and e-check forgery attacks, and Chang *et al.* [5] and C.L. Chen *et al.* [8] are susceptible to e-check manipulation.

Up to our knowledge, there are no new e-checkbook propositions except [21], but research about e-check is ongoing. An e-check scheme that satisfies anonymity and transferability is proposed by Hinarejos *et al.* [12]. Later security enhanced version of 3D-Secure protocol is given by Plateaux *et al.* [18]. Again, these schemes require e-check issuance for each e-check payment.

Finally, Sertkaya and Kalkar proposed secure versions of [5, 8, 9]. However, even though they become secure, they still suffer from the complexity of underlying computations.

### 1.2. Our Contribution

In this study, we focus on designing an efficient and secure electronic checkbook scheme with mutual authentication.

There are four e-checkbook proposals [5, 8, 9, 21] and three of them [5, 8, 9] are already broken [21]. The last proposal fixes these three schemes. However, each of them have drawbacks even though they become secure. [9] contains heavy hashing computations, [5] suffers from time synchronization problems and requires heavy computation for large amounts and [8] involves multiple rounds and requires predefined maximum total face value for e-checkbook. In this study, we propose a secure and efficient e-checkbook scheme with mutual authentication.

### 1.3. Organization

The rest of this paper is organized as follows. Cryptographic primitives and security notions are defined in Section 2. Proposed scheme is given in Section 3. Security and performance of the proposed mechanism is analyzed in Section 4 and Section 5, respectively. Finally, Section 6 concludes the article.

## 2. Preliminaries and Security Model

### 2.1. Cryptographic Primitives

Here, we summarize the cryptographic primitives that are going to be used in the proposed e-checkbook scheme, the definitions are given with respect to the book of [13] as much as possible, for further details please refer to and the references therein.

We use “ $a||b$ ” to denote the ordered concatenation of two strings  $a$  then  $b$ .  $\{0, 1\}^*$  and  $\{0, 1\}^\kappa$  denotes an arbitrary length bit-string and a bit string of length  $\kappa$ , respectively.

**Cryptographically Secure Hash:**  $\mathcal{H} : \{0, 1\}^* \rightarrow \{0, 1\}^\kappa$  is a *pre-image resistant hash function*, and  $\mathcal{H}^x(\cdot)$  is used for denoting iteratively computing  $x$ -th hash of the given input. For formal definition of pre-image resistance of hash function please refer to [19].

**Public-key Encryption:** A CCA-secure public-key encryption system consists of four polynomial time algorithms  $\text{Pub} = (\mathcal{G}_{\text{pub}}, \mathcal{K}_{\text{pub}}, \mathcal{E}_{\text{pub}}, \mathcal{D}_{\text{pub}})$  described as follows.

- $\mathcal{G}_{\text{pub}}(1^\kappa) \rightarrow \text{pp}_{\text{pub}}$ . Setup phase takes a security parameter  $\kappa$  as input and outputs public parameters  $\text{pp}_{\text{pub}}$  for the encryption scheme.
- $\mathcal{K}_{\text{pub}}(\text{pp}_{\text{pub}}) \rightarrow (\text{sk}_{\text{pub}}, \text{pk}_{\text{pub}})$ . Given public parameters  $\text{pp}_{\text{pub}}$ , key generation phase creates a private and public encryption key pair for a user.
- $\mathcal{E}_{\text{pub}}(\text{pk}_{\text{pub}}, m) \rightarrow c$ . Given a public key  $\text{pk}_{\text{pub}}$  and a message  $m$ ,  $\mathcal{E}_{\text{pub}}$  encrypts the message  $m$  and outputs ciphertext  $c$ .
- $\mathcal{D}_{\text{pub}}(\text{sk}_{\text{pub}}, c) \rightarrow m$ . Given a private key  $\text{sk}_{\text{pub}}$  and a ciphertext  $c$ ,  $\mathcal{D}_{\text{pub}}$  decrypts  $c$  to  $m$  or outputs  $\perp$  if decryption fails.

For indistinguishable under a chosen-ciphertext attack (or is CCA-secure) property of  $\text{Pub}$ , please refer to [13, Definition 11.8 at page 389].

**Digital Signature:**  $\text{Sig} = (\mathcal{G}_{\text{sig}}, \mathcal{K}_{\text{sig}}, \mathcal{S}_{\text{sig}}, \mathcal{V}_{\text{sig}})$  is a strongly unforgeable digital signature scheme, where each algorithm is given as follows.

- $\mathcal{G}_{\text{sig}}(1^\kappa) \rightarrow \text{pp}_{\text{sig}}$ . Setup phase takes a security parameter  $\kappa$  as input and outputs public parameters  $\text{pp}_{\text{sig}}$  for the signature scheme.
- $\mathcal{K}_{\text{sig}}(\text{pp}_{\text{sig}}) \rightarrow (\text{sk}_{\text{sig}}, \text{pk}_{\text{sig}})$ . Given the public parameters  $\text{pp}_{\text{sig}}$ ,  $\mathcal{K}_{\text{sig}}$  algorithm generates a private and public signing key pair for a user.
- $\mathcal{V}_{\text{sig}}(\text{pk}_{\text{sig}}, m, \sigma) \rightarrow b$ . Given a public signing key  $\text{pk}_{\text{sig}}$ , a message  $m$  and signature  $\sigma$ , outputs  $b = 1$  if the signature  $\sigma$  is valid, otherwise outputs  $b = 0$ .

For formal definition of strongly existential forgery under chosen message attack, please refer to [1, 11].

In the next section, our scheme will be constructed regarding the definitions given above. In order to realize the scheme concretely, one can refer to [16] for standard  $\mathcal{H}$ , Pub and Sig choices. Naturally, the secret keys of the involved entities play key role in source authentication, non-repudiation and integrity assurance. Therefore, we assume that protection of these keys in a tamper-proof secure storage is assured, indeed one can refer to [15] for NIST FIBS 140-2 standards.

## 2.2. Security Notions

In this section, we follow the same notation and definitions given in [21]. As given in Figure 1, an e-checkbook scheme involves four entities:

- **Issuer:** The bank that issues e-checkbook for its registered customers/users, deploys the actual e-check settlement, and makes the money transfers.
- **Payer:** A customer of the Issuer bank, who wants to get an e-checkbook and make payments with e-checks.
- **Payee:** An entity who receives an e-check from a payer. Upon receiving an e-check, payee makes necessary verification and requests the check settlement via her own bank.
- **Acquirer:** The bank who keeps the payee's bank account.

Since the inter-bank transmissions can be handled by the banks by utilizing the existent mechanisms, for simplicity, we are going to assume the Issuer and the Acquirer banks are the same and denote by B. As in the paper-check schemes, we assume that the involved banks are honest and only follow the protocol. On the other hand, the payer and the payee, who are respectively denoted by U and M, will be assumed to be malicious, and thus they would try to circumvent the protocol whenever possible.

Following the above assumptions, any adversary A (a malicious payer, payee or an eavesdropper) may perform the following attacks.

- **E-checkbook forgery:** unauthorized creation of a verifiable e-checkbook, as if it is issued by B,
- **E-check forgery:** unauthorized creation of a verifiable new e-check, as if it is spent by U,

- **E-check manipulation:** manipulation (changing the payee, the amount or the date) of a transmitted e-check,
- **Double spending:** paying with the same indexed e-check more than once, probably with different payee, amount or date,
- **Replay attack:** depositing same e-check more than once.

In order to resist these attacks, any e-checkbook scheme should satisfy the following requirements.

- **E-checkbook validation:** E-checkbook is issued by B for U,
- **E-check validation:** E-check belongs to an e-checkbook issued for U by B,
- **E-check integrity:** E-check has not been manipulated since it was created.
- **Source authentication:** Deposited e-check is created by U.

## 3. Proposed Scheme

Our proposition consists of four phases; namely Initializing, Issuing, Paying, and Depositing phases. Initializing phase describes the process of public parameter generation, creation of public-private keys of the involved entities. A registered user acquires an e-checkbook by following Issuing phase together with the bank. How a user creates an e-check belonging to her e-checkbook is given in Paying Phase. Finally, the Depositing phase outlines how a payee gets her payment interacting with the bank.

Any e-check possess payee's public signing key, the amount value  $a$ , and date value  $d$  along with e-checkbook page index  $i$  and source authenticator hash chain value  $\mathcal{H}^{r-i}(\alpha)$ , in encrypted and signed forms. Here, date is not restricted, it can be used as the e-check creation or payment date.

---

### Algorithm 1 Initializing Phase:

---

**Input:** security parameter  $\kappa$

- 1: B runs  $\mathcal{G}_{\text{pub}}(1^\kappa)$  and  $\mathcal{K}_{\text{pub}}(\text{pp}_{\text{pub}})$ , creates  $(\text{sk}_{\text{pub}}^B, \text{pk}_{\text{pub}}^B)$ ,
  - 2: B runs  $\mathcal{G}_{\text{sig}}(1^\kappa)$  and  $\mathcal{K}_{\text{sig}}(\text{pp}_{\text{sig}})$ , creates  $(\text{sk}_{\text{sig}}^B, \text{pk}_{\text{sig}}^B)$ ,
  - 3: B publishes  $\{\mathcal{H}, \text{pp}_{\text{pub}}, \text{pp}_{\text{sig}}, \text{pk}_{\text{pub}}^B, \text{pk}_{\text{sig}}^B\}$  while keeping  $\{\text{sk}_{\text{pub}}^B, \text{sk}_{\text{sig}}^B\}$  as secret.
  - 4: Any user U, payer or payee, creates  $(\text{sk}_{\text{pub}}^U, \text{pk}_{\text{pub}}^U)$  and  $(\text{sk}_{\text{sig}}^U, \text{pk}_{\text{sig}}^U)$  pairs and publishes  $\{\text{pk}_{\text{pub}}^U, \text{pk}_{\text{sig}}^U\}$  while keeping  $\{\text{sk}_{\text{pub}}^U, \text{sk}_{\text{sig}}^U\}$  as secret.
- 

After the Initializing Phase, a payer U registers with the bank B and acquires an e-checkbook with  $r$  checks as follows. Here, public keys of the involved entities are published in an authentic channel.

---

**Algorithm 2** Issuing Phase:
 

---

- Inputs:** B's public keys  $\{\text{pk}_{\text{sig}}^B, \text{pk}_{\text{pub}}^B\}$  and secret keys  $\{\text{sk}_{\text{sig}}^B, \text{sk}_{\text{pub}}^B\}$
- 1: U first selects  $\alpha \leftarrow \{0, 1\}^K$  uniformly at random,
  - 2: U computes  $\beta = \mathcal{E}_{\text{pub}}(\text{pk}_{\text{pub}}^B, \mathcal{H}^r(\alpha) || \text{pk}_{\text{sig}}^U)$ .
  - 3: U sends  $\{\beta, r\}$  to B for signing.
  - 4: Upon receiving  $\{\beta, r\}$ , B decrypts  $\mathcal{H}^r(\alpha) || \text{pk}_{\text{sig}}^U = \mathcal{D}_{\text{pub}}(\text{sk}_{\text{pub}}^B, \beta)$ , and signs  $\sigma_U = \mathcal{S}_{\text{sig}}(\text{sk}_{\text{sig}}^B, \mathcal{H}^r(\alpha) || \text{pk}_{\text{sig}}^U)$ . Then stores  $\{\sigma_U, r\}$  and sends  $\sigma_U$  back to U,
  - 5: U checks  $\mathcal{V}_{\text{sig}}(\text{pk}_{\text{sig}}^B, \mathcal{H}^r(\alpha) || \text{pk}_{\text{sig}}^U, \sigma_U) \stackrel{?}{=} 1$  holds, if so  $(\alpha, \mathcal{H}^r(\alpha), \sigma_U, r)$ -tuple is kept secret.
- 

After successfully generating an e-checkbook  $(\alpha, \mathcal{H}^r(\alpha), \sigma_U, r)$ , assume that U has used  $i - 1$  ( $i < r$ ), checks and wants to attach a face value  $a$ , and date  $d$ , for the payee M to the  $i$ -th e-check. Then U follows the Paying Phase.

---

**Algorithm 3** Paying Phase:
 

---

- Inputs:**  $(\alpha, \mathcal{H}^r(\alpha), \sigma_U, r)$ ,  $i, a, d$
- 1: U computes
 
$$\beta_{UM}^i = \mathcal{E}_{\text{pub}}(\text{pk}_{\text{pub}}^M, i || \mathcal{H}^{r-i}(\alpha) || a || d),$$

$$\sigma_{UM}^i = \mathcal{S}_{\text{sig}}(\text{sk}_{\text{sig}}^U, i || \mathcal{H}^{r-i}(\alpha) || a || d || \text{pk}_{\text{sig}}^M).$$
  - 2: U sends the tuple  $(\beta_{UM}^i, \sigma_{UM}^i, \sigma_U)$  to M as the face-value attached e-check.
- 

---

**Algorithm 4** Depositing Phase:
 

---

- Inputs:** B's public keys  $\{\text{pk}_{\text{sig}}^B, \text{pk}_{\text{pub}}^B\}$  and secret keys  $\{\text{sk}_{\text{sig}}^B, \text{sk}_{\text{pub}}^B\}$ , received e-check  $(\beta_{UM}^i, \sigma_{UM}^i, \sigma_U)$ .
- 1: M decrypts  $i || \mathcal{H}^{r-i}(\alpha) || a || d = \mathcal{D}_{\text{pub}}(\text{sk}_{\text{pub}}^M, \beta_{UM}^i)$  with her secret key  $\text{sk}_{\text{pub}}^M$ ,
  - 2: M verifies the signatures as follows.
 
$$\mathcal{V}_{\text{sig}}(\text{pk}_{\text{sig}}^U, i || \mathcal{H}^{r-i}(\alpha) || a || d || \text{pk}_{\text{sig}}^M, \sigma_{UM}^i) \stackrel{?}{=} 1,$$

$$\mathcal{V}_{\text{sig}}(\text{pk}_{\text{sig}}^B, \mathcal{H}^i(\mathcal{H}^{r-i}(\alpha)) || \text{pk}_{\text{sig}}^U, \sigma_U) \stackrel{?}{=} 1.$$
  - 3: M computes
 
$$\beta_{MB}^i = \mathcal{E}_{\text{pub}}(\text{pk}_{\text{pub}}^B, i || \mathcal{H}^{r-i}(\alpha) || a || d),$$

$$\sigma_{MB}^i = \mathcal{S}_{\text{sig}}(\text{sk}_{\text{sig}}^M, i || \mathcal{H}^{r-i}(\alpha) || a || d || \text{pk}_{\text{sig}}^B).$$
  - 4: M sends the tuple  $(\beta_{MB}^i, \sigma_{MB}^i, \sigma_{UM}^i, \sigma_U)$  to B.
  - 5: B decrypts  $i || \mathcal{H}^{r-i}(\alpha) || a || d = \mathcal{D}_{\text{pub}}(\text{sk}_{\text{pub}}^B, \beta_{MB}^i)$  with her secret key  $\text{sk}_{\text{pub}}^B$ ,
  - 6: B first assure that  $(i, \mathcal{H}^{r-i}(\alpha))$  was not already spent, then verifies
 
$$\mathcal{V}_{\text{sig}}(\text{pk}_{\text{sig}}^M, i || \mathcal{H}^{r-i}(\alpha) || a || d || \text{pk}_{\text{sig}}^B, \sigma_{MB}^i) \stackrel{?}{=} 1,$$

$$\mathcal{V}_{\text{sig}}(\text{pk}_{\text{sig}}^U, i || \mathcal{H}^{r-i}(\alpha) || a || d || \text{pk}_{\text{sig}}^M, \sigma_{UM}^i) \stackrel{?}{=} 1,$$

$$\mathcal{V}_{\text{sig}}(\text{pk}_{\text{sig}}^B, \mathcal{H}^i(\mathcal{H}^{r-i}(\alpha)) || \text{pk}_{\text{sig}}^U, \sigma_U) \stackrel{?}{=} 1.$$
  - 7: After verifying all the signatures, B records  $(i, \mathcal{H}^{r-i}(\alpha), a, d, \text{pk}_{\text{sig}}^M)$ , deducts the amount  $a$  from U's account, adds it into the M's account  $b$ , and informs M.
- 

Whenever a payee M receives an e-check, she first verify that the e-check belongs to an e-checkbook issued by B for U and is created and signed with the desired amount, date, and then send it to the bank B for depositing and double-spending control.

#### 4. Security Analysis

This section discusses security properties of the proposed scheme.

##### 4.1. Correctness

At the Issuing Phase (Algorithm 2), the checkbook owner U checks if  $\mathcal{V}_{\text{sig}}(\text{pk}_{\text{sig}}^B, \mathcal{H}^r(\alpha) || \text{pk}_{\text{sig}}^U, \sigma_U) = 1$ . Due to well-definedness of the digital signature scheme and B honestly following the protocol with  $\sigma_U = \mathcal{S}_{\text{sig}}(\text{sk}_{\text{sig}}^B, \mathcal{H}^r(\alpha) || \text{pk}_{\text{sig}}^U)$ , we always have

$$\mathcal{V}_{\text{sig}}(\text{pk}_{\text{sig}}^B, \mathcal{H}^r(\alpha) || \text{pk}_{\text{sig}}^U, \mathcal{S}_{\text{sig}}(\text{sk}_{\text{sig}}^B, \mathcal{H}^r(\alpha) || \text{pk}_{\text{sig}}^U)) = 1.$$

During the Depositing Phase (Algorithm 4), the same signature is also verified by M and B. Additionally,  $\sigma_{UM}$  is checked by both M and B while  $\sigma_{MB}$  is checked by only B. Whenever M and B verify these signatures, the followings hold accordingly.

$$\mathcal{V}_{\text{sig}}(\text{pk}_{\text{sig}}^U, m || \text{pk}_{\text{sig}}^M, \mathcal{S}_{\text{sig}}(\text{sk}_{\text{sig}}^U, m || \text{pk}_{\text{sig}}^M)) = 1,$$

$$\mathcal{V}_{\text{sig}}(\text{pk}_{\text{sig}}^M, m || \text{pk}_{\text{sig}}^B, \mathcal{S}_{\text{sig}}(\text{sk}_{\text{sig}}^M, m || \text{pk}_{\text{sig}}^B)) = 1,$$

where  $m = i || \mathcal{H}^{r-i}(\alpha) || a || d$ .

##### 4.2. Mutual authentication

At the Issuing phase, U verifies the signature  $\sigma_U$  of B which authenticates B. Note that U keeps  $\alpha$  secret. This together with pre-image resistance property of  $\mathcal{H}$  and U's signature authenticates the source of the  $i$ -th e-check. At the Paying Phase, U encrypts " $i || \mathcal{H}^{r-i}(\alpha) || a || d$ " for the payee M and signs " $i || \mathcal{H}^{r-i}(\alpha) || a || d || \text{pk}_{\text{sig}}^M$ " with her secret signing key. Only M, with her secret key  $\text{sk}_{\text{pub}}^M$ , can decrypt  $\beta_{UM}^i$ . Additionally, by verifying the signatures  $\sigma_{UM}^i$  and  $\sigma_U$ , M authenticates U and B, respectively. At the Depositing Phase, only B can decrypt  $\beta_{MB}^i$ , and furthermore B can authenticate both U and M by verifying the signatures  $\sigma_{UM}^i$  and  $\sigma_{MB}^i$ .

##### 4.3. E-checkbook unforgeability

Suppose that an adversary A is able to forge an e-checkbook as  $(\alpha', \mathcal{H}^r(\alpha'), \sigma_U', r')$ -tuple for a victim U. Since U's  $\{\text{sk}_{\text{pub}}^U, \text{sk}_{\text{sig}}^U\}$  keys are kept secret, A can manage to forge the e-checkbook only if she can forge B's signature as  $\sigma_U' = \mathcal{S}_{\text{sig}}(\text{sk}_{\text{sig}}^B, \mathcal{H}^r(\alpha') || \text{pk}_{\text{sig}}^U)$ , which contradicts with the strongly existential unforgeability under chosen message attack property of the digital signature scheme.

##### 4.4. E-check unforgeability

Suppose that an adversary A has gathered all the e-checks  $(\beta_{UM}^j, \sigma_{UM}^j, \sigma_U)$  of U up to  $i$ -th e-check. Since no information is sent unencrypted within the e-check tuple,



only a malicious payee can get further insight about the intercepted e-check. In order to cover all adversaries, we assume that A has the knowledge of  $(j, \mathcal{H}^{r-j}(\alpha), a^j, d^j)$  for some  $1 \leq j \leq i < r$ . In order to successfully forge the  $i + 1$ -th e-check, A needs to compute

$$\begin{aligned}\beta_{UM}^{i+1} &= \mathcal{E}_{\text{pub}}(\text{pk}_{\text{pub}}^M, i+1 || \mathcal{H}^{r-(i+1)}(\alpha) || a || d), \\ \sigma_{UM}^{i+1} &= \mathcal{S}_{\text{sig}}(\text{sk}_{\text{sig}}^U, i+1 || \mathcal{H}^{r-(i+1)}(\alpha) || a || d || \text{pk}_{\text{sig}}^M),\end{aligned}$$

for some payee M, amount  $a$  and date  $d$ . Here A faces two challenges. First, she should be able compute  $\mathcal{H}^{r-(i+1)}(\alpha)$  from  $\mathcal{H}^{r-j}(\alpha)$  for some  $1 \leq j \leq i < r$ . Second she should forge signature for  $(i+1, \mathcal{H}^{r-(i+1)}(\alpha), a, d)$  on behalf of U. Former contradicts with the pre-image resistance of the cryptographically secure hash function  $\mathcal{H}$ , latter contradicts with the strongly existential unforgeability under chosen message attack property of the digital signature scheme Sig. Hence, we can conclude the scheme is secure against e-check forgeability attacks.

#### 4.5. E-check manipulation resistance

E-check manipulation can be modeled in two different cases. In the first case, say **E-check manipulation Type-I**, an adversary A gathers the information sent between U, M and B and blocks if necessary. Then A tries to change the payee or the amount attached to the e-check. In the second case (**E-check manipulation Type-II**), the payee M behaves maliciously and tries to change the amount  $a$  and/or date  $d$ . We are going to analyze these two cases independently.

**E-check manipulation Type-I.** Assume that an adversary A, other than the payee M, intercepts a transmission of the  $i$ -th e-check  $(\beta_{UM}^i, \sigma_{UM}^i, \sigma_U)$  for some  $1 \leq i \leq r$  that is sent from the payer U to the payee M and blocks transmission of  $(\beta_{MB}^i, \sigma_{MB}^i, \sigma_{UM}^i, \sigma_U)$  from M to B. A can manage to manipulate the  $i$ -th e-check only if she can construct

$$\begin{aligned}\beta_{UM'}^i &= \mathcal{E}_{\text{pub}}(\text{pk}_{\text{pub}}^{M'}, i || \mathcal{H}^{r-i}(\alpha) || a' || d), \\ \sigma_{UM'}^i &= \mathcal{S}_{\text{sig}}(\text{sk}_{\text{sig}}^U, i || \mathcal{H}^{r-i}(\alpha) || a' || d || \text{pk}_{\text{sig}}^{M'}), \\ \beta_{M'B}^i &= \mathcal{E}_{\text{pub}}(\text{pk}_{\text{pub}}^B, i || \mathcal{H}^{r-i}(\alpha) || a' || d), \\ \sigma_{M'B}^i &= \mathcal{S}_{\text{sig}}(\text{sk}_{\text{sig}}^{M'}, i || \mathcal{H}^{r-i}(\alpha) || a' || d || \text{pk}_{\text{sig}}^B).\end{aligned}$$

In order to learn  $\mathcal{H}^{r-i}(\alpha)$  value, A needs to either break public-key encryption scheme Pub or compute a pre-image from some formerly known  $\mathcal{H}^{r-j}(\alpha)$  with  $1 \leq j < i \leq r$ . However, these two cases contradict with the security assumptions of Pub and  $\mathcal{H}$ , respectively. Even if A has the knowledge of  $(i, \mathcal{H}^{r-i}(\alpha), a, d)$ , she needs to forge  $\sigma_{UM'}^i$  and  $\sigma_{M'B}^i$ , which also contradicts with the security assumption of the digital signature scheme Sig.

**E-check manipulation Type-II.** Suppose a malicious payee M aims to perform e-check manipulation by trying to change the amount  $a$  to  $a'$ ,  $d$  to  $d'$ , or both. She knows  $i$ -th e-check  $(\beta_{UM}^i, \sigma_{UM}^i, \sigma_U)$  for some  $1 \leq i \leq r$  that is sent from the payer U to the payee M. She can compute

$$\begin{aligned}\beta_{UM}^i &= \mathcal{E}_{\text{pub}}(\text{pk}_{\text{pub}}^M, i || \mathcal{H}^{r-i}(\alpha) || a' || d'), \\ \beta_{MB}^i &= \mathcal{E}_{\text{pub}}(\text{pk}_{\text{pub}}^B, i || \mathcal{H}^{r-i}(\alpha) || a' || d'), \\ \sigma_{MB}^i &= \mathcal{S}_{\text{sig}}(\text{sk}_{\text{sig}}^M, i || \mathcal{H}^{r-i}(\alpha) || a' || d' || \text{pk}_{\text{sig}}^B),\end{aligned}$$

and lets  $\beta_{MB}^i := \beta_{MB}^i$  and  $\sigma_{MB}^i := \sigma_{MB}^i$ . However, in the Depositing Phase (at Step 4 of Algorithm 4), B expects  $(\beta_{MB}^i, \sigma_{MB}^i, \sigma_{UM}^i, \sigma_U)$  from M. Based on the strongly existential unforgeability under chosen message attack property of digital signature Sig, M cannot forge

$$\sigma_{UM}^i = \mathcal{S}_{\text{sig}}(\text{sk}_{\text{sig}}^U, i || \mathcal{H}^{r-i}(\alpha) || a' || d' || \text{pk}_{\text{sig}}^M).$$

On the other hand, if M tries to send modified tuple  $(\beta_{MB}^i, \sigma_{MB}^i, \sigma_{UM}^i, \sigma_U)$  to B for e-check settlement; naturally, B finds out that the verification of the  $\sigma_{UM}^i$  fails and therefore rejects the depositing request.

Hence in both cases, provided that the security assumptions for underlying cryptographic primitives hold, the proposed scheme is resistant against e-check manipulation attacks.

#### 4.6. Double-spending resistance

At Depositing Phase (Algorithm 4), B first checks if the e-check is already recorded and records  $(i, \mathcal{H}^{r-i}(\alpha), a, d, \text{pk}_{\text{sig}}^M)$  as spent  $i$ -th e-check before transferring the amount from payer's account to the payee's account. B acts by first come first served rule. Hence, if a malicious payer U creates two different e-check as the  $i$ -th e-check, only the first received one will be settled and the second will be rejected. Thus, the proposed scheme is secure against double-spending problem.

#### 4.7. Replay attack resistance

Similar arguments apply here. B assures the e-check is not already recorded and records  $(i, \mathcal{H}^{r-i}(\alpha), a, d, \text{pk}_{\text{sig}}^M)$  as spent  $i$ -th e-check before transferring the amount from payer's account to the payee's account. If any adversary tries to re-send an e-check tuple to B, B accepts the first one and rejects the other. So, same as double-spending attack, replay attack is prevented.

#### 5. Performance

W.K. Chen proposed an e-check scheme which requires bank's signature prior to each e-check payment, [10]. This scheme ensures integrity of face value  $a$  and payee's bank account number  $b$  of the e-check by computing

$$\begin{aligned}\beta_1 &= H^a(x_1), & \beta_2 &= H^{w-a}(x_2), \\ \beta_3 &= H^b(x_3), & \beta_4 &= H^{k-b}(x_4),\end{aligned}$$

where  $x_i$ 's are uniformly random secret values of the payer,  $H$  is a hash function,  $w$  is maximum possible face value and  $k$  is maximum possible account number.

Well, this may seem as an elegant way of e-check integrity assurance against e-check manipulation, however its practicality and efficiency is questionable. Based on the  $w$  and  $k$  values, the protocol at least requires  $2(w+k)$  hash computations.

There is no world-wide accepted standard for bank account numbers, but we can consider International Bank Account Number (IBAN) as an instance. IBAN is adopted by the European Committee for Banking Standards (ECBS) and international standard under ISO 13616:2007. An IBAN consists of up to 34 alphanumeric characters including



a two letter country code, two check digits, and up to 30 alphanumeric characters that include domestic bank account number, branch identifier, and potential routing information, [23].

If we assume that W.K. Chen's protocol will be used with IBAN (maximum possible account number  $k$  would be over  $2^{70}$  if IBAN set to be 24 characters long) and set an upper limit on maximum possible face value,  $w \leq 2^{48}$ , with a rough calculation, for each e-check payment one needs  $2(2^{48} + 2^{70})$  hash computations. Obviously, this computation cost does not lie within efficiency boundaries. T.H. Chen *et al.*'s scheme also requires the same hash computations, [9]. Later Chang *et al.* modified W.K. Chen's scheme, but their scheme also requires similar hash computations based on  $w$  value, [5]. Recently, Sertkaya and Kalkar has given the secure versions of T.H. Chen *et al.* and Chang *et al.* schemes, [21]. These secure versions still suffer from the same hash computation burden.

C.L. Chen *et al.* proposed an improvement on Chang *et al.*'s scheme, [8], which was recently broken in [21]. Secure version of their scheme requires pre-defined maximum total face value for an e-checkbook, that is updated whenever an e-check payment is finalized. This scheme involves multiple communication rounds over both unsecured and secured channel. Furthermore, the payee learns remaining balance  $w_{new}$ , which should not be the case.

Apart from the above proposals, Pasupathinathan *et al.* proposed a scheme that supports multiple e-check issuance at once, [17]. However, at the Issuance phase, the issuing bank creates signature for each e-check individually.

Here, our proposed scheme requires only one signature of the issuing bank for an e-checkbook with  $r$  e-checks. Up to our knowledge, there is no fixed  $r$  value for paper-based checkbooks; there are examples with 10, 15, ... up to 200 checks. Based on this assumption, computation of the hash chain  $\mathcal{H}^r(\alpha)$  value would be a reasonable cost. In fact, compared to the above hash computation costs, this cost is negligible. Our new scheme only assumes sharing of public keys in an authentically secure channel, all remaining communications can be carried under unsecured communication channel. Furthermore, this scheme mutually authenticates involved entities by utilizing their cryptographic keys.

## 6. Conclusion

Recently, Sertkaya and Kalkar showed that there exist security vulnerabilities in the previously proposed e-checkbook schemes and illustrated how to fix these schemes. In this work, we showed these scheme are not efficient as intended due to heavy hash computation, time-synchronization, or multiple-round communication requirements. Thus, we propose a new scheme that is more efficient and supports source authentication of the e-check and mutual authentication of the payer and the payee. We give details of the new e-checkbook scheme, discuss its security, show that it is resistant against known attacks, and finally compare its performance with the previously proposed secure schemes.

## Acknowledgement

We would like to thank to the anonymous reviewers for their careful reading, insightful comments and suggestions for our manuscript.

## References

- [1] Jee Hea An, Yevgeniy Dodis, and Tal Rabin. On the security of joint signature and encryption. In *Proceedings of the International Conference on the Theory and Applications of Cryptographic Techniques: Advances in Cryptology, EUROCRYPT '02*, pages 83–107, London, UK, UK, 2002. Springer-Verlag.
- [2] Milton M. Anderson. The Electronic Check Architecture. Technical report, Financial Services Technology Consortium, 1998.
- [3] Bank for International Settlements. Statistics on payment, clearing and settlement systems in the CPMI countries, 2017.
- [4] Stefan Brands. An Efficient Off-line Electronic Cash System Based On The Representation Problem. Technical report, Centrum Wiskunde & Informatica (CWI), 1993.
- [5] Chin-Chen Chang, Shih-Chang Chang, and Jung-San Lee. An on-line electronic check system with mutual authentication. *Computers & Electrical Engineering*, 35(5):757 – 763, 2009.
- [6] David Chaum, Bert den Boer, Eugène van Heyst, Stig Mjølsnes, and Adri Steenbeek. Efficient offline electronic checks. In Jean-Jacques Quisquater and Joos Vandewalle, editors, *Advances in Cryptology — EUROCRYPT '89*, pages 294–301, Berlin, Heidelberg, 1990. Springer Berlin Heidelberg.
- [7] David Chaum, Amos Fiat, and Moni Naor. Untraceable electronic cash. In Shafi Goldwasser, editor, *Advances in Cryptology — CRYPTO' 88*, pages 319–327, New York, NY, 1990. Springer New York.
- [8] Chin-Ling Chen, Cheng-Hsiung Wu, and Wei-Cheh Lin. Improving an on-line electronic check system with mutual authentication. In *Proceedings of International Conference on Advanced Information Technologies (AIT 2010)*, 2010.
- [9] Tzung-Her Chen, Shu-Chen Yeh, Kuan-Chieh Liao, and Wei-Bin Lee. A practical and efficient electronic checkbook. *Journal of Organizational Computing and Electronic Commerce*, 19(4):285–293, 2009.
- [10] Wei-Kuei Chen. Efficient on-line electronic checks. *Applied Mathematics and Computation*, 162(3):1259 – 1263, 2005.
- [11] Shafi Goldwasser, Silvio Micali, and Ronald L. Rivest. A digital signature scheme secure against adaptive chosen-message attacks. *SIAM J. Comput.*, 17(2):281–308, April 1988.
- [12] M. F. Hinarejos, J. Ferrer-Gomila, G. Draper-Gil, and L. Huguet-Rotger. Anonymity and transferability for an electronic bank check scheme. In *2012 IEEE*

*11th International Conference on Trust, Security and Privacy in Computing and Communications*, pages 427–435, June 2012.

- [13] Jonathan Katz and Yehuda Lindell. *Introduction to Modern Cryptography*. Chapman & Hall/CRC, 2nd edition, 2014.
- [14] S. Kim and H. Oh. A new electronic check system with reusable refunds. *International Journal of Information Security*, 1(3):175–188, Nov 2002.
- [15] Security Requirements For Cryptographic Modules. Federal Information Processing Standards Publication (FIPS) 140-2, National Institute for Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899-8900, USA, 2001.
- [16] Guideline for Using Cryptographic Standards in the Federal Government: Cryptographic Mechanisms. NIST Special Publication (SP) 800-175B, National Institute for Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899-8900, USA, 2016.
- [17] Vijayakrishnan Pasupathinathan, Josef Pieprzyk, and Huaxiong Wang. Privacy enhanced electronic cheque system. In *Seventh IEEE International Conference on E-Commerce Technology (CEC'05)*, pages 431–434, July 2005.
- [18] Aude Plateaux, Patrick Lacharme, Vincent Coquet, Sylvain Vernois, Kumar Murty, and Christophe Rosenberger. An e-payment architecture ensuring a high level of privacy protection. In Tanveer Zia, Albert Zomaya, Vijay Varadharajan, and Morley Mao, editors, *Security and Privacy in Communication Networks*, pages 305–322, Cham, 2013. Springer International Publishing.
- [19] Phillip Rogaway and Thomas Shrimpton. Cryptographic hash-function basics: Definitions, implications and separations for preimage resistance, second-preimage resistance, and collision resistance. Cryptology ePrint Archive, Report 2004/035, 2004.
- [20] C. P. Schnorr. Efficient signature generation by smart cards. *Journal of Cryptology*, 4(3):161–174, Jan 1991.
- [21] Isa Sertkaya and Ozgur Kalkar. Forgery Attacks on Some Electronic Checkbook Schemes. submitted 2018.
- [22] Visa and MasterCard. SET Secure Electronic Transaction Specification Book 1, 1997.
- [23] Wikipedia. International Bank Account Number — Wikipedia, the free encyclopedia, 2019. [Online; accessed 09-January-2019].
- [24] Hsiao-Cheng Yu, Kuo-Hua Hsi, and Pei-Jen Kuo. Electronic payment systems: an analysis and comparison of types. *Technology in Society*, 24(3):331 – 347, 2002.

## Sıcak Pres ile Üretilmiş Al-Nano SiC Kompozitin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Rıdvan YAMANOĞLU\*<sup>1</sup>, Erdinç EFENDİ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 41380, Kocaeli, Türkiye

<sup>2</sup>Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 41380, Kocaeli, Türkiye

(Alınış / Received: 16.02.2019, Kabul / Accepted: 31.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Nano SiC,  
Kompozit,  
Sıcak pres,  
Sinterleme

**Özet:** Bu çalışmada saf alüminyum (Al) matris içerisine ağırlıkça % 0.25, 0.5 ve 1 oranlarında nano silisyum karbür partikülleri ilave edilmiş ve ardından toz karışımları önce mekanik alaşımlama, daha sonra sıcak pres ile sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinterleme sonrasında elde edilen numuneler metalografik işlemler ile hazırlanıp aşınma ve eğilme testlerine tabi tutulmuştur. Aşınma testleri sonucunda, saf Al matrisine artan miktarda nanopartikül ilavesinin, belli orana kadar aşınma direncini arttırdığı gözlenmiştir. Benzer şekilde, artan nanopartikül takviyesiyle, eğilme testi sonuçlarında da gözle görülür artışın olduğu gözlenmiştir. Takviye partiküllerinin yapı içerisindeki dağılımını incelemek amacıyla numunelere EDX analizi ile elementel dağılım analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

## Investigation of Mechanical Properties of Al-Nano SiC Composite Produced by Hot Pressing

### Keywords

Nano SiC,  
Composite,  
Hot pressing,  
Sintering

**Abstract:** In this study, nano SiC particles with different ratios of 0.25, 0.5 and 1 wt% were added to the pure Al, and then the powder mixtures were subjected to mechanical alloying and sintering by hot press. After sintering process, samples were metallographically prepared for wear and bending tests. The results showed that the addition of a certain amount of nano SiC particles increased the wear resistance of pure Al matrix. The similar results were obtained after bending test results. In order to study the distribution of reinforcement particles in the structure, elemental distribution analysis was performed with EDX analysis. The results were evaluated in detail.

### 1. Giriş

Son 20 yıl dikkate alındığında; havacılık, otomotiv ve savunma sanayinde metal matrisli kompozitlerin (MMK) öneminin giderek arttığı gözlenmektedir. Bu tür malzemelerin en ilgi çekici yanları hafiflik, yüksek dayanım, uzun yorulma ömrü ve ısı kararlılık olarak sıralanabilir. Metal matrisli kompozitler metal bir matris ve bu matris içerisine dağılmış (genellikle seramik) takviye fazından oluşmaktadır. Genellikle metal matris içerisine ilave edilen takviye fazı mikrometre ölçüsündedir. Ancak bu durum sünekliği çok fazla düşürdüğünden son dönemde yapılan çalışmalar matris fazı içerisine nano boyutlu takviye malzemelerinin ilavesi üzerine yoğunlaşmıştır [1, 2]. Metal matrisli kompozitlerde en çok kullanılan matris fazları, çoğunlukla Al, Ti ve Mg gibi hafif metallerden oluşmaktadır. Bu elementler arasında da Al alaşımları sahip oldukları düşük yoğunluk, yüksek mekanik

özellik, yüksek korozyon direnci ve düşük maliyet gibi özelliklerinden dolayı kullanımına en çok başvurulan matris fazı olarak kabul edilmektedir [3]. Matris fazı içerisine ilave edilen takviye fazları ise fiber veya partikül şeklinde olabilmektedir. Partikül takviyesi, matris fazı içerisinde dağılımının daha kontrollü ve daha kolay olması sebebiyle fiber takviyesine göre daha fazla tercih edilir. Özellikle SiC partikül takviyesi düşük maliyet, yüksek elastisite modülü, yüksek aşınma direnci ve yüksek sıcaklıklarda sergilediği üstün mekanik özellikler ile en çok tercih edilen partikül takviyelerinden biridir [4, 5].

Metal matrisli kompozitlerin üretiminde genellikle döküm ve toz metalurjisi yöntemi kullanılmaktadır [6]. Ancak döküm yöntemi açısından bakıldığında, partikül boyutunun küçülmesi sonucu yüzey gerilimindeki artış bazı problemlere neden

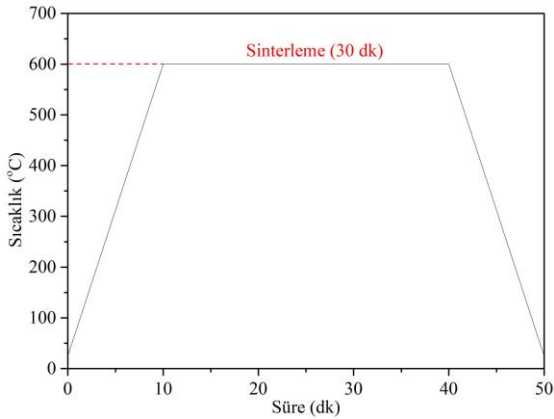
\*İlgili yazar: ryamanoglu@kocaeli.edu.tr

olmaktadır. Sıvı metal-partikül arasında düşük ıslatma kabiliyetinden dolayı üretim prosesi zorlaşır [1, 3]. Toz metalurjik üretim yönteminin karmaşık şekilli parçaların kolay üretimi, düşük enerji gerekliliği ve nihai şekle yakın parça üretimi gibi birçok avantajı vardır. Bu sebeple sinterleme işlemi seri üretimde en ekonomik üretim yöntemlerinden biri olarak kabul edilmektedir [7]. Özellikle Al matrisli kompozit malzemelerin üretiminde toz metalurjisi yöntemi, diğer yöntemlere göre daha üstün mekanik özellikler ortaya koymaktadır [8].

Bu çalışmada da Al matris içerisine nano SiC partikülleri ilave edilmiş, ardından toz metalurjik işlemlerden mekanik alaşımlama ve sıcak pres ile sinterleme işlemine tabi tutulmuştur.

## 2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada toz formunda saf Al içerisine ağırlıkça % 0.25, 0.5 ve 1 oranlarında nano SiC (60 nm) ilave edilmiş, ardından toz karışımları bilyeli değirmen içerisinde mekanik alaşımlama işlemine tabi tutulmuştur. Alaşımlama işlemi, 8 mm çapında zirkonya bilyeler kullanılarak 5 saat süre ile uygulanmıştır. Cihaz, yapı içerisinde ısınmayı önlemek amacıyla her saatte bir yarım saat bekleme yapacak şekilde ayarlanmıştır. Alaşımlama sonrası elde edilen toz karışımları sıcak pres ile sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinterleme çevrimi Şekil 1'de gösterildiği gibi 600°C'de 30 dakika olarak tayin edilmiştir. Isıtma ve soğutma süreleri ise 10'ar dakika olarak uygulanmıştır.

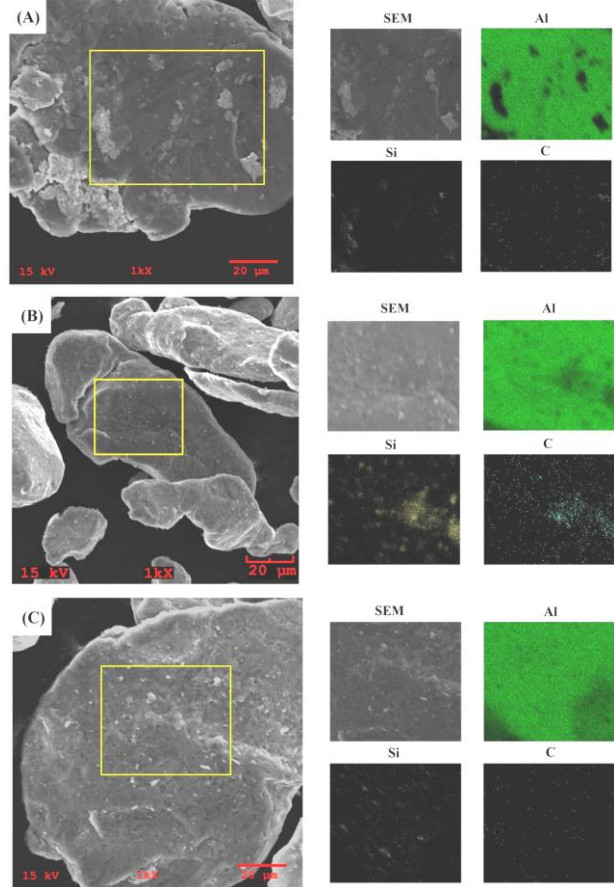


Şekil 1. Sinterleme çevrimi

Sıcak pres işlemi ardından 20 mm çapında ve 5 mm kalınlığında numuneler elde edilmiştir. Bu numuneler sırasıyla 600, 1000 ve 2000 gridlik zımparalar ile zımparalanmış ve kuru sürtünme aşınma işlemine tabi tutulmuştur. Aşınma işlemi 150 rpm'de, 250 m mesafe ve 5 N yük altında yapılmıştır. Aşınma izleri SEM ile karakterize edilmiştir. Numuneler aynı zamanda 3 nokta-eğilme testine tabi tutulmuş ve test sonrası elde edilen eğilme mukavemeti-yer değiştirme grafikleri elde edilmiştir.

## 3. Bulgular

Metal matrisli seramik partikül takviyeli kompozit üretimi sürecinde karşılaşılan en önemli problemler yüksek yüzey alanına sahip nano partiküllerin topaklanması ve matris fazı içerisinde homojen bir şekilde dağıtılamamalarıdır. Bu tarz problemlerin önlenmesinde yönelik uygulanan en önemli proseslerden birisi de toz metalurjik mekanik alaşımlamadır. Bu sayede sert bilyelerin mekanik etkilerine sürekli maruz kalan metal ve seramik partikülleri homojen bir şekilde dağılım gösteren karışımların oluşumuna müsaade etmektedir.



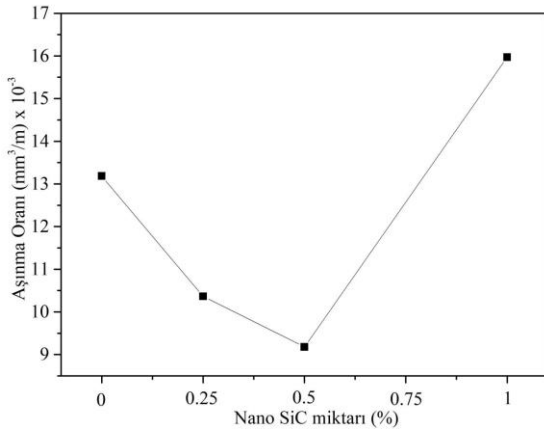
Şekil 2. (a) Al-0.25 nano SiC, (b) Al-0.5 nano SiC ve (c) Al-1 nano SiC (5) toz karışımlarına ait SEM görüntüsü ve elementel dağılım analizi

Alüminyum sahip olduğu yüksek süneklik özelliğinden dolayı, bilyalar ile etkileşim sürecinde deforme olacak, yeni yüzeyler oluşacak ve sistemde bulunan SiC partikülleri yeni oluşan yüzeylere tutunacak ve bu işlem prosesi boyunca sürekli devam edecektir. Alaşımlama sonrası elde edilen toz karışımlarının SEM görüntüleri ve elementel dağılım analizleri Şekil 2'de gösterilmiştir. Al partikülü üzerinde SiC nanopartikülleri homojen bir şekilde dağılmıştır. Bu sebeple, yapılan karıştırma işleminin yeterli olduğu söylenebilir.

Sinterlenmiş nano SiC takviyeli Al numunelerine uygulanan ball-on disc aşınma testinden sonra ortaya çıkan aşınma oranları Şekil 3'te gösterilmiştir. Saf Al'a



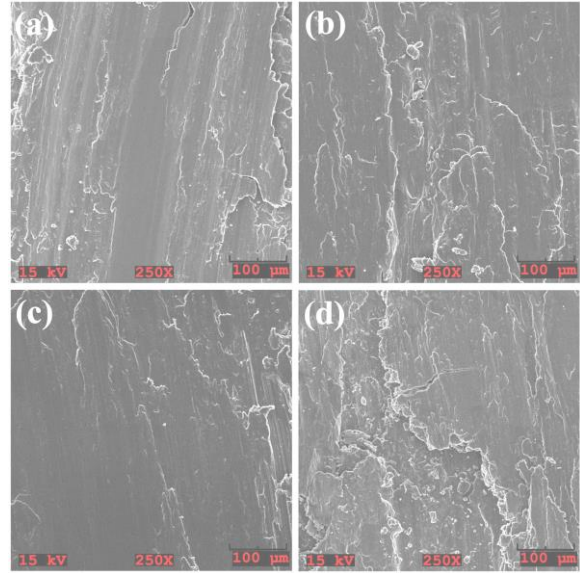
yapılan % 0.25 nano SiC takviyesi, referans numuneye göre aşınma oranında bir düşüşe sebep olmuştur. % 0.5 nano SiC takviyeli numune ise en düşük aşınma oranına sahip olan numune olmuştur. Daha fazla miktarda yapılan nano SiC takviyesinde ise (%1) aşınma oranı ani bir artış göstererek matris malzemesinden de yüksek aşınma özelliği sergilemiştir. Böylelikle optimum aşınma şartlarının % 0.5 takviyeli numunede olduğu söylenebilir. Murthy, yaptığı çalışmada karıştırmalı döküm yöntemini kullanarak Al AA2219 matris malzemesi içerisine % 0.5, 1, 1.5 ve 2 oranlarında nano SiC ilave etmiş ve artan nanopartikül oranıyla spesifik aşınma oranında sürekli düşme olduğunu gözlemlemiştir [9]. Benzer şekilde Padmavathi ve Ramakrishnan, çalışmalarında Al6061 alaşımına % 0.5, 1 ve 1.5 oranlarında nano SiC takviye etmişler ve artan SiC oranıyla aşınma oranında azalma kaydetmişlerdir [10]. Bu çalışmada ise %0.5 nano SiC ilavesinden sonra aşınma oranındaki artışın, nanopartiküllerin topaklanmalarının ve matris ile partiküller arasındaki bağlantının zayıflamasının bir sonucu olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3. Nano SiC takviyesi ile aşınma oranındaki değişim

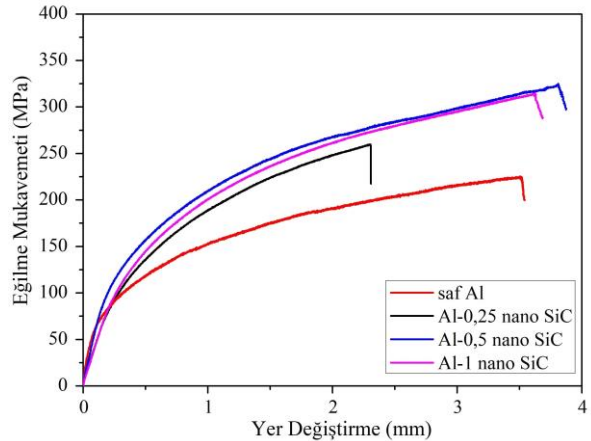
Aşınma sonrası elde edilen yüzeylerin SEM görüntüleri Şekil 4'te gösterilmiştir. Şekil 4a saf Al'a ait aşınma yüzeyini göstermektedir. Alüminyumun sahip olduğu yüksek sünekliğin sonucu olarak aşınma yüzeyinde yoğun deformasyon izleri görülmektedir. % 0.25 nano SiC takviye ilaveli numunede (Şekil 4b) ise nispeten daha az deformasyon etkisi görülmektedir. En düşük aşınma oranına sahip numunenin yüzey görüntüsü ise diğer yüzeylere göre daha pürüzsüz bir yüzeye sahiptir (Şekil 4c). Deformasyon etkisinin çok düştüğü ve buna bağlı olarak da aşınma oranının azaldığı görülmektedir. Şekil 4d ise şiddetli delaminasyon sonucu yüzeyden oldukça fazla miktarda malzeme kaybının olduğu ve aşınma oranının en yüksek değerini verdiği net bir şekilde görülebilir.

Şekil 5'te 3 nokta eğilme testine tabi tutulan numunelerden elde edilen eğilme mukavemeti-yer değiştirme grafiği verilmiştir. Aşınma sonuçlarına benzer şekilde saf Al'a yapılan nano partikül takviyesinin eğilme mukavemetini arttırdığı



Şekil 4. (a) Saf Al, (b) Al-0.25 nano SiC, (c) Al-0.5 nano SiC ve (d) Al-1 nano SiC aşınma yüzeylerinin SEM görüntüleri

gözlenmiştir. Saf Al'un sergilediği eğilme mukavemeti yaklaşık 200 MPa iken % 0.25 nano SiC takviyesi ile eğilme mukavemetinde 50 MPa'lık bir artış gözlenmiştir. % 0.5 ve 1 nano SiC takviyeli numuneler ise çok az bir farkla, neredeyse benzer bir eğilme mukavemeti-yer değiştirme eğrisi sergilemiştir. Bu iki numune arasında benzer eğilme davranışı gözlenmiş ancak aşınma oranlarında önemli bir fark oluşmuştur.



Şekil 5. Artan nanoSiC miktarı ile eğilme dayanımındaki değişim

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Metal matrisli nanopartikül takviyeli kompozit malzemelerde karşılaşılan en büyük problem, daha önce de bahsedildiği gibi, yüksek yüzey enerjisine sahip nanopartikül takviye fazının matris fazı içerisinde homojen dağıtılamaması sonucu kümeleşerek mekanik özelliklerde kötüleşmeye sebebiyet vermesidir. Bu sebeple bu çalışmada homojen karışım elde edilene kadar, öncelikli bir alaşımlama süresi optimizasyonu yapılmıştır. Uygun alaşımlama süresi tespit edildikten sonra yapının da homojen dağılıma sahip olduğu gözlenmiştir.

Farklı nanopartikül takviyeli numunelerden en yüksek aşınma direncine sahip olan 0.5 nano SiC takviyeli numune olmuştur. Bu sonuç aşınma izlerinden elde edilen SEM görüntüleri ile de desteklenmiştir. Benzer bir sonuç 3 nokta eğilme testinde de gözlenmiştir. 0.5 nano SiC takviyeli numune en yüksek eğilme mukavemeti değerine (~350MPa) ulaşmıştır.

### Teşekkür

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

### Kaynakça

- [1] Yang, Y., Lan, J., Li, X. 2004. Study on bulk aluminum matrix nano-composite fabricated by ultrasonic dispersion of nano-sized SiC particles in molten aluminum alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 380(1), 378-383.
- [2] Yamanoglu, R. 2013. Effect of heat treatment on the tribological properties of Al-Cu-Mg/nanoSiC composites. *Materials & Design*, 49, 820-825.
- [3] Amouri, K. 2016. Microstructure and mechanical properties of Al-nano/micro SiC composites produced by stir casting technique. *Materials Science and Engineering: A*, 674, 569-578.
- [4] Li, C. P., Wang, Z. G., Wang, H., Zhu, X. 2016. Fabrication of nano-SiC particulate reinforced Mg-8Al-1Sn composite by powder metallurgy combined with hot extrusion. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 25(11), 5049-5054.
- [5] Yamanoglu, R., Zeren, M., German, R. M. 2012. Solidification characteristics of atomized AlCu4Mg1-SiC composite powders. *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*, 48(1), 73-79.
- [6] Nassar, A. E., Nassar, E. E. 2017. Properties of aluminum matrix nano composites prepared by powder metallurgy processing. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 29(3), 295-299.
- [7] Tavakol, M. Mahnama, M., Naghdabadi, R. 2016. Shock wave sintering of Al/SiC metal matrix nano-composites: A molecular Dynamics study. *Computational Materials Science*, 125, 255-262.
- [8] Abdullahi, K., Al-Aqeeli, N. 2014. Mechanical alloying and spark plasma sintering of nano-SiC reinforced Al-12Si-0.3Mg alloy. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 39(4), 3161-3168.
- [9] Murthy, N. V. 2016. Preparation of SiC based aluminium metal matrix nano composites by high intensity ultrasonic cavitation process and evaluation of mechanical and tribological properties. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 149(1), 012106.
- [10] Padmavathi, K. R., Ramakrishnan, R. 2017. Tribological properties of micro and nano SiC reinforced aluminium metal matrix composites. *International Journal of ChemTech Research*, 10(6), 367-372.



## Kaotik Harita Temelli Ağaç Tohum Algoritması

Burhanettin DURMUŞ\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Bölümü, 43100, Kütahya, Türkiye

(Alınış / Received: 24.04.2019, Kabul / Accepted: 01.08.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Ağaç tohum algoritması,  
Kaotik haritalar,  
Sezgisel algoritmalar

**Özet:** Kaotik haritalama tekniklerinin sezgisel algoritmalarda rastgele sayı üretici olarak kullanımı giderek yaygınlaşan bir konudur. Geniş bir spekturuma sahip bu haritalama teknikler, sezgisel algoritmaların rastgele seçimlerindeki çeşitliliği arttırarak performans artışı sağlamaktadırlar. Ağaç tohum algoritması (TSA), son dönemde önerilmiş popülasyon temelli sezgisel algoritmalarından biridir. Doğadaki ağaç ve tohum gelişimini ilham alan bu algoritma, hesapsal süreci boyunca rastgele sayı dizilerini kullanan işlem basamaklarına sahiptir. Bu çalışmada, kaotik haritalama kullanılarak TSA'nın performansında iyileştirmeye odaklanılmıştır. Beş farklı kaotik harita temelli TSA (CTSA) metodu geliştirilmiştir. Geliştirilen metotların performansları 24 adet test fonksiyonu üzerinden karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, kaotik haritalamanın TSA'nın yakınsama ve lokal optimumdan kaçış performansına katkı sağladığını göstermektedir.

## Chaotic Map Based Tree Seed Algorithm

### Keywords

Tree seed algorithm,  
Chaotic maps,  
Metaheuristics

**Abstract:** The use of chaotic maps as a random number generator in metaheuristics is a common issue. These methods, which have a spread spectrum, increase the diversity in the random selection of heuristic algorithms, resulting in increased performance. Tree seed algorithm (TSA) is one of the recently proposed population-based metaheuristic algorithms. Inspired by the growth of trees and seeds in nature, this algorithm has processing phases that use random numbers throughout the computational process. This paper focuses on improving the performance of the TSA using chaotic mapping. Five chaotic based TSA's (CTSA's) are developed. The developed methods are benchmarked on 24 test functions. The obtained results show that chaotic mapping contributes to the performance of TSA in terms of both local optima avoidance and convergence speed.

### 1. Giriş

Son yirmi yıldır optimizasyon problemlerinin çözümünde sezgisel algoritmalar kayda değer sonuçlar üretmektedirler. Doğadaki canlıların yaşamsal veya karar verme gibi davranış biçimlerinden ilham alınarak geliştirilen bu metotlarda, en iyi sonucu ulaşma hedefiyle hesapsal süreç iterasyonlar boyunca sürdürülür. Bu hesapsal süreçte yeni çözüm üretimi veya gelişimi farklı stratejilere bağlıdır. Parçacık sürü optimizasyonu (PSO) kuş ve balık sürülerinin sosyal ve bireysel hareketleri gözönüne alınarak geliştirilmiştir [1]. Karınca koloni optimizasyonunda (ACO), karıncaların salgıladığı feromon ile en kısa yolu izleme dürtüleri taklit edilmiştir [2]. Yapay arı kolonisi (ABC), arıların yiyecek kaynağı arayışındaki zeki davranışları taklit edilerek geliştirilmiştir [3]. Çiçek tozlaşma algoritmasında (FPA), çiçeklerin biyolojik tozlaşma

süreci model alınmıştır [4]. Aslan optimizasyon algoritması (LOA), aslanların avlanırken sergiledikleri işbirliğini ilham alır [5]. Yapısal farklılıkları olmasına rağmen tüm bu sezgisellerde hesapsal sürecin bazı aşamalarında rasgele seçim işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu rastgele seçim işlemlerinde genel olarak uniform dağılıma sahip rastgele sayı dizileri kullanılmaktadır. Böyle bir dağılım, üretilen rastgele sayıların belli alanlarda toplanmasına yol açabilmektedir. Bu durum rastgele sayı dizilerini kullanan sezgisel algoritmaların performansı açısından değerlendirildiğinde ise, algoritmanın yeni birey üretimindeki çeşitliliğin azalmasına veya yerel minimumlara takılmasına sebebiyet verebilir. Daha yaygın spekturuma sahip rastgele sayı dizilerinin kullanımı söz konusu olumsuzlukların giderilmesine yardımcı olacaktır.

Kaotik haritalamanın sezgisel algoritmelerde rastgele sayı üretici olarak kullanımına olan ilgi giderek artmaktadır. Kaotik denklemlerin ateş böceği algoritmasına uyarıldığı bir çalışmada (FA), algoritmanın performansının arttırdığı gösterilmiştir. [6]. Yerçekimsel arama algoritmasının (GSA) kaotik denklem kullanılarak modifiye edildiği bir diğer çalışmada, filtre katsayı kestiriminin daha doğru yapıldığı vurgulanmıştır [7]. Diğer bir çalışmada, karides sürüsü algoritmasının (KH) temel ayar parametrelerinin kaotik haritalar ile belirlendiği ve algoritmanın yakınsama davranışını iyileştirdiği gösterilmiştir [8]. Armoni arama algoritması (HS) farklı kaotik haritalama teknikleri ile modifiye edilmiştir [9]. Rastgele sayıların bu haritalar ile üretimi HS algoritmasının daha hızlı yakınsamasını sağlamıştır. Bir diğer çalışmada, elektromekanik modele ait parametre kestirimi için kaotik haritalı geri izleme algoritması (BSA) geliştirilmiştir [10]. Elde edilen sonuçlar geliştirilen metodun parametre kestiriminde daha başarılı olduğunu göstermektedir. Balina optimizasyon algoritmasının (WOA) geliştirildiği diğer bir çalışmada, algoritma parametreleri farklı kaotik haritalar ile belirlenmektedir. Geliştirilen algoritmanın test fonksiyonlarında daha iyi sonuçlar verdiği rapor edilmiştir [11]. Kaotik haritaların gri kurt optimizasyon algoritmasına (GWO) modifiye edildiği diğer bir çalışmada, önerilen metodun kısıtlı optimizasyon problemlerinin çözümünde iyi sonuçlar ürettiği ifade edilmiştir [12]. Kaotik temelli diferansiyel gelişim algoritması (DE), kaotik optimizasyon algoritması (COA), kaotik haritalı biyocoğrafya temelli optimizasyon (BBO) gibi çalışmalar, kaotik sistemlerin algoritma gelişiminde kullanıldığı çalışmalara örnek gösterilebilir [13-15]. Sonuç olarak kaotik haritalama, geliştirilen algoritmaların yakınsama ve lokal minimumdan kaçma kabiliyetlerini arttırmaktadır.

Ağaç tohum algoritması (TSA), son dönemde önerilen sezgisellerden biri olup ağaçların gelişimi ve tohumlarının üretilmesi sürecinden ilham alınarak geliştirilmiştir [16]. Bu algoritmada ağaç ve tohum konumlarının bir arama uzayında optimum çözüme ulaşması amaçlanır. Uygunluğu daha iyi konuma sahip tohumların ağaçlar ile yer değiştirmesi yolu ile gelişim iterasyonlar boyunca sürdürülür. TSA ilk olarak sürekli zaman optimizasyon problemlerine uygulanmıştır [16]. Önerilen çalışmada, 5 boyutlu test fonksiyonları üzerinden TSA ve diğer sezgisel algoritmalar ile karşılaştırmalar sunulmuştur. Ayrıca literatürde TSA ile ilgili sadece birkaç çalışmaya rastlanmıştır [17-19]. Bundan dolayı bu çalışmada TSA'nın performansını arttırmaya odaklanılmıştır. Literatürde, TSA geliştirmeye yönelik çalışmalar şu şekilde özetlenebilir; TSA'nın grafik işlem birimi üzerinde paralel versiyonu geliştirilmiş [17]. Paralel versiyonun kıyas fonksiyonları üzerinden seri versiyonuna göre performansı incelenmiş ve problemin türüne bağlı olarak daha iyi sonuçların üretilebileceği gösterilmiştir. Yazarın yer aldığı diğer

bir çalışmada da [18] kısıtlı optimizasyon için TSA modifikasyonu geliştirilmiştir. Geliştirilen metod mühendislik problemlerine uygulanmıştır. Bir diğer çalışmada da TSA'nın binary versiyonu geliştirilmiştir. Hibrit yaklaşımların TSA'nın performansında artış sağlayacağı vurgulanmıştır [19].

Bu çalışmada, kaotik temelli haritalama metodları TSA algoritmasına uyarlanmıştır. Literatürde kabul görmüş beş adet kaotik haritalama ile kaotik temelli TSA (CTSA) metodları türetilmiştir. TSA'nın hesapsal sürecinde ihtiyaç duyulan rastgele seçim işlemlerinde bu kaotik haritalamalardan elde edilen sayı dizileri kullanılmıştır. Türetilen CTSA metodların ve klasik TSA'nın performansı test fonksiyonları üzerinden değerlendirilmiş, elde edilen nümeriksel sonuçlar ve yakınsama eğrileri karşılaştırılmıştır.

## 2. TSA Algoritması

TSA algoritması doğadan esinlenerek geliştirilen sezgisel algoritmalarından biridir. Bu algoritmada, ağaç ve tohumların belli bir alan içerisindeki konumları optimizasyon problemi olarak değerlendirilmektedir [16]. Her bir tohum üretimi ağaç popülasyonundaki en iyi veya rastgele seçilen bir ağaç konumuna bağlı olarak gerçekleştirilir. Hesapsal süreç ağaçların başlangıç konumlarının aşağıdaki denklem kullanılarak belirlenmesi ile başlatılır.

$$T_{i,j} = L_{j,min} + rand(0,1)(H_{j,max} - L_{j,min}) \quad (1)$$

Burada,  $i=1,2,...,N$ , ve  $j=1,2,...,D$  olmak üzere;  $T_{i,j}$   $j$  boyutlu  $i$ . ağacın konumunu,  $H_{j,max}$  ve  $L_{j,max}$  arama uzayı üst ve alt sınırını,  $N$  ağaç sayısını,  $D$  boyutu,  $rand$  ise rastgele sayı değerini temsil eder.

Ağaç konumları üretildikten sonra her bir konum optimizasyon probleminin amaç fonksiyonuna göre değerlendirilir. Her bir ağaç için tohum üretimi iki farklı şekilde gerçekleştirilir. Bu seçim arama eğilimi ( $ST$ ) olarak tanımlanan algoritmanın en temel kontrol parametresi üzerinden belirlenir. Üretilen rastgele değer bu parametreden daha düşük ise Denklem 2, daha büyük ise Denklem 3'deki tohum üretim mekanizması kullanılır.

$$S_{i,j} = T_{i,j} + rand(-1,1) \times (B_j - T_{r,j}) \quad (2)$$

$$S_{i,j} = T_{i,j} + rand(-1,1) \times (T_{i,j} - T_{r,j}) \quad (3)$$

Burada,  $S$   $i$ . tohumun  $j$ . boyutunu,  $T$   $i$ . ağacın  $j$ . boyutunu,  $B_j$  en iyi ağacın  $j$ . boyutunu,  $T_{r,j}$  popülasyondan rastgele seçilmiş  $i$ . ağacın  $j$ . boyutunu temsil eder.

Üretilen tohumlar amaç fonksiyonuna göre değerlendirildikten sonra mevcut ağaç konumundan daha iyi uygunluğa sahip olanları sonraki nesilde ağaçların yerini alırlar. Tohum üretimi ve gelişim

süreci maksimum fonksiyon çağırma sayısına ( $FES$ ) ulaşıncaya kadar sürdürülür [16].

TSA genel olarak değerlendirildiğinde başarılı sonuçlar üretmesine rağmen, rastgele seçimlerin daha etkin olduğu bir hesapsal sürece sahip olduğu görülmektedir [16]. Bu durumda, birbirine benzeyen rastgele sayıların kullanımı genetik çeşitliliğin sürdürülmesini engelleyebilmektedir. Bunun sonucunda da üretilen çözümlerin lokal minimuma takılmaları kaçınılmaz olmaktadır. Öte yandan, TSA'da yeni birey üretimi tohum bireyler üzerinden gerçekleşmekte, ağaç sayısı düşük tutulmaktadır. Diğer bir deyişle popülasyon sayısı için küçük değerler seçilmektedir [16]. Aynı çalışmadaki sonuçlar değerlendirildiğinde, popülasyon sayısının artırılması ile performansın düştüğü gösterilmiştir [16]. Bunun nedeni, artan popülasyon sayısının maksimum fonksiyon çağrı sayısı ( $maxFES$ ) bütçesini hızlıca tüketmesidir. Bunun sonucunda algoritmanın yakınsama ve lokal arama kabiliyetleri zayıflayabilmektedir. Bahsedilen olumsuzlukları giderebilmek, TSA'nın yakınsama ve lokal arama yönlerini güçlendirmek için bu çalışmada kaotik temelli TSA geliştirmeye odaklanılmıştır.

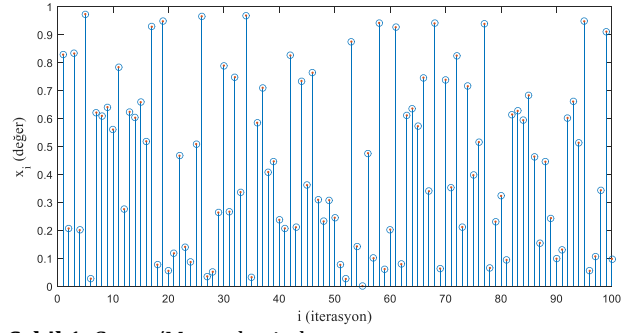
### 3. Kaotik Temelli TSA

Klasik TSA algoritmasında, diğer sezgisel algoritmalar gibi rastgele konumlandırılmış bireylerden oluşan başlangıç havuzunun üretilmesi ile hesapsal sürece başlanır. Daha sonra Denklem 2 ve 3'de ifade edilen tohum üretimi işlemi gerçekleştirilir. Rastgele seçimlerin yapıldığı bu işlemlerde, yeni iterasyona aday olacak ağaç konumları belirlenerek gelişim sürdürülür. Rasgele seçimlerde, uniform dağılıma sahip rastgele üretilen sayı dizileri kullanılmaktadır. Bu çalışmada, TSA'nın tohum üretimindeki çeşitliliği arttırmaya ve yerel minimumdan kaçma kabiliyetini güçlendirmeye odaklanılmıştır. TSA'nın hesapsal sürecinde ihtiyaç duyulan rastgele sayı üretimi kaotik haritalama metotları kullanılarak üretilmektedir. Literatürde yer alan farklı kaotik haritalama metotları TSA algoritması ile birleştirilmiş ve 5 adet kaotik temelli TSA (CTSA) algoritması türetilmiştir. Seçilen haritalama metotları aşağıdaki alt başlıklarda sunulmuştur.

#### 3.1. Gauss/Mouse haritalı TSA (CTSA-1)

Gauss/Mouse haritalama, Gauss fonksiyonu ile elde edilen bir aralıktaki gerçel sayıların doğrusal olmayan dağılımını üretir [20]. Denklem 4 'de haritanın kaotik denklemi, Şekil 1 'de ise haritanın davranışı verilmiştir.

$$x_{i+1} = \begin{cases} 1 & x_{i+1} \\ 1 & \text{aksihalde.} \\ \text{mod}(x_i, 1) & \end{cases} \quad (4)$$

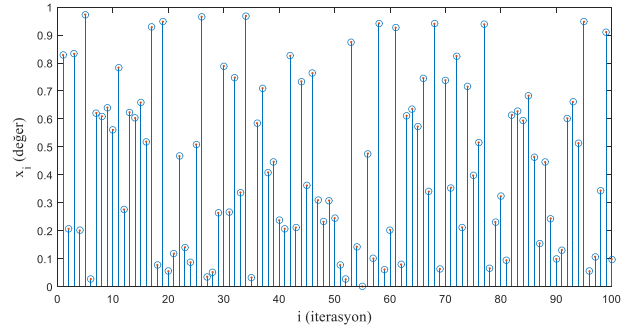


Şekil 1. Gauss/Mouse haritalama

#### 3.2. Intermittency haritalı TSA (CTSA-2)

Bu haritalama, çok sayıda iteratif unsur içeren durumlarda alt ve üst sınırları aşmayan davranış sergileyen bir haritadır. Biri doğrusal diğeri doğrusal olmayan iki kısma sahip olup, kaotik denklemi ve davranış değişim aşağıda verilmiştir [21].

$$x_{i+1} = \begin{cases} \varepsilon + x_i + cx_i^n & 0 < x_i < p, \\ \frac{x_i - p}{1 - p} & p < x_i < 1. \end{cases} \quad (5)$$

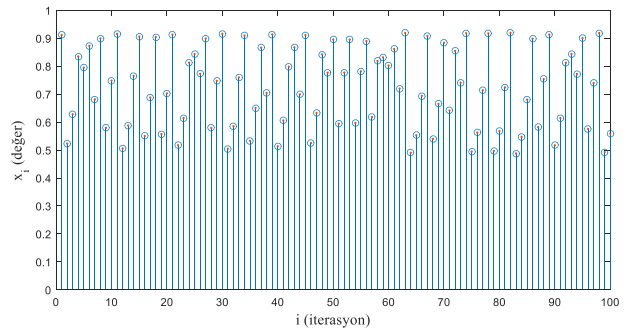


Şekil 2. Intermittency haritalama

#### 3.3. Sinüzoidal haritalı TSA (CTSA-3)

Sinüzoidal haritalama kaotik sayı üretiminde yaygın bir kullanıma sahip olup denklem ve değişimi aşağıda [22] gösterilmiştir.

$$x_{i+1} = ax_i^2 \sin(\pi x_i) \quad (6)$$



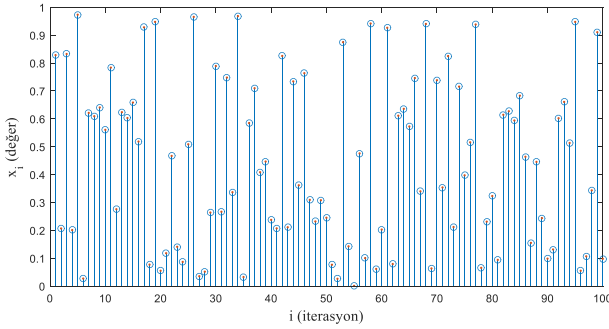
Şekil 3. Sinüzoidal haritalama

### 3.4. Standart haritalı TSA (CTSA-4)

Standart haritalama, iki adet kanonik değişkene bağlı olarak değer üreten bir haritalamadır ve Denklem 7'de verilen kaotik denklemi kullanır [23].

$$\begin{aligned} x_{i+1} &= x_i + K \sin(y_i) \\ y_{i+1} &= y_i + x_{i+1} \end{aligned} \quad (7)$$

Burada  $K$  kaos derecesini etkileyen boyutsuz bir parametredir. Sinüs fonksiyonunun periyodikliği nedeniyle değişkenler bir silindirik yörüngede düşünülebilir. Standart haritanın davranış değişimi Şekil 4'de gösterilmiştir.

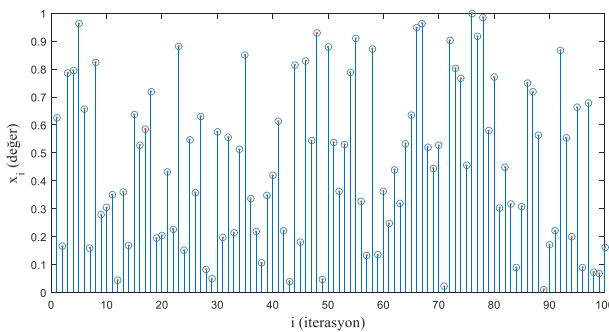


Şekil 4. Standart haritalama

### 3.5. Zaslavskii haritalı TSA (CTSA-5)

Bu haritalama Lyapunov üs alma ve geniş-spektrum davranışına sahip bir dağılıma sahiptir. Değişkenlerden birine göre durum alanının periyodikliği ile karakterize edilen bir dağılım dinamiğini belirler [24]. Haritanın kaotik denklemi ve davranış değişimi aşağıda gösterilmiştir.

$$\begin{aligned} x_{i+1} &= [x_i + v(1 + \mu y_i) \\ &\quad + \varepsilon v \mu \cos(2\pi x_i)] \text{mod}(1) \\ y_{i+1} &= e^{-\gamma}(y_i + \varepsilon \cos(2\pi x_i)) \end{aligned} \quad (8)$$



Şekil 5. Zaslavskii haritalama

Yukarıdaki alt başlıklarda anlatılan kaotik haritalama metodları rastgele sayı üretiminde kullanılmaktadır. Beş farklı haritalama metodundan seçilen bir kaotik denklemin ürettiği rastgele sayı değerleri ( $x_{i+1}$ ), TSA'nın hesapsal sürecinde kullanılmaktadır. Başlangıç, seçim ve tohum üretimi aşamalarında ihtiyaç duyulan rastgele değerler için bu haritalardan elde edilen kaotik değerler kullanılmaktadır. Böylece

kendini tekrarlayan uniform sayılar yerine farklı kaotik rastgele sayılar kullanılmaktadır.

## 4. Simülasyon Sonuçları

Sezgisel algoritmaların performans karşılaştırmaları genel olarak farklı karakteristiklere sahip test fonksiyonları üzerinden yapılır. Bu bağlamda, önerilen CTSA metodlarının performansını izlemek için iki aşamalı simülasyon çalışması yürütülmüştür. İlk olarak, literatürde sunulan orijinal TSA algoritması için kullanılan 5-boyutlu 24 adet test fonksiyonu üzerinden karşılaştırmalar yapılmıştır. Test fonksiyonlarının matematiksel tanımları ve özellikleri ilgili makalede ve diğer makalelerde yer almaktadır [16, 25-27].

Doğru bir karşılaştırma için TSA parametreleri; birey sayısı  $Pop=10$ ,  $ST=0.1$  ve  $maxFES=50000$  olarak belirlenmiştir [16]. Algoritmaların 30 bağımsız denemeden elde edilen ortalama ve standart sapma (S. S.) sonuçları Tablo 1 'de sunulmuştur. İlaveten DE ve HS algoritmalarına ait sonuçlarda aynı tabloda verilmiştir. İkinci olarak ise önerilen metodların yakınsama davranışlarını incelemek için problem boyutu ( $D$ ) 10 ve 100 olarak belirlenmiştir. Bu durumda,  $maxFES=D \times 10000$  olarak değiştirilmiştir. 30 bağımsız deneme sonucu elde edilen en iyi, ortalama ve standart sapma sonuçları 10-boyutlu problemler için Tablo 2'de, 100-boyutlu problemler için Tablo 3'de verilmiştir. Ayrıca yakınsama davranışlarını incelemek üzere, türetilen algoritmaların yakınsama eğrileri 10-boyutlu problemler için Şekil 6 ve 7'de gösterilmiştir.

Tablo 1'de verilen sonuçların ışığında türetilen CTSA metodları genel olarak klasik TSA'ya göre daha düşük hata seviyelerine ulaşmışlardır. Özellikle  $F_{12}$ ,  $F_{14}$ ,  $F_{15}$ ,  $F_{17}$  ve  $F_{19}$  gibi multimodal fonksiyonlarda CTSA algoritmaları ile elde edilen performans artışı daha açıktır.  $F_4$ ,  $F_8$ ,  $F_{11}$  ve  $F_{20}$  fonksiyonlar için tüm algoritmalar global minimuma ulaşmışlardır.

Tablo 2'deki veriler incelendiğinde unimodal fonksiyonlarda genel olarak sonuçların birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Multimodal fonksiyonlarda ise lokal minimumlara takılmalar olmasına rağmen  $F_{11}$ ,  $F_{13}$  ve  $F_{23}$  gibi fonksiyonlarda kaotik temelli algoritmalar daha düşük hata seviyelerini ulaşmayı başarmışlardır.

Tablo 3'deki veriler incelendiğinde, unimodal fonksiyonlarda benzer sonuçlar elde edilmiştir. Multimodal fonksiyonlar için ise algoritmaların lokal optimumlara takıldıkları görülmektedir. Artan problem boyutu beraberinde lokal optimum sayısını da arttırmıştır. Genel olarak değerlendirildiğinde, türetilen CTSA algoritmaları bu tür problemlerde daha iyi sonuçlar üretmektedir.

Şekil 6 ve 7'deki yakınsama eğrileri incelendiğinde önerilen CTSA metodları daha hızlı yakınsama davranışı göstermişlerdir. Unimodal fonksiyonlarda

yakınsama kabiliyetinin yüksek olması ve algoritmanın global optimum komşuluğuna hızlı bir şekilde ulaşması istenir [28]. Bu bağlamda unimodal fonksiyonlar için CTSA-4 diğer metotlara göre çok daha hızlı bir şekilde yakınsama karakteristiği göstermektedir. Yakınsama performansında CTSA-4 metodunu CTSA-1 ve CTSA-3 metotları izlemektedir. Multimodal fonksiyonlarda ise algoritmanın lokal minimumlardan kaçma kabiliyetini yansıttığı için sonuç değerleri daha önemlidir. Son değerler incelendiğinde CTSA-2, CTSA-4 ve CTSA-5 metotları diğer metotlara göre daha düşük seviyede hata değerleri üretmişlerdir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, farklı karakteristiklere sahip test fonksiyonları kullanılarak yapılan simülasyon

çalışmalarından elde edilen sonuçlar ile kaotik denklemleri kullanan rastgele sayı dizilerinin sezgisel algoritmaların performansında artış sağladığı gösterilmektedir. Kaotik harita temelinde geliştirilen metotlar, TSA algoritmasının yeni birey üretimindeki çeşitliliğin artırılmasına ve lokal optimumlardan kaçmasına yardımcı olmaktadır. Unimodal fonksiyonlarda hızlı bir yakınsama, multimodal fonksiyonlarda ise daha düşük hata seviyelerinin elde edilmesi bu sonucu desteklemektedir. Haritalama çeşitleri arasında karşılaştırma yapıldığında ise standart haritalamanın daha uygun olduğu görülmüştür. Sonraki çalışmalarda, kısıtlı optimizasyon ve gerçek dünya problemlerin çözümünde kaotik haritalamanın etkilerinin incelenmesi hedeflenmektedir.

**Tablo 1.** 5-boyutlu test fonksiyonları için elde edilen sonuçlar

F	İndeks	TSA [12]	CTSA-1	CTSA-2	CTSA-3	CTSA-4	CTSA-5	DE	HS
F <sub>1</sub>	Ortalama	7.64E-243	2.83E-250	2.84E-250	1.92E-249	<b>1.64E-252</b>	9.83E-246	2.78E+001	8.94E-006
	S. S.	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	3.64E+001	7.95E-006
F <sub>2</sub>	Ortalama	3.85E-240	2.82E-246	5.63E-246	1.41E-244	2.74E-246	<b>3.82E-247</b>	7.10E+003	2.69E+000
	S. S.	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	1.25E+002	2.82E+000
F <sub>3</sub>	Ortalama	5.44E-239	<b>4.68E-252</b>	1.33E-249	1.42E-250	1.18E-249	4.57E-249	4.20E+000	2.32E-007
	S. S.	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	6.36E+00	1.43E-07
F <sub>4</sub>	Ortalama	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	2.71E-07	4.96E-09
	S. S.	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	1.40E-07	6.96E-09
F <sub>5</sub>	Ortalama	3.49E-147	2.94E-150	2.21E-149	9.01E-151	6.41E-150	<b>7.58E-151</b>	2.32E-01	6.54E-04
	S. S.	1.75E-146	4.49E-150	2.97E-149	2.12E-150	1.50E-149	<b>1.15E-150</b>	3.60E-01	1.43E-04
F <sub>6</sub>	Ortalama	9.47E-63	<b>4.58E-69</b>	3.04E-68	1.75E-68	2.03E-68	8.36E-69	3.52E-01	5.18E-03
	S. S.	5.15E-62	<b>6.64E-69</b>	9.02E-68	4.78E-68	5.88E-68	2.22E-68	6.83E-01	1.56E-03
F <sub>7</sub>	Ortalama	3.33E-02	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	1.05E+01	0.00E+00
	S. S.	1.83E-01	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	6.89E+00	0.00E+00
F <sub>8</sub>	Ortalama	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	4.70E-03	1.69E-18
	S. S.	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	7.49E-03	2.82E-18
F <sub>9</sub>	Ortalama	5.16E-04	3.57E-04	4.38E-04	5.39E-04	<b>2.86E-04</b>	3.88E-04	3.32E-03	1.01E-03
	S. S.	3.05E-04	3.15E-04	1.39E-04	<b>1.33E-04</b>	1.64E-04	1.69E-04	1.02E-03	6.16E-04
F <sub>10</sub>	Ortalama	3.15E-01	1.08E-01	3.52E-01	6.69E-01	<b>8.89E-02</b>	5.83E-01	1.59E+02	1.69E+00
	S. S.	1.05E+00	6.67E-02	5.93E-01	5.24E-01	<b>3.81E-02</b>	1.08E+00	2.49E+02	1.20E+00
F <sub>11</sub>	Ortalama	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	3.98E+00	5.01E-06
	S. S.	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	1.14E+00	3.88E-06
F <sub>12</sub>	Ortalama	4.67E-01	3.00E-01	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	4.00E-01	3.53E+00	4.78E-06
	S. S.	5.71E-01	4.58E-01	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	4.89E-01	1.34E+00	4.62E-06
F <sub>13</sub>	Ortalama	2.02E-02	<b>1.43E-02</b>	2.19E-02	1.84E-02	2.01E-02	1.93E-02	1.37E-01	1.04E-02
	S. S.	1.57E-02	<b>4.26E-03</b>	1.67E-02	1.24E-02	1.69E-02	5.57E-03	7.87E-02	4.07E-03
F <sub>14</sub>	Ortalama	1.18E+01	4.73E+01	4.73E+01	6.36E-05	2.36E+01	<b>6.36E-05</b>	4.42E+02	1.16E-04
	S. S.	3.61E+01	5.80E+01	5.80E+01	<b>0.00E+00</b>	4.73E+01	<b>0.00E+00</b>	1.31E+02	4.67E-05
F <sub>15</sub>	Ortalama	7.11E-16	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	1.92E+00	1.73E-03
	S. S.	1.45E-15	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	1.64E+00	5.92E-04
F <sub>16</sub>	Ortalama	<b>9.42E-32</b>	<b>9.42E-32</b>	<b>9.42E-32</b>	<b>9.42E-32</b>	<b>9.42E-32</b>	<b>9.42E-32</b>	2.02E+00	5.02E-07
	S. S.	3.34E-47	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	1.68E+00	4.84E-07
F <sub>17</sub>	Ortalama	3.66E-04	<b>1.34E-32</b>	<b>1.34E-32</b>	<b>1.34E-32</b>	<b>1.34E-32</b>	<b>1.34E-32</b>	7.35E+03	3.57E-06
	S. S.	2.01E-03	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	7.05E+03	2.86E-06
F <sub>18</sub>	Ortalama	1.30E-09	<b>3.46E-19</b>	1.56E-17	4.44E-16	3.82E-11	4.73E-12	4.26E-02	6.33E-05
	S. S.	7.14E-09	<b>6.93E-19</b>	2.86E-17	8.88E-16	7.64E-11	9.47E-12	4.61E-02	5.84E-05
F <sub>19</sub>	Ortalama	7.32E-03	<b>1.34E-31</b>	<b>1.34E-31</b>	<b>1.34E-31</b>	<b>1.34E-31</b>	<b>1.34E-31</b>	1.23E-01	5.87E-05
	S. S.	2.79E-02	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	1.16E-01	6.30E-05
F <sub>20</sub>	Ortalama	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	1.66E-01	1.25E-02
	S. S.	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	1.87E-01	2.43E-03
F <sub>21</sub>	Ortalama	<b>7.16E-03</b>	9.71E-03	9.71E-03	9.71E-03	9.71E-03	9.71E-03	1.68E-01	2.62E-02
	S. S.	9.38E-10	<b>1.00E-10</b>	3.20E-10	1.51E-10	2.02E-10	2.24E-10	1.30E-01	1.34E-02
F <sub>22</sub>	Ortalama	<b>-7.83E+01</b>	<b>-7.83E+01</b>	<b>-7.83E+01</b>	<b>-7.83E+01</b>	<b>-7.83E+01</b>	<b>-7.83E+01</b>	-7.44E+01	<b>-7.83E+01</b>
	S. S.	1.77E-14	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	7.33E+00	3.72E-08
F <sub>23</sub>	Ortalama	-4.69E+00	<b>2.27E-22</b>	2.20E-19	5.83E-18	4.41E-19	1.10E-19	1.79E-04	1.65E-17
	S. S.	6.70E-02	<b>1.13E-22</b>	2.70E-19	1.08E-17	2.20E-19	2.20E-19	2.51E-04	1.32E-17
F <sub>24</sub>	Ortalama	1.82E-26	4.04E-31	<b>3.45E-31</b>	3.62E-31	2.05E-30	4.55E-30	4.18E+00	1.33E-01
	S. S.	8.99E-26	2.23E-31	<b>1.83E-31</b>	1.15E-31	2.18E-30	8.31E-30	5.12E+00	2.66E-01

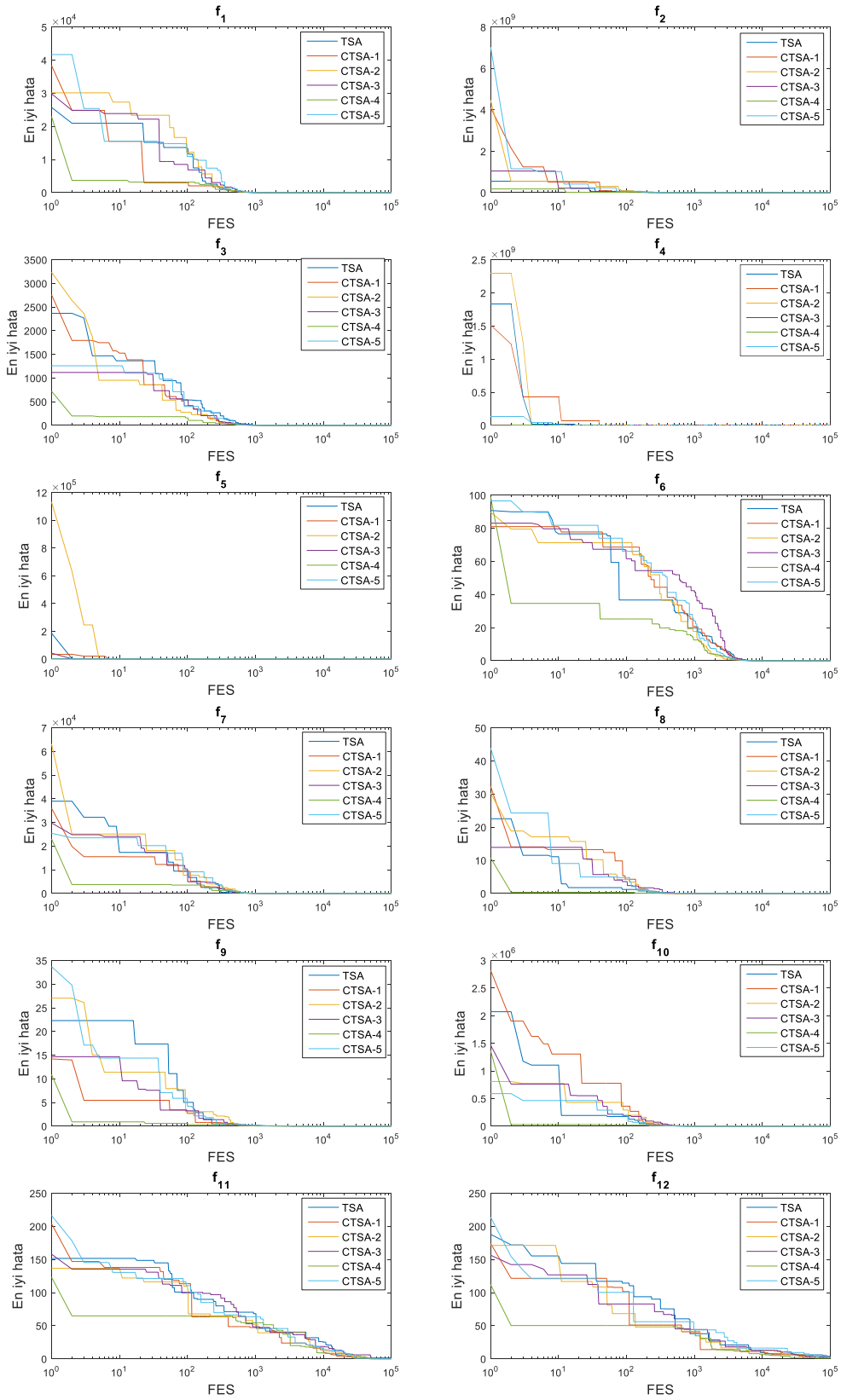
**Tablo 2.** 10-boyutlu test fonksiyonları için elde edilen sonuçlar

<i>F</i>	İndeks	TSA	CTSA-1	CTSA-2	CTSA-3	CTSA-4	CTSA-5	DE	HS
<i>F</i> <sub>1</sub>	En iyi	3.69E-241	2.06E-239	3.83E-241	2.16E-240	<b>2.40E-244</b>	1.86E-238	1.77E+002	1.33E-005
	Ortalama	<b>1.73E-237</b>	7.71E-236	2.68E-234	8.29E-236	3.33E-235	1.35E-234	1.26E+003	3.66E-005
	S. S.	<b>1.73E-238</b>	2.61E-237	7.68E-235	2.19E-237	9.23E-237	7.45E-236	1.44E+003	2.48E-005
<i>F</i> <sub>2</sub>	En iyi	1.43E-237	1.99E-237	3.94E-237	1.32E-237	<b>7.88E-239</b>	2.65E-238	1.50E+005	4.24E-001
	Ortalama	2.29E-231	1.46E-234	7.31E-230	2.09E-232	<b>1.32E-235</b>	4.36E-233	1.69E+006	4.26E-001
	S. S.	8.39E-232	3.16E-235	6.34E-232	3.45E-234	<b>7.54E-237</b>	3.28E-236	2.25E+006	5.32E+000
<i>F</i> <sub>3</sub>	En iyi	6.96E-242	2.44E-242	1.19E-240	7.16E-241	6.91E-243	<b>6.21E-243</b>	5.19E+000	7.35E-007
	Ortalama	4.42E-238	<b>1.06E-238</b>	8.03E-238	7.92E-238	1.11E-236	5.86E-237	4.31E+001	1.62E-006
	S. S.	5.51E-239	6.12E-240	3.14E-239	<b>5.54E-240</b>	2.17E-238	4.15E-239	3.62E+001	9.21E-007
<i>F</i> <sub>4</sub>	En iyi	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	4.26E-001	3.97E-009
	Ortalama	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	5.46E+002	6.65E-009
	S. S.	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	6.14E+002	3.50E-009
<i>F</i> <sub>5</sub>	En iyi	4.63E-154	1.58E-152	7.36E-153	9.61E-154	<b>1.77E-154</b>	4.78E-154	2.14E-001	1.07E-003
	Ortalama	<b>8.36E-152</b>	3.42E-150	3.20E-151	3.84E-150	1.55E-150	2.43E-149	3.41E+000	1.18E-003
	S. S.	<b>1.52E-151</b>	6.34E-150	3.47E-151	7.56E-150	2.55E-150	4.86E-149	2.56E+000	8.91E-005
<i>F</i> <sub>6</sub>	En iyi	8.14E-37	3.74E-37	4.63E-36	9.42E-36	<b>3.52E-38</b>	3.86E-36	1.31E+01	9.33E-03
	Ortalama	2.48E-33	8.72E-34	2.45E-33	6.72E-34	3.81E-33	<b>1.10E-34</b>	2.22E+01	1.05E-02
	S. S.	4.89E-33	1.41E-33	4.16E-33	1.24E-33	6.76E-33	<b>1.22E-34</b>	7.17E+00	9.20E-04
<i>F</i> <sub>7</sub>	En iyi	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	1.64E+02	0.00E+00
	Ortalama	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	6.95E+02	0.00E+00
	S. S.	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	8.87E+02	0.00E+00
<i>F</i> <sub>8</sub>	En iyi	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	9.71E-04	5.58E-17
	Ortalama	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	1.18E-01	1.32E-16
	S. S.	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	1.31E-01	8.67E-17
<i>F</i> <sub>9</sub>	En iyi	5.66E-04	2.27E-04	4.05E-04	<b>1.97E-04</b>	4.20E-04	3.97E-04	6.30E-03	8.73E-04
	Ortalama	9.86E-04	8.51E-04	<b>6.58E-04</b>	9.73E-04	9.34E-04	7.81E-04	5.57E-02	2.33E-03
	S. S.	4.57E-04	3.31E-04	2.95E-04	5.67E-04	4.49E-04	<b>2.90E-04</b>	6.95E-02	1.23E-03
<i>F</i> <sub>10</sub>	En iyi	1.86E-01	1.50E-01	<b>1.80E-03</b>	6.46E-03	1.71E-01	1.91E-01	1.95E+03	5.53E-01
	Ortalama	1.29E+00	1.84E+00	9.82E-01	8.60E-01	1.11E+00	<b>3.95E-01</b>	3.00E+03	3.39E+00
	S. S.	1.41E+00	1.77E+00	1.53E+00	1.65E+00	1.58E+00	<b>2.06E-01</b>	9.84E+02	2.02E+00
<i>F</i> <sub>11</sub>	En iyi	9.94E-01	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	9.94E-01	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	6.26E+00	1.46E-05
	Ortalama	2.18E+00	2.18E+00	1.19E+00	2.98E+00	1.39E+00	<b>7.95E-01</b>	1.28E+01	3.69E+00
	S. S.	1.16E+00	1.46E+00	1.16E+00	2.26E+00	7.95E-01	<b>3.97E-01</b>	4.60E+00	1.79E+00
<i>F</i> <sub>12</sub>	En iyi	2.00E+00	2.00E+00	3.00E+00	3.00E+00	<b>1.00E+00</b>	2.00E+00	1.00E+01	8.90E+00
	Ortalama	3.20E+00	3.20E+00	9.00E+00	4.60E+00	<b>2.60E+00</b>	3.00E+00	1.42E+01	4.55E+00
	S. S.	7.48E-01	7.48E-01	1.15E+01	1.01E+00	1.01E+00	<b>6.32E-01</b>	5.16E+00	1.55E+00
<i>F</i> <sub>13</sub>	En iyi	1.17E-02	1.11E-16	9.85E-03	1.09E-02	1.23E-02	<b>0.00E+00</b>	2.29E+00	1.24E-02
	Ortalama	<b>1.56E-02</b>	1.91E-02	3.30E-02	2.05E-02	1.83E-02	2.57E-02	1.60E+01	2.23E-02
	S. S.	<b>3.74E-03</b>	1.24E-02	1.95E-02	6.33E-03	4.78E-03	1.52E-02	1.24E+01	7.36E-03
<i>F</i> <sub>14</sub>	En iyi	<b>1.27E-04</b>	1.18E+02	<b>1.27E-04</b>	<b>1.27E-04</b>	1.18E+02	<b>1.27E-04</b>	9.46E+02	1.74E-04
	Ortalama	2.13E+02	2.13E+02	7.10E+01	<b>1.27E-04</b>	2.09E+02	1.85E+02	1.14E+03	2.68E-04
	S. S.	1.16E+02	4.73E+01	9.47E+01	<b>0.00E+00</b>	8.24E+01	1.15E+02	1.72E+02	7.05E-05
<i>F</i> <sub>15</sub>	En iyi	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	4.35E+00	2.23E-03
	Ortalama	<b>8.88E-16</b>	<b>8.88E-16</b>	<b>8.88E-16</b>	<b>8.88E-16</b>	<b>8.88E-16</b>	<b>8.88E-16</b>	8.99E+00	2.40E-03
	S. S.	<b>1.08E-15</b>	<b>1.08E-15</b>	<b>1.08E-15</b>	<b>1.08E-15</b>	<b>1.08E-15</b>	<b>1.08E-15</b>	3.16E+00	1.63E-04
<i>F</i> <sub>16</sub>	En iyi	<b>4.71E-32</b>	<b>4.71E-32</b>	<b>4.71E-32</b>	<b>4.71E-32</b>	<b>4.71E-32</b>	<b>4.71E-32</b>	2.70E+00	1.72E-07
	Ortalama	<b>2.48E-01</b>	<b>4.71E-32</b>	<b>4.71E-32</b>	<b>4.71E-32</b>	<b>4.71E-32</b>	<b>4.71E-32</b>	4.66E+05	5.76E-07
	S. S.	<b>4.97E-01</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	6.17E+00	3.80E-07
<i>F</i> <sub>17</sub>	En iyi	<b>1.34E-32</b>	<b>1.34E-32</b>	<b>1.34E-32</b>	<b>1.34E-32</b>	<b>1.34E-32</b>	<b>1.34E-32</b>	6.87E+03	4.10E-06
	Ortalama	1.39E-32	<b>1.34E-32</b>	1.70E-32	<b>1.34E-32</b>	<b>1.34E-32</b>	<b>1.34E-32</b>	6.20E+05	2.10E-05
	S. S.	8.42E-34	<b>0.00E+00</b>	5.00E-33	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	4.30E+05	2.22E-05
<i>F</i> <sub>18</sub>	En iyi	2.61E-261	7.05E-308	<b>4.49E-322</b>	7.46E-264	5.04E-290	7.25E-317	2.93E-002	5.85E-005
	Ortalama	2.35E-016	2.38E-124	2.49E-016	1.25E-016	1.66E-016	<b>1.74E-144</b>	6.71E-001	2.34E-004
	S. S.	4.70E-016	4.76E-124	4.98E-016	2.42E-016	3.33E-016	<b>3.44E-144</b>	6.52E-001	2.06E-004
<i>F</i> <sub>19</sub>	En iyi	<b>1.34E-31</b>	<b>1.34E-31</b>	<b>1.34E-31</b>	<b>1.34E-31</b>	<b>1.34E-31</b>	<b>1.34E-31</b>	3.47E+00	6.44E-06
	Ortalama	1.44E-31	1.37E-31	<b>1.34E-31</b>	<b>1.34E-31</b>	<b>1.34E-31</b>	4.39E-02	1.14E+01	8.89E-05
	S. S.	1.97E-32	4.93E-33	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	5.38E-02	1.07E+01	6.13E-05
<i>F</i> <sub>20</sub>	En iyi	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	9.07E-01	2.50E-02
	Ortalama	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	3.03E+00	3.31E-02
	S. S.	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	1.25E+00	9.75E-03
<i>F</i> <sub>21</sub>	En iyi	<b>9.71E-03</b>	<b>9.71E-03</b>	<b>9.71E-03</b>	<b>9.71E-03</b>	<b>9.71E-03</b>	<b>9.71E-03</b>	1.26E-01	3.72E-02
	Ortalama	<b>9.71E-03</b>	<b>9.71E-03</b>	<b>9.71E-03</b>	<b>9.71E-03</b>	<b>9.71E-03</b>	<b>9.71E-03</b>	3.00E-01	8.08E-02
	S. S.	<b>4.74E-11</b>	2.09E-10	3.42E-10	7.14E-10	4.05E-10	8.55E-09	1.23E-01	3.66E-02
<i>F</i> <sub>22</sub>	En iyi	<b>-7.83E+01</b>	<b>-7.83E+01</b>	<b>-7.83E+01</b>	<b>-7.83E+01</b>	<b>-7.83E+01</b>	<b>-7.83E+01</b>	-7.27E+01	<b>-7.83E+01</b>
	Ortalama	-7.72E+01	<b>-7.83E+01</b>	-7.72E+01	-7.72E+01	-7.72E+01	-7.66E+01	-7.66E+01	<b>-7.84E+01</b>
	S. S.	1.38E+00	<b>0.00E+00</b>	1.38E+00	2.26E+00	1.38E+00	1.38E+00	3.44E+00	1.50E-07
<i>F</i> <sub>23</sub>	En iyi	2.04E-29	<b>2.56E-77</b>	2.04E-29	5.51E-19	2.84E-22	2.04E-29	1.24E-16	5.51E-19
	Ortalama	3.31E-19	<b>1.13E-22</b>	2.20E-19	1.13E-17	2.20E-19	2.20E-19	2.11E-05	9.35E-18
	S. S.	2.70E-19	<b>1.39E-22</b>	2.70E-19	1.32E-17	2.70E-19	2.70E-19	4.09E-05	1.24E-17
<i>F</i> <sub>24</sub>	En iyi	7.56E-30	<b>7.14E-31</b>	2.81E-30	1.36E-30	1.51E-30	2.85E-30	1.24E+02	2.99E-04
	Ortalama	5.33E-01	4.33E-01	2.66E-01	<b>1.33E-01</b>	2.66E-01	4.00E-01	3.27E+02	4.44E-01
	S. S.	<b>2.66E-01</b>	2.90E-01	3.26E-01	<b>2.66E-01</b>	3.26E-01	3.26E-01	1.85E+02	3.14E-01

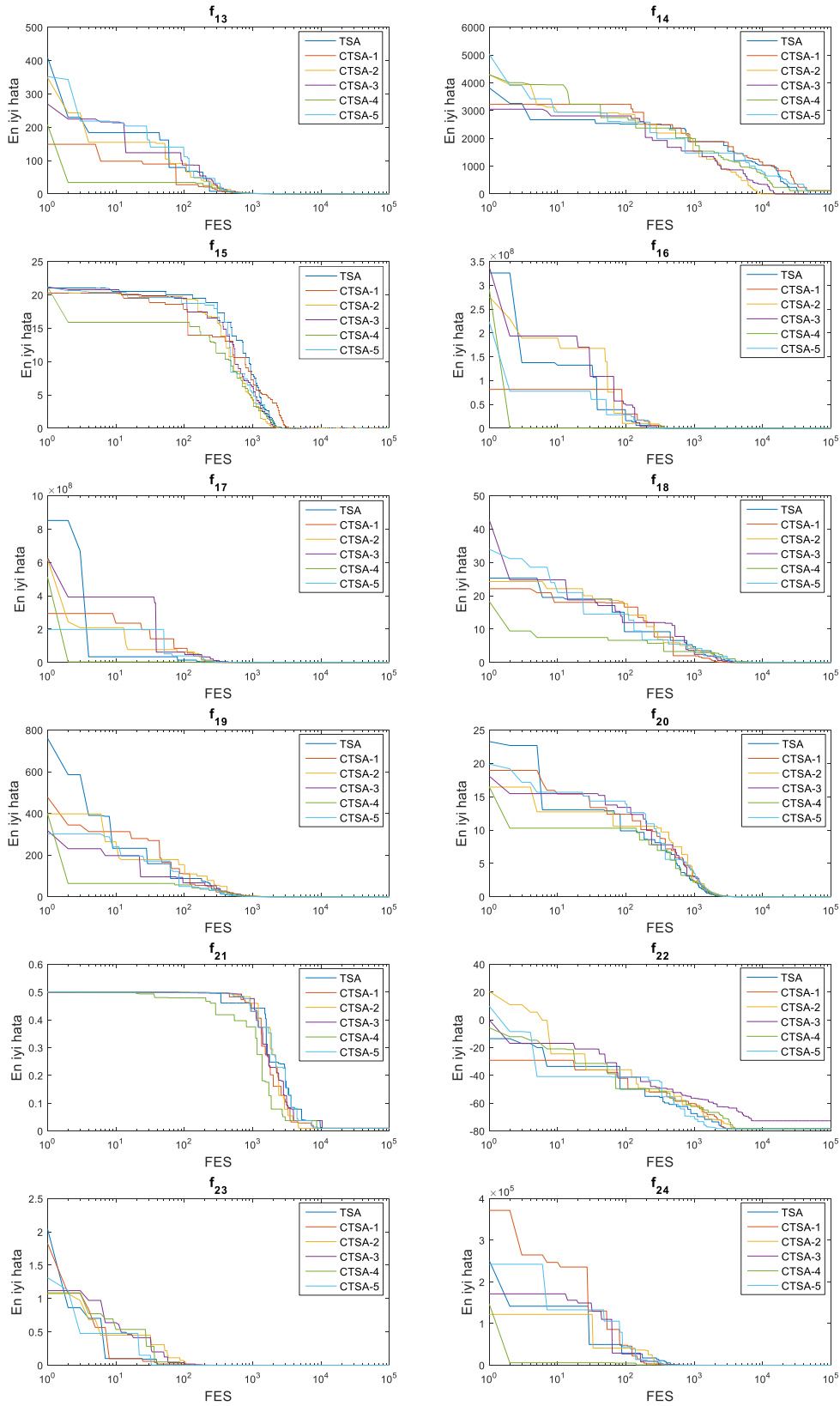


**Tablo 3.** 100-boyutlu test fonksiyonları için elde edilen sonuçlar

<i>F</i>	İndeks	TSA	CTSA-1	CTSA-2	CTSA-3	CTSA-4	CTSA-5	DE	HS
<i>F</i> <sub>1</sub>	En iyi	1.37E-11	4.97E-12	4.32E-11	3.02E-11	<b>1.24E-12</b>	9.22E-12	2.26E+04	7.09E+01
	Ortalama	3.99E-11	1.36E-10	7.62E-11	8.41E-11	<b>1.33E-11</b>	2.53E-11	2.74E+04	8.21E+01
	S. S.	2.97E-11	1.57E-10	2.34E-11	6.28E-11	<b>8.56E-12</b>	1.16E-11	4.08E+03	1.07E+01
<i>F</i> <sub>2</sub>	En iyi	3.96E-09	3.60E-09	2.98E-09	8.61E-09	2.83E-09	<b>1.90E-09</b>	3.12E+08	8.34E+04
	Ortalama	6.68E-09	7.61E-09	1.00E-08	7.29E-09	7.29E-09	<b>5.37E-09</b>	5.75E+08	9.97E+04
	S. S.	<b>2.14E-09</b>	2.84E-09	5.05E-09	5.44E-09	5.44E-09	2.74E-09	2.42E+08	1.50E+04
<i>F</i> <sub>3</sub>	En iyi	2.85E-12	1.72E-12	3.24E-12	1.84E-12	1.45E-12	<b>1.35E-12</b>	3.78E+03	9.81E+00
	Ortalama	<b>3.55E-12</b>	7.35E-12	6.21E-12	5.32E-12	5.41E-12	7.65E-12	5.03E+03	1.25E+01
	S. S.	<b>7.97E-13</b>	5.80E-12	3.03E-12	3.98E-12	2.81E-12	5.61E-12	1.39E+03	2.80E+00
<i>F</i> <sub>4</sub>	En iyi	2.01E+01	2.49E+01	1.68E+02	2.78E+02	2.20E+01	<b>9.30E+00</b>	1.85E+26	2.56E+02
	Ortalama	5.09E+02	7.03E+02	<b>4.09E+02</b>	4.39E+02	1.15E+04	1.22E+03	1.03E+30	3.60E+03
	S. S.	6.45E+02	8.98E+02	1.73E+02	<b>1.19E+02</b>	1.02E+04	1.62E+03	8.74E+29	1.56E+03
<i>F</i> <sub>5</sub>	En iyi	2.50E-11	2.43E-11	3.47E-11	3.99E-11	<b>1.56E-11</b>	2.90E-11	7.59E+01	2.78E+00
	Ortalama	1.11E-10	4.08E-11	1.15E-10	1.47E-10	<b>4.63E-11</b>	7.16E-11	8.76E+01	2.92E+00
	S. S.	6.10E-11	<b>1.56E-11</b>	6.22E-11	8.43E-11	2.38E-11	4.34E-11	9.34E+00	1.60E-01
<i>F</i> <sub>6</sub>	En iyi	7.19E+01	4.82E+01	7.12E+01	5.09E+01	<b>4.36E+01</b>	6.77E+01	5.87E+01	5.24E+01
	Ortalama	7.61E+01	6.43E+01	7.64E+01	5.74E+01	<b>4.56E+01</b>	7.40E+01	6.23E+01	6.40E+01
	S. S.	4.94E+00	1.27E+01	3.83E+00	6.79E+00	<b>2.36E+00</b>	4.85E+00	4.26E+00	5.80E+00
<i>F</i> <sub>7</sub>	En iyi	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	2.44E+04	5.60E+01
	Ortalama	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	3.13E+04	7.63E+01
	S. S.	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	<b>0.00E+00</b>	5.65E+03	1.45E+01
<i>F</i> <sub>8</sub>	En iyi	5.58E-12	2.32E-11	3.12E-10	<b>3.14E-12</b>	9.80E-12	6.63E-11	1.76E+01	4.42E-04
	Ortalama	<b>1.33E-10</b>	1.90E-10	4.04E-10	5.87E-10	1.79E-10	6.25E-10	3.52E+01	7.09E-04
	S. S.	1.45E-10	<b>1.19E-10</b>	6.55E-11	4.87E-10	1.92E-10	7.82E-10	1.24E+01	3.44E-04
<i>F</i> <sub>9</sub>	En iyi	8.79E-02	5.24E-02	6.78E-02	1.33E-01	<b>5.09E-02</b>	6.25E-02	2.19E+01	1.63E-01
	Ortalama	1.13E-01	<b>8.45E-02</b>	8.55E-02	1.42E-01	9.13E-02	9.37E-02	2.67E+01	1.89E-01
	S. S.	2.83E-02	2.28E-02	1.61E-02	<b>1.15E-02</b>	3.52E-02	2.93E-02	4.36E+00	2.07E-02
<i>F</i> <sub>10</sub>	En iyi	4.13E+01	4.55E+01	4.18E+01	9.35E+01	<b>4.02E+01</b>	4.56E+01	4.45E+05	3.99E+02
	Ortalama	9.95E+01	7.61E+01	<b>6.22E+01</b>	1.18E+02	8.23E+01	6.42E+01	5.89E+05	4.18E+02
	S. S.	4.75E+01	<b>2.28E+01</b>	2.63E+01	2.76E+01	5.43E+01	2.53E+01	1.33E+05	1.61E+02
<i>F</i> <sub>11</sub>	En iyi	6.16E+01	7.66E+01	5.56E+01	<b>3.99E+01</b>	5.47E+01	7.16E+01	2.42E+02	8.03E+01
	Ortalama	6.73E+01	8.72E+01	<b>1.13E+01</b>	7.01E+01	6.20E+01	7.92E+01	3.01E+02	9.29E+01
	S. S.	5.39E+00	8.52E+00	3.15E+00	<b>2.96E+00</b>	8.29E+00	7.00E+00	7.30E+01	4.26E+00
<i>F</i> <sub>12</sub>	En iyi	7.78E+02	1.50E+02	<b>1.24E+02</b>	1.65E+02	9.04E+01	1.34E+02	1.60E+02	2.47E+02
	Ortalama	5.57E+02	2.07E+02	1.84E+02	2.49E+02	<b>1.29E+02</b>	1.96E+02	1.89E+02	2.63E+02
	S. S.	4.16E+01	4.99E+01	4.26E+01	6.92E+01	2.81E+01	4.41E+01	<b>2.29E+01</b>	4.74E+01
<i>F</i> <sub>13</sub>	En iyi	9.38E-11	3.38E-11	3.01E-11	9.04E-11	<b>9.25E-12</b>	1.16E-11	1.86E+02	1.45E+00
	Ortalama	3.29E-10	2.51E-10	<b>8.52E-11</b>	1.87E-09	2.45E-10	3.36E-10	2.35E+02	1.62E+00
	S. S.	3.28E-10	2.54E-10	<b>3.89E-11</b>	2.20E-09	1.67E-10	4.39E-10	6.76E+01	1.26E-01
<i>F</i> <sub>14</sub>	En iyi	3.57E+04	4.34E+03	2.72E+04	3.08E+03	4.18E+03	<b>2.78E+03</b>	1.02E+04	8.08E+03
	Ortalama	4.27E+04	5.10E+03	4.05E+04	<b>4.03E+03</b>	7.67E+03	4.73E+03	1.08E+04	1.31E+04
	S. S.	8.30E+03	<b>6.73E+02</b>	1.19E+03	1.26E+03	2.65E+03	2.15E+03	4.75E+03	6.03E+03
<i>F</i> <sub>15</sub>	En iyi	9.30E-07	2.46E-06	1.55E-06	7.75E-07	<b>4.42E-07</b>	8.45E-07	1.37E+01	3.40E+00
	Ortalama	1.47E-06	5.24E-06	4.01E-06	<b>1.01E-06</b>	2.90E-06	1.06E-06	1.58E+01	3.80E++
	S. S.	5.82E-07	3.05E-06	3.47E-06	1.71E-07	1.83E-06	<b>1.58E-07</b>	1.45E+00	3.07E-01
<i>F</i> <sub>16</sub>	En iyi	3.85E+00	6.74E-01	4.18E-01	<b>4.04E-01</b>	6.76E+00	7.31E+00	1.06E+07	1.77E+00
	Ortalama	8.35E+00	5.24E+00	<b>1.01E+00</b>	2.19E+00	8.57E+00	1.06E+01	3.95E+07	2.28E+00
	S. S.	3.20E+00	3.88E+00	<b>7.73E-01</b>	2.05E+00	2.07E+00	4.10E+00	3.03E+07	3.10E+00
<i>F</i> <sub>17</sub>	En iyi	1.35E-01	4.99E-02	5.73E+00	2.29E+00	<b>3.79E-02</b>	2.48E-01	4.17E+07	6.96E+00
	Ortalama	7.27E+00	1.38E+01	1.80E+01	5.58E+00	<b>1.27E+00</b>	3.28E+00	2.06E+08	1.97E+01
	S. S.	6.34E+00	1.43E+01	1.10E+01	2.74E+00	<b>1.71E+00</b>	3.37E+00	1.21E+08	1.13E+01
<i>F</i> <sub>18</sub>	En iyi	2.60E-03	<b>3.81E-07</b>	1.73E-02	1.26E-03	1.09E-03	3.40E-06	2.67E+01	1.35E+00
	Ortalama	7.65E-02	<b>1.09E-05</b>	1.03E+00	1.71E+00	1.04E-02	3.83E-03	2.88E+01	1.43E+00
	S. S.	1.00E-02	<b>1.22E-05</b>	1.43E+00	2.41E+00	8.20E-03	5.42E-03	2.42E+00	5.87E-02
<i>F</i> <sub>19</sub>	En iyi	1.78E-12	<b>8.63E-14</b>	1.55E-12	2.08E-13	1.37E-12	1.88E-12	3.87E+02	1.07E+00
	Ortalama	3.89E-12	<b>7.39E-13</b>	3.66E-12	8.66E-12	3.66E-12	3.66E-12	4.27E+02	1.67E+00
	S. S.	2.46E-12	<b>4.70E-13</b>	5.17E-12	7.90E-12	5.17E-12	5.27E-12	4.08E+01	4.35E-01
<i>F</i> <sub>20</sub>	En iyi	9.11E-05	1.98E-05	<b>1.74E-05</b>	1.79E-05	2.67E-05	2.05E-05	4.31E+01	6.01E+00
	Ortalama	1.30E-04	8.43E-05	<b>3.59E-05</b>	4.72E-05	9.50E-05	5.90E-05	4.69E+01	6.34E+00
	S. S.	3.00E-05	4.69E-05	<b>1.73E-05</b>	2.07E-05	7.19E-05	2.95E-05	3.72E+00	2.72E-01
<i>F</i> <sub>21</sub>	En iyi	1.78E-01	1.28E-01	<b>1.26E-01</b>	1.78E-01	1.27E-01	1.27E-01	4.99E-01	4.29E-01
	Ortalama	1.94E-01	1.61E-01	<b>1.44E-01</b>	1.94E-01	1.54E-01	<b>1.44E-01</b>	5.90E-01	4.43E-01
	S. S.	2.33E-02	2.36E-02	2.44E-02	2.33E-02	2.11E-02	<b>2.39E-02</b>	1.70E-01	2.97E-02
<i>F</i> <sub>22</sub>	En iyi	-7.32E+01	-7.38E+01	-7.21E+01	-6.19E+01	-7.21E+01	<b>-7.55E+01</b>	-5.25E+01	-7.22E+01
	Ortalama	-7.13E+01	<b>-7.32E+01</b>	-6.96E+01	-6.11E+01	-6.96E+01	-7.08E+01	-5.14E+01	-7.12E+01
	S. S.	1.40E+00	<b>7.99E-01</b>	1.86E+00	1.06E+00	2.36E+00	3.29E+00	8.11E-01	9.46E-01
<i>F</i> <sub>23</sub>	En iyi	3.27E-17	<b>1.14E-18</b>	6.09E-18	3.30E-17	9.12E-18	5.76E-18	8.18E-05	1.03E-10
	Ortalama	1.68E-16	2.34E-16	2.81E-17	3.84E-17	2.59E-17	<b>1.75E-17</b>	4.86E-02	4.10E-10
	S. S.	3.14E-16	1.09E-16	1.64E-17	<b>3.80E-18</b>	1.74E-17	9.13E-18	5.60E-02	3.95E-10
<i>F</i> <sub>24</sub>	En iyi	9.61E-01	6.67E-01	6.68E-01	<b>6.66E-01</b>	6.82E-01	6.78E-01	3.02E+05	7.46E+01
	Ortalama	3.03E+00	2.05E+00	2.05E+00	7.20E-01	1.83E+00	<b>1.13E-01</b>	4.76E+05	8.45E+01
	S. S.	1.81E+00	1.72E+00	9.95E-01	<b>7.56E-02</b>	1.41E+00	3.35E-01	1.44E+05	7.84E+00



Şekil 6.  $F_1$ - $F_{12}$  fonksiyonlarına ait yakınsama eğrileri



Şekil 7.  $F_{13}$ - $F_{24}$  fonksiyonlarına ait yakınsama eğrileri

### Kaynakça

[1] Kennedy, J., Eberhart, R. 1995. Particle Swarm Optimization. IEEE International Conference on Neural Networks, 27 November-1 December 1995, Perth, 1942-1948.

[2] Dorigo, M., Caro, G. D. 1999. The Ant Colony Optimization Meta-Heuristic. ss11-32. Corne, D., Dorigo, M., Glover, F., ed. 1999. New Ideas in Optimization, McGraw-Hill, New York, 493s.

[3] Karaboga, D., Basturk, B. 2007. A Powerful and Efficient Algorithm for Numerical Function Optimization: Artificial Bee Colony (ABC)

- Algorithm. *Journal of Global Optimization*, 39(3), 459-471.
- [4] Yang, X. S. 2012. Flower Pollination Algorithm for Global Optimization. *Lecture Notes in Computer Science*, 7445, 240-249.
- [5] Yazdani, M., Jolai, F. 2016. Lion Optimization Algorithm (LOA): A Nature-Inspired Metaheuristic Algorithm. *Journal of Computational Design and Engineering*, 3(1), 24-36.
- [6] Gandomi, A. H., Yang, X. S., Talatahari, S., Alavi, A. H. 2013. Firefly Algorithm with Chaos. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 18(1), 89-98.
- [7] Han, X., Chang, X. 2012. A Chaotic Digital Secure Communication Based on A Modified Gravitational Search Algorithm Filter. *Information Sciences*, 208, 14-27.
- [8] Wang, G. G., Guo, L., Gandomi, A. H., Hao, G. S., Wang, H. 2014. Chaotic Krill Herd Algorithm. *Information Sciences*, 274, 17-34.
- [9] Alataş, B. 2010. Chaotic Harmony Search Algorithms. *Applied Mathematics and Computation*, 216(9), 2687-2699.
- [10] Askarzadeh, A., Coelho, L. S. 2014. A Backtracking Search Algorithm Combined with Burger's Chaotic Map for Parameter Estimation of PEMFC Electrochemical Model. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(21), 11165-11174.
- [11] Kaur, G., Arora, S. 2018. Chaotic Whale Optimization Algorithm. *Journal of Computational Design and Engineering*, 5(3), 275-284.
- [12] Kohli, M., Arora, S. 2018. Chaotic Grey Wolf Optimization Algorithm for Constrained Optimization Problems. *Journal of Computational Design and Engineering*, 5(4), 458-472.
- [13] Yüzgeç, U., Eser, M. 2018. Chaotic based Differential Evolution Algorithm for Optimization of Baker's Yeast Drying Process. *Egyptian Informatics Journal*, 19(3), 151-163.
- [14] Feng, J., Zhang, J., Zhu, X., Lian, W. 2017. A Novel Chaos Optimization Algorithm. *Multimedia Tools and Applications*, 76(16), 17405-17436.
- [15] Saremi, S., Mirjalili, S., Lewis, A. 2014. Biogeography-based Optimisation with Chaos. *Neural Computing and Applications*, 25(5), 1077-1097.
- [16] Kiran, M. S. 2015. TSA: Tree-Seed Algorithm for Continuous Optimization. *Expert Systems with Applications*, 42, 6686-6698.
- [17] Cınar, A. C., Kiran M. S. 2018. Ağaç-Tohum Algoritmasının CUDA Destekli Grafik İşlem Birimi Üzerinde Paralel Uygulaması. *Journal of Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33(4), 1397-1409.
- [18] Babalık, A., Çınar, A. C., Kiran, M. S. 2018. A Modification of Tree-Seed Algorithm using Deb's Rules for Constrained Optimization. *Applied Soft Computing*, 63, 289-305.
- [19] Çınar, A. C., Kiran, M. S. 2018. Similarity and Logic Gate-Based Tree-Seed Algorithms for Binary Optimization. *Computers & Industrial Engineering*, 115, 631-646.
- [20] Hilborn, R. C. 2004. *Chaos and Nonlinear Dynamics: An Introduction for Scientists and Engineers*. 2nd, Oxford University Press, New York, 672s.
- [21] Mondragon, R. J., Pitts, J. M., Arrowsmith, D. K. 2000. Chaotic Intermittency-Sawtooth Map Model of Aggregate Self-Similar Traffic Streams. *IEEE Electronics Letters*, 36(2), 184-186.
- [22] Li, Y., Deng, S., Xiao, D. 2011. A novel Hash Algorithm Construction Based on Chaotic Neural Network. *Neural Computing and Application*, 20, 133-141.
- [23] Chirikov, B. V. 1979. A Universal Instability of Many-Dimensional Oscillator Systems. *Physics Reports*, 52(5), 263-379.
- [24] Zaslavskii, G. M. 1978. The Simplest Case of A Strange Attractor. *Physics Letters A*, 69(3), 145-147.
- [25] Karaboğa, D., Akay, B. 2009. A Comparative Study of Artificial Bee Colony Algorithm. *Applied Mathematics and Computation*, 214, 108-132.
- [26] Boyer, D. O., Martfnez, C. H., Pedrajas, N. G. 2005. Crossover Operator for Evolutionary Algorithms Based on Population Features. *Journal of Artificial Intelligence Research*, 24, 1-48.
- [27] Digalakis, J. G., Margaritis, K. G. 2002. An Experimental Study of Benchmarking Functions for Genetic Algorithms. *International Journal of Computer Mathematics*, 79(4), 403-416.
- [28] Yao, X., Liu, Y., Lin, G. 1999. Evolutionary Programming Made Faster. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 3(2), 82-102.

## Edge Detection Using Integrate and Fire Neuron Model

M. Ozan İNCETAŞ<sup>\*1</sup>, Rukiye UZUN ARSLAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Alanya Alaaddin Keykubat University, ALTSO Vocational School, Department of Electric and Energy, 07450, Antalya, Turkey

<sup>2</sup>Zonguldak Bulent Ecevit University, Engineering Faculty, Department of Electrical & Electronics Engineering, 67100, Zonguldak, Turkey

(Alınış / Received: 27.05.2019, Kabul / Accepted: 30.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Keywords

Edge detection,  
Receptive field,  
Spiking neuronal network

**Abstract:** Edge detection is one of the most basic stages of image processing and have been used in many areas. Its purpose is to determine the pixels formed the objects. Many researchers have aimed to determine objects' edges correctly, like as they are determined by the human eye. In this study, a new edge detection technique based on spiking neural network is proposed. The proposed model has a different receptor structure than the ones found in literature and also does not use gray level values of the pixels in the receptive field directly. Instead, it takes the gray level differences between the pixel in the center of the receptive field and others as input. The model is tested by using BSDS train dataset. Besides, the obtained results are compared with the results calculated by Canny edge detection method.

## Topla ve Ateşle Nöron Modeli Kullanılarak Kenar Algılama

### Anahtar Kelimeler

Kenar algılama,  
Alıcı bölge,  
İğnecikli sinir ağları

**Özet:** Kenar algılama, görüntü işlemenin en temel aşamalarından biridir ve birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Kenar belirleme yöntemlerinin amacı görüntüyü oluşturan pikselleri belirlemektir. Çoğu araştırmacı, insan gözünün belirlediği gibi nesnelerin kenarlarını doğru algılamayı hedeflemiştir. Bu çalışmada, iğnecikli sinir ağ yapısına dayalı yeni bir kenar algılama tekniği önerilmiştir. Önerilen model, literatürde bulunanlardan farklı bir alıcı yapısına sahiptir ve doğrudan alıcı alandaki piksellerin gri seviye değerlerini kullanmamaktadır. Bunun yerine, girdi olarak alıcı alanın ortasındaki piksel ile diğerleri arasındaki gri seviye farklarını kullanarak kenar algılama işlemi gerçekleştirilmektedir. Geliştirilen model, BSDS öğrenme veri seti kullanılarak test edilmiştir. Ayrıca, elde edilen sonuçlar Canny kenar algılama yöntemi yardımıyla hesaplananlar ile karşılaştırılmıştır.

### 1. Introduction

Edge detection is very important operation for the image processing because it is used in many areas such as feature extraction, segmentation, object recognition and image retrieval. Edge detection can be defined as a sudden change between neighboring pixels. There have been improved many approaches based differences and similarities of neighboring pixels in an image [1-3].

Many image processing techniques, including edge detection algorithms, actually aim to reach the perception of the human eye. Human visual system (HVS) has a quite complex process, which starts within the retina and becomes considerably more complex at other stages (the visual pathways and visual cortex) [4-7]. Many researches by neurologist

and computer scientists have been devoted to understand the operation of this complex process and to develop models simulating its behavior [8-13]. In this context, spiking neural networks (SNN) imitate more exactly the biological image processing in HVS. SNNs permit real-time processing which has high speed and computational power due to the usage of temporal coding scheme [14-18]. SNNs use simple neuron models and process the information via encoding by the spikes. In literature, one can find many studies for edge detection based biological neural systems. For example, Wu et al. [19] proposed a network model based on SNNs for edge detection. Meftah et al. [20] developed a SNN model to fulfill segmentation and edge detection. Kerr et al. [21] presented an approach for edge detection using both SNNs and a biologically plausible hexagonal pixel arrangement with hexagonally arranged near-

circular receptive fields. In an another study, a bio-inspired model called The Perceptual boundary rEcurrent dEtection Neural (PREEN) in the recurrent interactions of the early visual areas was proposed by Diaz-Pernas et al. [22] to detect color natural scenes boundaries. They concluded that the proposed model gives better results as compared with the best algorithms for some images in Berkeley Segmentation Test Dataset. A computational model, named as COF, is developed for the orientation-selective cell in the primary visual cortex - V1 [23]. In a recent study, Yedjour et al. [18] have proposed a SNN using Hodgkin-Huxley (HH) model for edge detection. They analyzed the performance of the model by using five different edge detection methods. Although it is stated that the model is evaluated with BSDS images and gives more successful results than the classical models, it is seen that the techniques used for comparison are more suitable for the test of noise filters. Most of these aforementioned studies took in consideration the simplified neuron models even though there is a more realistic neuron model (HH model) which simulate the activity of a neuron with a high degree of precision. However, the usage of HH model requires long simulation time, powerful and expensive machines, due to its computational complexity. Because of this, it has been preferred to use simplified neuron models. In this study, we used conductance-based integrate-and-fire (IF) neuron model to detect edges in images.

Remainder of this paper is organized as follows. "Conductance-Based Integrate-and-Fire Neuron Model" section gives a brief introduction to integrate-and-fire neuron model. The architecture of the network is presented in "Network structure" section. The simulation results and discussions are presented in "Simulation results" and "Conclusion" sections, respectively.

## 2. Material and Method

### 2.1. Conductance based integrate and fire neuron model

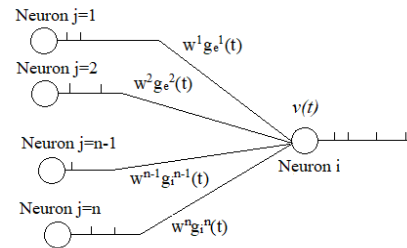
HH model proposed by Hodgkin & Huxley [24] is the first mathematical neuron model, which describes the electrical behavior of neuron excellently. The model uses a set of nonlinear differential equations to characterize how action potential (or spike) is initiated and propagated [18, 25]. However, the usage of this model has some drawbacks; such as, the requirement of solving a set of several first-order differential equations induces that the numerical implementations are computationally expensive and the analysis are difficult. Therefore, in literature, there have been proposed more simple neuron model such as integrate-and-fire (IF), FitzHugh-Nagumo (FHN), Izhikevich neuron models etc. [26-29]. Among these, IF neuron model is the much simplified model and captures many of the principal features of neuron dynamics, thus it is quite popular at discussing of the

neuronal coding, memory or neuron's dynamics [28, 30, 31]. The model is also more useful as compared to HH model, if the model is applied to large-scale neuronal networks in terms of computational complexity [19]. It is well known that the variation of ion channels (Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>) conductance at the HH model have vital effects in spike generation [32]. By taking into this consideration, conductance-based IF model was conceived [33].

In the conductance based integrate-and-fire model, the time evolution of the membrane potential ( $v(t)$ ) is given as follows [19, 28, 34-36]:

$$c_m \frac{dv(t)}{dt} = g_l(E_l - v(t)) + \sum_j w^j \frac{g_{syn}^j(t)}{A_{syn}} (E_{syn} - v(t)) \quad (1)$$

Where  $c_m$  is the capacitance,  $g_l$  represents the conductance and  $E_l$  is reversal potential of the membrane, respectively.  $E_{syn}$  is the reversal potential of inhibitory ( $i$ ) and excitatory ( $e$ ) synapses where  $s \in \{i, e\}$ , respectively.  $w^j$  represents the strength of the synapse  $j$ , and the membrane patch area ( $A_{syn}$ ) is linked to the corresponding synapse.  $g_{syn}^j$  represents the conductance of synapse  $j$ . If  $v(t)$  reaches a certain threshold  $v_{th}$  (spiking threshold), it is instantaneously reset to a lower value  $v_r$  (reset potential) for a time  $\tau_{ref}$  (refractory time) and a spike occurs. A neuron receives spike trains from three afferent neurons in a receptive field is given in Figure 1.



**Figure 1.** Conductance based synapses connections in a spiking neuron model

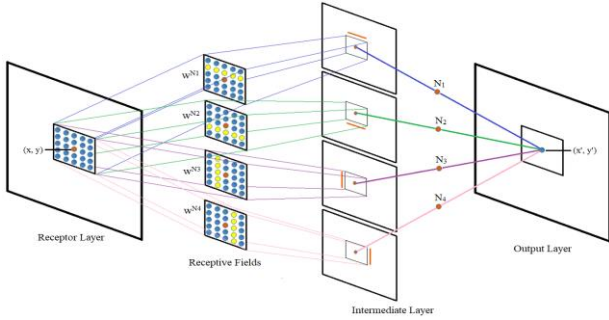
### 2.2. Network structure

Figure 2 shows the preferred network model which is inspired from Wu et al.'s study. As in the most of image processing studies based SNN, the network structure has three layer: receptor layer, intermediate layer and output layer. Receptor layer comprises of photoreceptors related to each pixels of the image.

The intermediate layer is constituted with different types of neurons to obtain the receptive fields. The main difference of our study from the existing studies is in the receptive layer where neurons have synaptic connections. The receptive layer given in Figure 2 consists of four different receptive field (RF). In these



fields, gray level values are not directly used, instead the absolute difference between the gray level values of pixels shown with yellow and the gray level value of center pixel is utilized. Besides, the blue pixels are ignored and the gray level values of these pixels are taken as zero. These four different receptive field allow the determination of edges in different directions by making synaptic connections with four different neurons in the intermediate layer.



**Figure 2.** Proposed SNN structure

The output of these neurons was summed by each neuron in the output layer to obtain corresponding neuron's firing rate. Any direction edge within the input image can be obtained by means of the firing rates of the neurons at the output layer. To put a finer point on it, as shown from Figure 2, the preferred network model has four parallel arrays that have the same dimension with the receptor layer and have flagged as  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  and  $N_4$  for only one output neuron. These layers linked to receptor layer by changeable weight matrices help one to fulfill the processing of the edges (right, left, up and down). The size of these weight matrices can be changed by taking into consideration the receptive field's width. For instance, neuron  $N_1$  links to the receptive field (RF) through a synaptic connection ( $w^{N1}$ ) and gives an output if there is an edge.  $w^{N1}$  contains synapses which are enhances the membrane potential.

If all of the pixels within the RF have the same gray level value, the absolute value of the difference between the gray level values of the neighboring pixels and the gray level values of the center pixel will be 0. This will not change the membrane potential of neuron  $N_1$ , thus neuron  $N_1$  will not fire any spike. On the other hand, if the image in the RF has an upper edge, the  $N_1$  will fire spike with the help of synaptic connections found just below the center.

One can think that  $w^{N1}$  is like a filter that find the upper-edge within the receptive field. Similarly, within the receptive field, the down-edge can be detected by neuron  $N_2$  with the synaptic matrix with  $w^{N2}$ ; the left-edge can be detected by neuron  $N_3$  with the synaptic matrix with  $w^{N3}$ ; and the right-edge can be detected by neuron  $N_4$  with the synaptic matrix with  $w^{N4}$ . Finally, the neuron in the output layer sums the all of the outputs of these neurons at the intermediate layer and can elicit any direction edge within the receptive fields (RFs). This section may be

divided by subheadings. It should provide a concise and precise description of the experimental results, their interpretation as well as the experimental conclusions that can be drawn.

As stated before, the conductance based IF neuron model is simple and easy to analyze as compared with HH neuron model. Therefore, aforementioned network model is carried out based on conductance based IF neuron model. In the model,  $(x, y)$  represents the pixel coordinate in the RFs and each pixel in RFs can be defined as the absolute difference of gray level values ( $G_{x,y}$ ). For the receptive fields peak conductance value of each pixel is calculated by the following expressions.

$$R_{x,y} = |G_{x,y} - G_{x_c,y_c}| \quad (2)$$

$$q_{x,y} = \alpha R_{x,y} \quad (3)$$

where  $G_{x_c,y_c}$  is the gray level value of the center pixel in RFs,  $R_{x,y}$  is the absolute difference of center pixel gray level  $G_{x_c,y_c}$  and its neighbor pixel gray level  $G_{x,y}$ .  $q_{x,y}$  is the peak conductance and  $\alpha$  is the normalization coefficient.

Since the synaptic connections are based on the absolute difference between the gray level values, the peak synaptic conductance value of a neighboring pixel having the same value with the center pixel will be 0 (zero). Hence, the all-synaptic connections have been assumed as excitatory synapse. When all the pixels in the RFs had the same value, there would not be found any spike because all of the peak conductance would be equal zero.

For a neuron in the intermediate layer (e.g.  $N_1$ ), the following equations are given:

$$\frac{dg_{x,y}^{syn}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_{syn}} g_{x,y}^{syn}(t) + q_{x,y} \quad (4)$$

$$c_m \frac{dv_{N1}(t)}{dt} = g_l (E_l - v_{N1}(t)) + \sum_{(x,y) \in RF_1} \frac{w_{x,y}^{N1}(t) g_{x,y}^{syn}(t)}{A_{syn}} (E_{syn} - v_{N1}(t)) \quad (5)$$

Where  $c_m$  is the membrane capacitance,  $g_l$  represents the membrane conductance and  $E_l$  is reversal potential of the membrane.  $E_{syn}$  is the reversal potential of the synapses connected to RF1.  $g_{x,y}^{syn}$  represents the conductance of the synapse corresponding to the pixel in RF and  $A_{syn}$  is the membrane patch area connected to the synapse.  $w_{x,y}^{N1}$  shows the weight of the synapses and calculates as:

$$w_{x,y}^{N1} = \begin{cases} 0 & \text{if } (y - y_c) \neq 1 \\ w_{max} e^{-\frac{(x-x_c)^2}{\delta_x} - \frac{(y-y_c)^2}{\delta_y}} & \text{if } (y - y_c) = 1 \end{cases} \quad (6)$$

Where  $(x_c, y_c)$  gives the center of the  $RF_1$ ,  $(\delta_x, \delta_y)$  are constants and  $w_{max}$  are the maximum weight for synapses. Similarly, these equations are also valid and should be calculated for other neurons at the intermediate layer (that is  $N_2, N_3, N_4$ ). If  $v(t)$  reaches a certain threshold  $v_{th}$  (spiking threshold), it is instantaneously reset to a lower value  $v_r$  (reset potential) for a time  $\tau_{ref}$  (refractory time) and a spike occurs. Let  $S_{Ni}(t)$  gives a spike train, which is fired by neuron  $i$ ;

$$S_{Ni}(t) = \begin{cases} 1 & \text{if neuron } i \text{ fires a spike at time } t \\ 0 & \text{if there is no spike at time } t \end{cases} \quad (7)$$

Finally, each neuron in the output layer ( $N(x', y')$ ) is defined by the following equations [19]:

$$\frac{g_{x',y'}^{syn}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_{syn}} g_{x',y'}^{syn}(t) + (w_{N1}S_{N1}(t) + w_{N2}S_{N2}(t) + w_{N3}S_{N3}(t) + w_{N4}S_{N4}(t)) \quad (8)$$

$$c_m \frac{dv_{x',y'}(t)}{dt} = g_l (E_l - v_{x',y'}(t)) + \frac{g_{x',y'}^{syn}(t)}{A_{syn}} (E_{syn} - v_{x',y'}(t)) \quad (9)$$

It should be noted that each neuron at the output layer is linked to intermediate neuron merely by excitatory synapses.

### 3. Results and Discussion

The proposed model was performed in MATLAB using the following parameters:  $v_{th} = -60 mV$ ,  $v_{reset} = -70 mV$ ,  $E_{syn} = 0$ ,  $E_l = -70 mV$ ,  $g_l = 1 \mu S mm^2$ ,  $c_m = 10 nF mm^2$ ,  $\tau_{syn} = 4 ms$ ,  $\tau_{ref} = 6 ms$  and  $A_{ex} = 0.028953 mm^2$ . The strength of the synapses are adjusted by the maximal weights relevant synapses to guarantee that the neuron does not fire if the input image has a uniform structure.  $w_{max}$  is taken as 0.7093. The absolute differences of gray level values are set to be in the range of 0 to 1. To do this,  $\alpha$  is determined by  $1/255$ .  $\delta_x = 6$ ,  $\delta_y = 2$ , and the width and height of the RFs are set to 5. The matrices used for  $w_{x,y}^{N1}$  and  $w_{x,y}^{N2}$  are given as follows:

The edges of the original image shown in Figure 3 are determined with the preferred model and the result is shown as a gray level image. Firing rates of each  $N(x', y')$  neuron in the output layer are used as gray level values. The value of the gray level approaches to 255, i.e. to white, at high firing rate pixels; whereas at low firing rate pixels, its values are 0, i.e. black. The preferred model was tested using 200 images on BSDS dataset and the results were calculated as F-scores. The F-score is the harmonic mean of the precision and recall values. The precision value is the ratio of the true edge pixels in all selected edge pixels by algorithm and recall is the ratio of the edge pixels selected by algorithm in image. The results were

compared with the Canny edge detector known as the most common edge detection method.



Figure 3. The result of the edge detection

In Figure 4, the first row shows 3 images in BSDS Train dataset. The edges of these images that are determined by the users manually are displayed at the second row of the figure. The results, which were determined by using the proposed model and Candy edge detection method, are given in the third and fourth rows of the figure, respectively. Both of these methods are quite successful for these images. The success of the proposed model as F-score were 0.7681, 0.7369 and 0.9536 by column order, whereas the success of the Candy edge detection method was obtained 0.7372, 0.7135 and 0.9542, respectively.

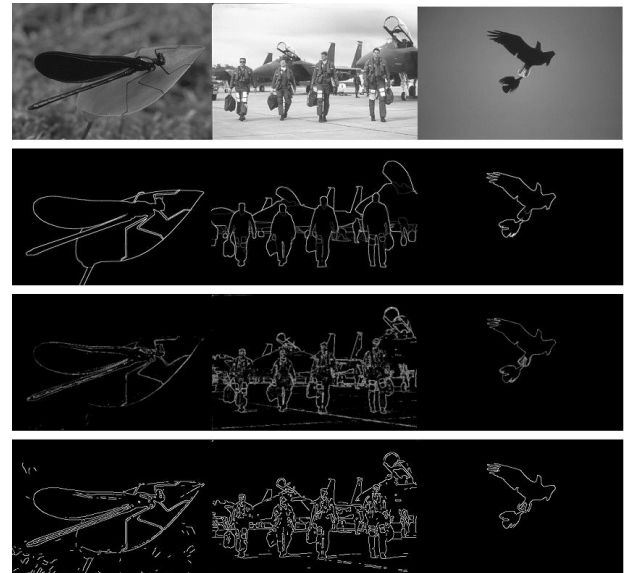


Figure 4. Edge detection results. Original images (1st row), ground truth edges (2nd row), results of proposed method (3rd row), canny results (4th row)

Figure 5 shows the results obtained for 2 different sample images. The first column is the original images in the BSDS Train dataset, whereas the grand truth images of them is given in the second column. The results obtained from the proposed model and Candy edge detection method are presented in the third and fourth columns, respectively. The recall, precision and F-score values of the proposed model for the face image in the first row of Figure 5, respectively, are 0.7773, 0.7332 and 0.7546, while these values are calculated as 0.8689, 0.7890 and 0.8271 by the Candy edge detection method. The image in the second row is the image in which the worst results are obtained by these two methods. The recall, precision and F-score values for this image

calculated by proposed model are 0.6006, 0.0955 and 0.1648, whereas they are computed as 0.8718, 0.0864 and 0.1572 by Canny edge detection method.



**Figure 5.** Examples of edge detection results. Original images (1st col), ground truth edges (2nd col), results of proposed method (3rd col), canny results (4th col)

Table 1 depicts the average values of the edge detection results of all images. It is seen that F-score values obtained from both methods are quite close to each other. But the recall values obtained with the canny edge detection method are higher as seen from the average values. These shows that Canny edge detection method is more successful to find the right edges. On the other hand, the precision values obtained with the proposed model are higher than the values calculated by the Canny edge detection method. This shows that the proposed method produces more successful results in terms of pixels accidentally marked as an edge.

**Table 1.** Average Results.

Edge Detection Methods	Recall	Precesion	F-score
Canny	0.8013	0.4344	0.5357
Proposed model	0.6876	0.4766	0.5381

#### 4. Conclusion

Although SNNs are used for edge detection, it is seen that there are very few studies in the literature. SNNs, which can work similarly to human visual system, are still used with different designs. In this study, a new edge detection technique based on SNN is presented. The proposed model is tested on 200 image in the BSDS train dataset. Besides, canny edge detection method, which is one of the most known method for edge detection, is used on the same images for comparison. The F-score values are calculated for all of them. In addition, this is the first that the results are given as f-score in the edge detection studies using SNNs. It is observed that there are major differences in Recall and precision values obtained by proposed method and Canny edge detection method,

although there is a slight difference in the calculated F-score values. For this reason, it is planned to make changes on the network structure in order to increase the Recall values in future studies.

#### References

- [1] Canny, J. A. 1986. Computational Approach to Edge-detection. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 8(6), 679-698.
- [2] Demirci, R. 2007. Similarity Relation Matrix-Based Color Edge Detection. *AEU-International Journal of Electronics and Communications*, 61(7), 469-477.
- [3] Gonzalez, R.C., Woods, R.E. 2008. *Digital Image Processing*, 3rd Ed. Pearson/Prentice Hall, New Jersey.
- [4] Wandell, B. A. 1995. *Foundations of Vision*. Sinauer Associates, Inc., Sunderland, MA, 476s.
- [5] Kaiser, P. K., Boynton, R. 1996. *Human Color Vision*, 2nd edition. Optical Society of America, Washington, DC, 652s.
- [6] Nadenau, M.J., Winkler, S., Alleysson, D., Kunt, M., 2000. Human vision models for perceptually optimized image processing—a review. *Proceedings of the IEEE*, 32.
- [7] Kerr, D., MCGinnity, T.M., Coleman, S., Clogenson, M. 2015. A Biologically Inspired Spiking Model of Visual Processing for Image Feature Detection. *Neurocomputing*, 158, 268-280.
- [8] Kandel, E. R., Schwartz, J. H., Jessell, T. M. 2000. *Principles of Neural Science*. 4nd edition, McGraw-Hill, New York, 1760s.
- [9] Hosoya, T., Baccus, S. A., Meister, M. 2005. Dynamic Predictive Coding by the Retina. *Nature*, 436, 71 – 77.
- [10] Wu, Q., MCGinnity, M., Maguire, L., Belatreche, A., Glackin, B., 2007, August. Edge detection based on spiking neural network model. In *International Conference on Intelligent Computing* (pp. 26-34). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [11] DiCarlo, J., Zoccolan, D., Rust, N.C. 2012. How does the Brain Solve Visual Object Recognition? *Neuron* 73(3), 415–434.
- [12] Clarke, A., Tyler, L.K., 2015. Understanding what we see: how we derive meaning from vision. *Trends in cognitive sciences*, 19(11), 677-687.
- [13] Ghahari, A., Enderle, J. D. 2015 *Models of Horizontal Eye Movements: Part4, A Multiscale Neuron and Muscle Fiber-Based Linear Saccade Model*. Synthesis Lectures on Biomedical Engineering, Morgan & Claypool Publishers.
- [14] Kunkle, D. R., Merrigan, C. 2002. *Pulsed Neural Networks and Their Application*. Computer Science Dept., College of Computing and

- Information Sciences, Rochester Institute of Technology.
- [15] Ghosh-Dastidar, S., Adeli, H., 2009. Spiking neural networks. *International journal of neural systems*, 19(04), 295-308.
- [16] Ponulak, F. and Kasinski, A., 2011. Introduction to spiking neural networks: Information processing, learning and applications. *Acta neurobiologiae experimentalis*, 71(4), 409-433.
- [17] Rozenberg, G., Bäck, T., Kok, J. N. 2011. *Handbook of Natural Computing*. Springer, Berlin, 2052s.
- [18] Yedjour, H., Meftah, B., Lézoray, O., Benyettou, A., 2017. Edge detection based on Hodgkin-Huxley neuron model simulation. *Cognitive processing*, 18(3), 315-323.
- [19] Wu, Q., McGinnity, M., Maguire, L., Glackin, B., Belatreche, A., 2007. Learning mechanisms in networks of spiking neurons. In *Trends in Neural Computation* (pp. 171-197). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [20] Meftah, B., Lezoray, O., Benyettou, A., 2010. Segmentation and edge detection based on spiking neural network model. *Neural Processing Letters*, 32(2), 131-146.
- [21] Kerr, D., Coleman, S., McGinnity, M., Wu, Q. X., Clongson, M. 2011. Biologically Inspired Edge Detection. 11th International Conference on Intelligent Systems Design and Applications, 22-24 November, Cordoba, Spain.
- [22] Díaz-Pernas, F.J., Antón-Rodríguez, M., de la Torre-Díez, I., Martínez-Zarzuela, M., González-Ortega, D., Boto-Giralda, D., Díez-Higuera, J.F., 2011. Surround suppression and recurrent interactions V1-V2 for natural scene boundary detection. *Image segmentation*. INTECH Publisher, pp.99-118.
- [23] Azzopardi, G., Petkov, N., 2012. A CORF computational model of a simple cell that relies on LGN input outperforms the Gabor function model. *Biological cybernetics*, 106(3), 177-189.
- [24] Hodgkin, A.L., Huxley, A.F., 1952. A quantitative description of membrane current and its application to conduction and excitation in nerve. *The Journal of physiology*, 117(4), 500-544.
- [25] Nelson, M. E., 2004. *Electrophysiological Models*. Koslow, S., Subramaniam, S., (Eds.) In *Data Basing the Brain: From Data To Knowledge*. Wiley, New York, 480s.
- [26] FitzHugh, R. 1969. *Mathematical Models of Excitation and Propagation in Nerve*. McGraw Hill, New York.
- [27] Nagumo, J., Sato, S. 1972. On a Response Characteristic of Mathematical Neuron Model. *Kybernetik*, 10(3), 155-164.
- [28] Gerstner, W., Kistler, W. M. 2002. *Spiking Neuron Models: Single Neurons, Populations, Plasticity*. Cambridge Univ. Press, United Kingdom, 496s.
- [29] Izhikevich, E. M. 2003. Simple Model of Spiking Neurons. *IEEE Trans. Neural Networks*, 14, 1569-1572.
- [30] Maass, W., Bishop, C. M. 1999. *Pulsed Neural Networks*. MIT Press, Cambridge, MA, 377s.
- [31] Richardson, M. J. E., Gerstner, W. 2003. Conductance Versus Current-Based Integrate-and-Fire Neurons: Is There Qualitatively New Behaviour? *Lausanne lecture*.
- [32] Mainen, Z. F. 1995. Mechanisms of spike generation in neocortical neurons. University of California, Doctoral dissertation, 72s, San Diego.
- [33] Destexhe, A., 1997. Conductance-based integrate-and-fire models. *Neural Computation*, 9(3), 503-514.
- [34] Koch, C. 1999. *Biophysics of Computation: Information Processing in Single Neurons*. Oxford University Press, New York, 588s.
- [35] Dayan, P., Abbott, L. F. 2001. *Theoretical Neuroscience: Computational and Mathematical Modeling of Neural Systems*. The MIT Press, Cambridge, 480s.
- [36] Müller, E. 2003. Simulation of high-conductance states in cortical neural networks. University of Heidelberg, Master's Thesis, Germany, 41s.

## En Uygun Güzergâh Algoritması ile Doğa Yürüyüşü Rotalarının Modellenmesi

Serdar SELİM\*<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Akdeniz Üniversitesi, Fen Fakültesi, Uzay Bilimleri ve Teknolojileri Bölümü, 07058, Antalya, Türkiye

(Alınış / Received: 18.05.2019, Kabul / Accepted: 30.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

**Anahtar Kelimeler**  
En uygun güzergâh analizi,  
Alternatif turizm,  
Doğa yürüyüşü,  
Rota planlama,  
Dijkstra algoritması,  
CBS

**Özet:** Türkiye'nin en önemli turizm destinasyonlarının başında gelen Antalya ili, alternatif turizm olanakları kapsamında oldukça zengindir. Topoğrafik yapısı, iklimi, bitki örtüsü, yaban hayatı varlığı, jeolojik ve jeomorfolojik özellikleri, bölgeyi alternatif turizm açısından çeşitlendirmekte ve turistlerin ilgisini çekmektedir. Dolayısıyla bölgedeki alternatif turizm faaliyetlerinin belirlenmesi, haritalandırılması ve planlanması önem taşımaktadır. Bu çalışmada, Türkiye'nin en önemli milli parklarından biri olan ve Termessos Antik Kenti'ne ev sahipliği yapan Güllük Dağı Milli Parkı'nın, doğa yürüyüşüne uygun yollarının CBS ile modellenmesi amaçlanmıştır. Doğal ve kültürel değerlerin yerinde gösterilmesini amaçlayan ve aynı zamanda bir spor faaliyeti olan doğa yürüyüşleri, bölgedeki doğal yapıyı bozmayan önemli bir alternatif turizm faaliyetidir. Çalışma, Güllük Dağı Milli Parkı ve bu park içinde bulunan Termessos Antik Kenti'nin doğa yürüyüşleri kapsamında ulaşılabilirliğine odaklanmaktadır. Klasik turizm rotalarının oluşturulmasına alternatif olarak, hızlı ve doğru sonuçlar üreten CBS teknolojileri ile en uygun yürüyüş yollarının belirlenmesi ve haritalandırılması bu çalışmanın hedefidir. Bu kapsamda bölgenin sayısal görüntüleri üretilmiş ve bu görüntüler en uygun güzergâh (Least Cost Path) analizine tabi tutulmuştur. Bölgedeki eğim faktörü dikkate alınarak yürüyüş için uygun eğime sahip alanlar belirlenmiş, başlangıç ve bitiş noktaları arasında yürüyüş yolları oluşturulmuştur. Sonuç olarak, Milli Parktaki Termessos Antik Kenti'ne, mevcut yürüyüş güzergâhı dışında alternatif güzergâhlar belirlenmiş ve haritalandırılmıştır. Bu çalışma ile doğal yapıya zarar vermeden bölgenin tanıtılması, uygun yürüyüş güzergâhların oluşturulması, alternatif turizmin desteklenmesi hedeflenmiş, bölgeye yönelik yapılacak planlamalarda kullanılabilecek bir model önerisi geliştirilmiştir.

## Modeling of Hiking Routes Using the Least Cost Path Algorithm

**Keywords**  
Least cost path analysis,  
Alternative tourism,  
Hiking,  
Route planning,  
Dijkstra algorithm,  
GIS

**Abstract:** Antalya province, which is one of the most important tourism destinations of Turkey, has a very high potential scope of alternative tourism facilities. The topographic structure, climate, vegetation, wildlife, geological and geomorphological structures of the province vary in terms of alternative tourism and the region attracts tourists. Therefore, it is important to identify, mapping and planning of alternative tourism activities in the region. In this study, it is aimed to model the suitable hiking routes with GIS of Güllük Mountain National Park which is one of the most important national parks and includes Termessos Antique City. Hiking, which aim to show the natural and cultural assets on the spot and are also a sportive activity, is an important alternative tourism activity that does not damage the natural structure in the region. The study focuses on the accessibility of Güllük Mountain National Park and Termessos Antique City within this park. The objective of this study is to identify and map the most suitable hiking routes with GIS technologies that produce fast and accurate results as an alternative to the creation of tourism routes by traditional methods. Within this scope, digital images of the region were produced and Least Cost Path analysis was applied to these images. Considering the inclination factor in the region, areas with suitable slope for hiking were identified and routes were formed between the starting and ending points. As a result, alternative routes to the Termessos Antique City in the National Park, were identified and mapped. With this study, it is aimed to introduce the region without damaging the natural structure, to create suitable hiking routes and to support alternative tourism. In addition, a model proposal was developed that can be used in planning strategy for the region.

## 1. Giriş

Alternatif turizm, klasik kitle turizmine karşı olarak geliştirilmiş alternatif turizm türleri ile ilgilenen [1] ve 2000'li yıllardan itibaren sürdürülebilirlik kavramıyla birlikte talebi giderek artan [2] bir turizm çeşidi olarak, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin en önemli gündemlerini oluşturmaktadır. Bu turizm çeşidinde bölgelerin gizli kalmış doğal güzelliklerinin ve öğelerinin korunarak kullanılabilir olması hedeflenmektedir. Günümüz turist beklentileri, geçmişteki monoton kum-deniz-güneş talebinden ziyade daha bilinçli olarak doğa ile iç içe olma, iletişim kurma ve doğala yönelme eğilimindedir [3]. Turistlerin beklentilerindeki bu farklılaşma, kaliteli çevreye, doğal ve kültürel öğelere, çok bilinenin aksine bilinmeyene doğru turistik aktiviteleri çeşitlendirmektedir [4]. Doğal ortama, sosyal değerlere ve yerel halkın yaşam biçimine uyum gösteren, hem ziyaretçilerin hem de yerel halkın deneyimlerini paylaşmalarını sağlayan [5] alternatif turizm, bölgesel ve yerel ölçekte maddi ve manevi olarak çok büyük kazanımlar sunmaktadır [6]. Bu kapsamda başta doğa yürüyüşleri (hiking) olmak üzere, yamaç paraşütü, kuş gözlemciliği, dağ bisikleti, rafting, kamping vb. gibi doğa ile özdeşleşen turizm aktiviteleri önem kazanmaktadır.

Kitle turizminin ve şehir turizminin kentler üzerindeki nüfus baskısını ve olumsuz etkilerini azaltmak için bir yenilenme olarak görülen bu tip alternatif turizm aktiviteleri, belirli bir plan ve program dâhilinde, stratejik politikalar ile kitle turizmi arasında yerini almalıdır. Ülke-bölge-yöre üçlüsünün siyasi ve politik olarak ortak kararları ile yerel ölçekte uygulanabilir olmalıdır. Bu kapsamda her bir alternatif turizm faaliyeti için, ilgili disiplinlerin ortak çalışması ile stratejik planlamalar yapılmalıdır [7]. Hangi faaliyetin hangi bölgede yapılacağı, ne gibi altyapıya ihtiyaç duyacağı, hangi kaynakları kullanacağı ve hangi kaynakları etkileyeceği [8], getiri-götürü dengesi, gibi birçok soruya cevap üretilerek planlamalar faaliyete geçirilmelidir. Doğal ekosistem değerlerine zarar vermeden bu değerlerin sergilenmesinde önemli bir paya sahip olan doğa yürüyüşleri, bir alternatif turizm çeşidi olarak büyük talep görmektedir [9]. Ekolojik - kültürel öğeleri tanıtmaya, tarihi dokulara tanıklık etme ve aynı zamanda sağlıklı yaşamın da bir parçası olarak yürüyüş yapma, bu turizm aktivitesini sürekli canlı tutan özelliklerdendir [10]. Buna bağlı olarak peyzaj ve doğal yaşam deneyimlerinin, insanın fiziksel ve psikolojik sağlığını artırıcı nitelikleri göz önüne alındığında [11], doğa yürüyüşü, özellikle kırsal alanlarda, sağlıklı yaşam kaynağına başarılı bir şekilde entegre edilebilen bir aktivite olarak ön plana çıkmaktadır. Doğa yürüyüşlerinin amaçlarına ulaşılabilmesi için güzergâhlarının doğru planlanması/oluşturulması esastır. Bu güzergâhlar için bir strateji belirlenmeden önce, ilgili faaliyetin hangi amaçlara hizmet edeceği, süresi, uzunluğu gibi

özelliklerinin açık bir şekilde anlaşılması gerekir [12]. Çünkü bu özellikler, yürüyüş rotası planlamada arazinin diğer özellikleri ile (eğim, baki, taşlılık, bitki örtüsü vb.) bir denge oluşturması, uyum içerisinde olması gerekir. Gerek arazi özelliklerinin gerekse de faaliyet türünün ilgili özelliklerinin bir sistem içerisinde amaca yönelik depolanması, yorumlanması ve analiz edilmesi, planlamanın temelini oluşturmaktadır [13]. Rota planlama çalışmaları, coğrafi bilgi sistemleri (CBS) teknolojilerindeki gelişmelere paralel olarak hızlı bir gelişme göstermiş, çeşitli algoritmalar ile çok sayıda ölçütü birlikte analiz edilebilmeyi kolaylaştırmıştır [14, 15]. Temelde rota planlama algoritmaları, birbirinden ayrı iki nokta arasındaki optimum yolu bulmaya çalışır [16], burada optimum yolu bulmak üzere birçok ölçüt, önem derecelerine göre ağırlıklandırılarak analize dahil edilir. Çoğu durumda en uygun güzergâh, mesafe ve zamanla ilgilidir [17]. Zaman, mesafe ve güzergâh tahminlerinin güvenilir ve uygulanabilir olması için, ilgili faktörlerin dikkatlice değerlendirilmesini ve analiz edilmesi gerekir. Yürüyüş rotası planlamak üzere ihtiyaç duyulan bu analizler, girdilere bağlı olarak hızlı ve doğru sonuçlar üreten CBS teknolojileri ile çözümlenebilmektedir.

Bu çalışmada, kitle turizmi bakımından Türkiye'nin öncü kenti olan Antalya İli sınırları içerisindeki dünyaca ünlü Termessos Antik Kenti'ne ev sahipliği yapan Güllük Dağı Milli parkı özelinde CBS'ye dayalı olarak otomatik doğa yürüyüşü rotaları oluşturulması amaçlanmaktadır. Milli Parktaki Termessos Antik Kenti varış noktası olmak üzere, 3 farklı başlangıç noktasından en uygun güzergâh ile ulaşımın planlanması hedeflenmiştir. Bölgenin doğal-tarihi ve kültürel değerlerine zarar vermeden bölgeyi tanıtmak ve gezdirmek üzere CBS tabanlı bir yöntem kullanılmış ve girdiler bu yöntemle analiz edilmiştir. Bölgenin Milli Park olarak ilan edilmesindeki en önemli faktörün, Termessos Antik Kenti'nin bu bölgenin zirvesine yakın bir bölgede bulunuyor olması sebebiyle, başlangıç noktalarından Antik kent varış noktasına bölgenin doğa yürüyüşüne en uygun eğitim sınıfları kullanılarak güzergâhlar belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan yöntem, bölgede kuş gözlem ve yamaç paraşüt alanlarına yürüyerek ulaşım, bisiklet rotaları gibi eğitime ve yürüyüşe dayalı birçok alternatif turizm faaliyetinin planlanması için uygulanabilir niteliktedir. Dolayısıyla bu çalışma, bölgedeki alternatif turizm olanaklarını canlandırması, yöntemin diğer faaliyetler için pratik, etkin ve kullanılabilir olması sebebiyle yaygın etkiye sahiptir.

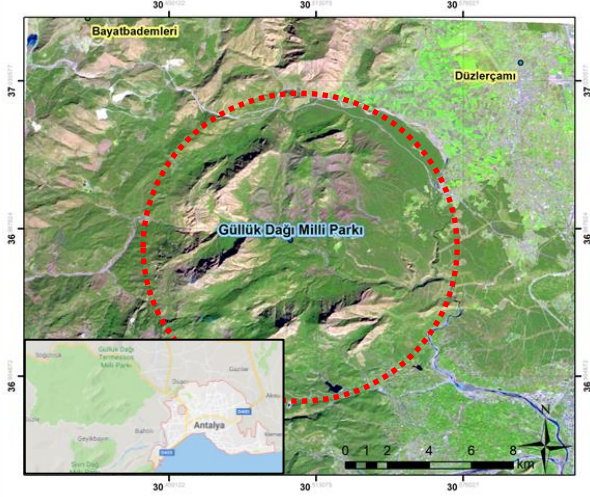
## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal

Çalışmanın ana materyalini Güllük Dağı Milli Parkı ve Termessos Antik Kenti oluşturmaktadır. 6.702



hektarlık alan üzerinde kurulan milli park, Toros dağlarının eteklerinde, 37°00'59.52K - 30°30'48.70D koordinatlarında ve Korkuteli ilçe sınırlarında yer alır. Türkiye'nin en iyi korunmuş antik şehirlerinden olan Termessos ise Antalya'nın 30 kilometre kuzeybatısında, deniz seviyesinden ortalama 1.150 metre yükseklikte, Güllük Dağı'nın güneybatısında doğal bir platform üzerine kurulmuştur (Şekil 1).



Şekil 1. Çalışma alanı konumu

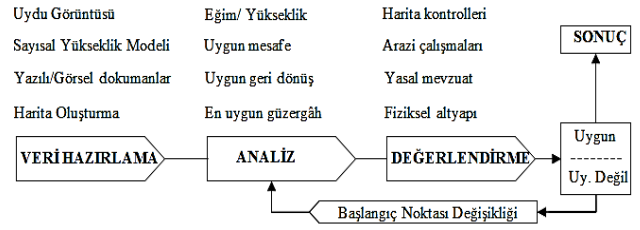
Bölgede 113 kuş türü, 20 sürüngen, birçok memeli hayvan türü barınmaktadır. Milli parkta, orman ve maki örtüsü içerisinde sakız ağacı, yabani zeytin, sandal, keçiboynuzu, defne, tespah vb. 680 bitki türünün 80 (%11.76) adedi Türkiye endemiği olarak tanımlanmaktadır. Dağ Ekosistemi; 250-1665m. Kızılçam orman, Akdeniz maki vejetasyon ve kayalık bölgelerden oluşmaktadır [18].

Arkeolojik değerleri kapsamında günümüze kadar en iyi muhafaza edilmiş şehirlerin başında Termessos gelmektedir. Bölgede Hellenistik dönemin ve Roma döneminin birçok kalıntısı ve ayakta duran birçok eseri bulunmaktadır. Surlar, sarnıçlar, karışık drenaj sistemleri, kuleler, yollar, agora, tiyatro, gymnasium ve mezarlar antik kentin en görkemli ve en çok ziyaret edilen yapılarıdır [19].

Çalışmada yardımcı materyal olarak, RGB ve NIR bantlarında 10 m mekânsal çözünürlüklü Sentinel 2A uydu görüntüsü ve ASTER GDEM (küresel sayısal yükseklik modeli) kullanılmıştır. Verilerin hazırlanması ve analize hazır hale getirilmesi işleminde açık kaynak kodlu CBS yazılımlarından QGIS 2.14.8, hâlihazır veriler ile analizlerin gerçekleştirilmesi ise ArcGIS 10.1 tercih edilmiştir.

## 2.2. Metot

Çalışma yöntemi; veri hazırlama, güzergâh analizleri ve kontrol/değerlendirme olarak 3 temel aşamadan oluşmaktadır (Şekil 2).



Şekil 2. Yöntem akış şeması

Birinci aşamada çalışma alanına ait altlık harita oluşturmak üzere açık erişimde olan Sentinel 2A uydu görüntüsünün 10 m çözünürlüklü 2-3-4 ve 8. bantları kullanılmış, QGIS yazılımı kullanılarak sanal raster oluşturulmuştur. Ardından sayısal yükseklik modeli ile aynı projeksiyona dönüştürülerek çakıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Analiz aşamasında ise öncelikle sayısal yükseklik modelleri üzerinden eğim grupları belirlenmiş ve eğim haritaları oluşturulmuştur. Eğim haritaları kullanılarak sırasıyla uygun mesafe (CD), uygun geri dönüş bağlantısı (CBL) ve en uygun güzergâh (LCP) analizleri yapılmıştır. CD (Cost Distance); haritanın en küçük birimi olan rasterdeki her hücre için, bir maliyet yüzeyindeki en düşük biriken maliyete dayanarak en yakın kaynağa olan mesafeyi vermektedir. Öklid mesafesi ile benzerlik gösterir, ancak bir konumdan diğerine gerçek mesafeyi hesaplamak yerine, maliyet uzaklığı araçları her bir hücreden en yakın kaynak konumuna en kısa ağırlıklı mesafeyi belirler. CBL (Cost Back Link) bağlantısı ise, en düşük maliyetli kaynağa giden en düşük birikimli maliyet yolundaki bir sonraki hücre olan komşuyu tanımlar. Geri dönüş bağlantısını hesaplamak için kullanılan algoritma her hücreye 0 ile 8 arasında bir kod atar. 0 değeri, kaynak hedefi göstermek için kullanılır. 1'den 8'e kadar olan değerler, yönü sağdan başlayarak saat yönünde kodlar. Kaynak hedefe ulaşabilmek için en uygun hücreleri birbirine bağlayarak ilerler. Son analiz ise, CD ve CBL analizleri sonucu oluşan haritalar kullanılarak üretilen LCP (Least Cost Path) analizidir. Bu analiz, bir kaynak ile varış yeri arasında uygun maliyetli bir rota belirlemek için bir alan için maliyet ağırlıklı mesafe ve yön yüzeylerini kullanır. Çalışma kapsamında, belirlenen başlangıç noktalarından Termessos Antik Kenti'ne (bitiş noktasına) en düşük eğim grupları kullanılarak en kısa güzergâhın otomatik olarak belirlenmesinde birbiriyle bağlantılı bu üç analiz kullanılmıştır. Başlangıç noktalarının belirlenmesinde, otoyollara yakınlık, araçla ulaşılabilirlik, düz ve düze yakın eğim ve yerleşim birimlerine yakınlık ölçütleri dikkate alınmıştır.

Son aşamada ise, elde edilen raster formatlı güzergâhlar, vektör formatına dönüştürülerek uzunlukları otomatik olarak hesaplanmış ve zorluk dereceleri sınıflandırılmıştır. Zorluk derecesi sınıflandırmasında Kirazcıoğlu vd. (2013)'den yararlanılmış, uzunluk, eğim ve yürüyüş süresi arttıkça zorluk derecesinin artacağı öngörülmüştür.

[20]. Harita üzerinden, oluşturulan güzergâhların uygun olup olmadığı, analizlerde uydu görüntüsü kaynaklı herhangi bir hata olup olmadığı, güzergâh boyunca doğa yürüyüşünü engelleyebilecek bir durumun varlığı (akarsu, sazlık-bataklık, yaban hayatı geliştirme sahası vb.) gibi konular arazi çalışmaları ile kontrol edilmiştir. Kontrol sonucunda uygun olmayan güzergâhlar için başlangıç noktaları değiştirilerek yeniden analize tabi tutulması öngörülmüş ancak arazi gözlemlerinde bir sorunla karşılaşmamıştır. Son olarak analiz sonucu elde edilen ve uygun görülen güzergâhlar yasal mevzuat açısından değerlendirilmiş ve tartışılmıştır.

### 3. Bulgular

Bir noktadan başka bir noktaya ulaşmak üzere, güzergâh boyunca var olan doğal ve kültürel değerleri göstermek, bilinç oluşturmak, sağlıklı yaşamak, doğa ile iç içe olmak üzere tekli veya gruplar halinde yapılan Doğa yürüyüşleri için seçilen Güllük Dağı Milli Parkı, sahip olduğu doğal-kültürel ve tarihi yapısı yanında fiziksel ve iklimsel özellikleri ile hiking planlaması için uygun olduğu öngörülmektedir (Şekil 3). Bölgenin deniz seviyesinden olan yüksekliği yaklaşık 250 m’lerde başlamakta, Termessos Antik Kenti’nin kurulu olduğu kısımda 1100 m ve en yüksek bölgede ise 1650 m’lere ulaşmaktadır. Yörede kızılçam ve maki florası hâkimdir. Keçi, karakulak, kaya sansarı, kartal, geyik gibi birçok hayvan türü bölgede barınmakta ve turistlerin ilgisini çekmektedir.

Termessos Antik Kenti’ne ulaşmak üzere, milli parka en yakın düz ve düze yakın eğimde bulunan yerleşim birimleri Düzlerçamı, Bayatbademleri ve Söğütçük-Kargılı olarak belirlenmiş, harita üzerinde koordinatlandırılmıştır (Şekil 4a). Ardından sayısal yükseklik modeli üzerinden eğim grupları oluşturularak eğim haritası üretilmiştir (Şekil 4b). Eğim haritasındaki bilgiler doğrultusunda, milli

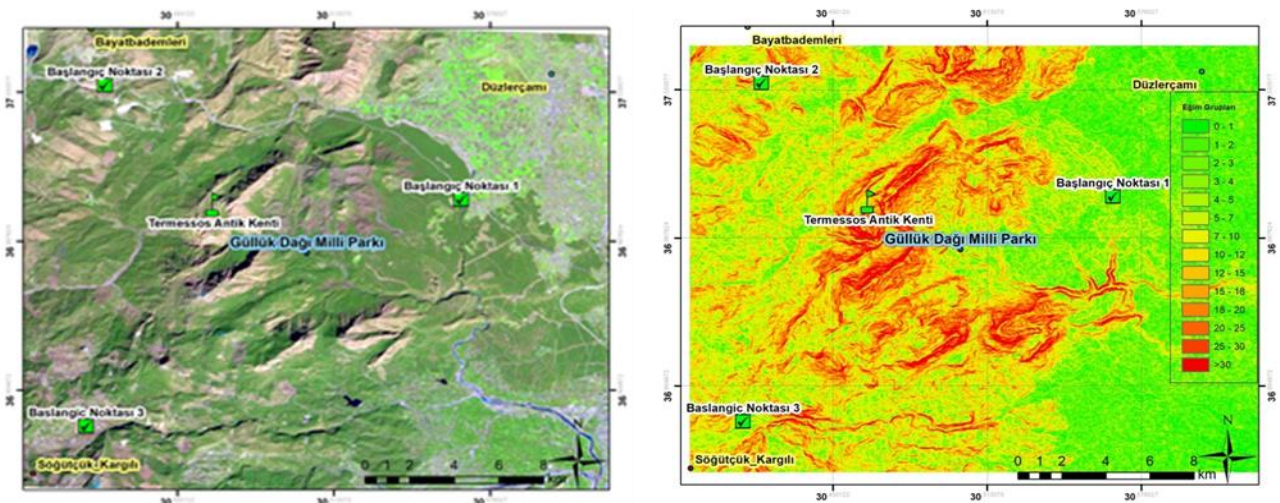


Şekil 3. Güllük Dağı Milli Parkı ve Termessos Antik Kenti

parkın kuzey, güney ve batısı yüksek eğim grupları ile çevrilmişken doğusunda geniş düzlükler bulunmakta, ancak bu düzlükler çok yüksek eğimle zirveye bağlanmaktadır. Termessos Antik Kenti, geneli %30 ve üstünde olan bir eğim grubunun ardından %3-4 ve 4-5’lik alanda konuşlanmaktadır.

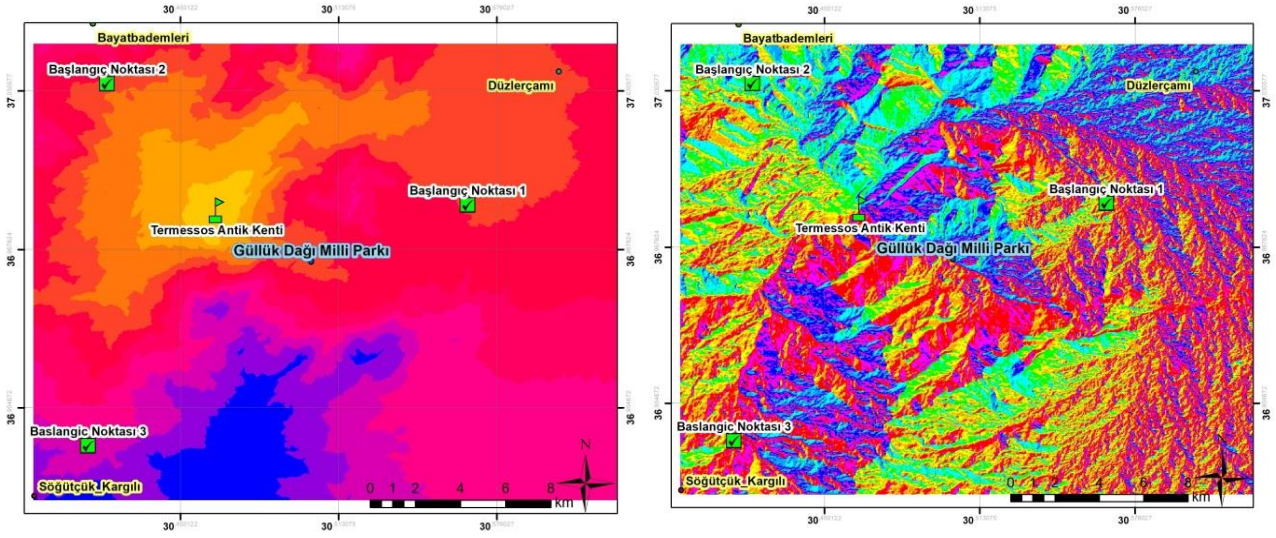
Elde edilen eğim haritası üzerinden Düzlerçamı lokasyonu başlangıç noktası 1 olarak, Bayatbademleri lokasyonu başlangıç noktası 2 olarak ve Söğütçük-Kargılı lokasyonu başlangıç noktası 3 olarak CD analizine tabi tutulmuştur (Şekil 5a). Bu noktalardan varış noktası olarak atanan Termessos Antik Kenti’ne en uygun maliyetli (düz eğimli ve kısa mesafeli) yolun mesafesi bu analizle belirlenmiştir. Ardından CD raster görüntüsü kullanılarak işaretlenen başlangıç ve bitiş noktaları için ayrı ayrı CBL analizi uygulanmıştır (Şekil 5b).

Doğa yürüyüşleri kapsamında belirlenen ve analize tabi tutulan 3 başlangıç noktası, birbirinden farklı özelliklere sahiptir. Güllük Dağı’na kısmen yakın olan ve antik kentin kuzeydoğusunda bulunan Düzlerçamı başlangıç noktası, diğer noktalara göre daha yoğun kullanılan ve düz bir bölgedir. Yerleşim alanlarına oldukça yakın ve turistler bakımından bilindik bir

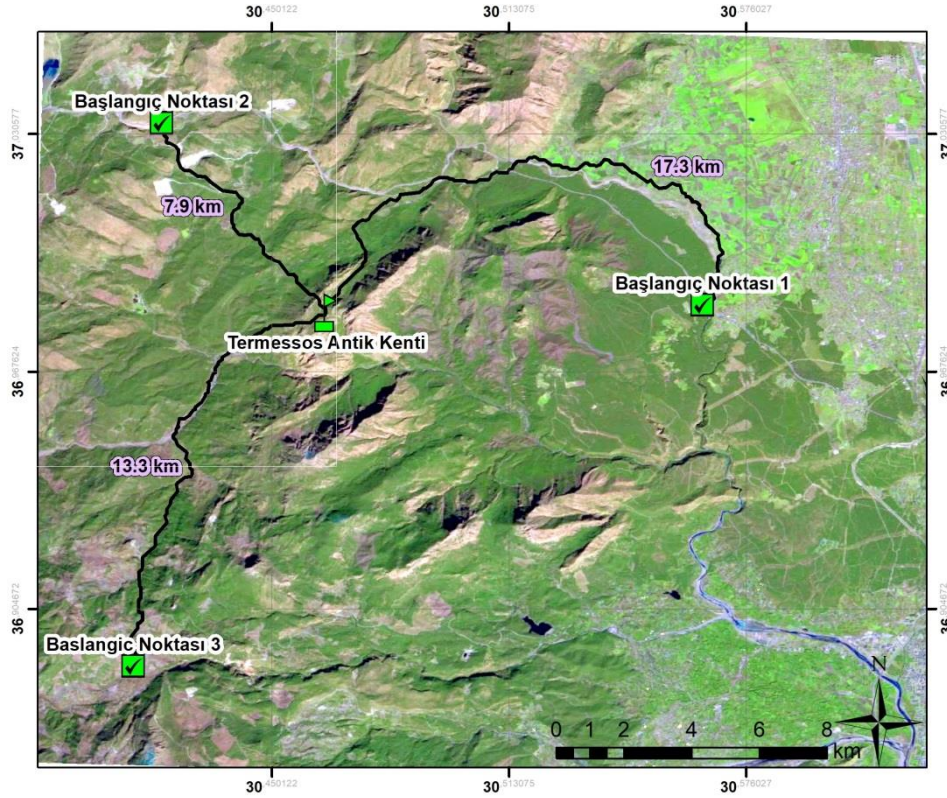


Şekil 4. (a) başlangıç noktaları konumları, (b) bölgenin eğim grupları





Şekil 5. (a) Cost Distance (CD) raster, (b) Cost Back Link (CBL) Raster



Şekil 6. LCP algoritması ile oluşturulan doğa yürüyüşü güzergâhları

bölgedir. İkinci nokta ise, bölgenin kuzey batısındaki Bayatbademleri'dir. Korkuteli ilçesine bağlı bir mahalle olarak az nüfuslu ve iklimi Antalya merkezine göre serttir. Diğer nokta ise, Söğütçük-Kargılı bölgesi olarak milli parkın güneybatı yamaçlarındadır. Bu bölge diğerlerine göre zorluk derecesi bağlamında ağır bir bölgedir. Araçla ulaşım sağlandıktan sonra doğa yürüyüşü yapılmasına uygundur. Bu başlangıç noktalarından, antik kente ulaşmak üzere ayrı ayrı daha önceden elde edilen CD ve CBL rasterleri kullanılarak LCP analizi uygulanmıştır. LCP önceki iki analizi birlikte değerlendirerek en uygun güzergâhı girdilere bağlı olarak oluşturan sonuç ürünüdür (Şekil 6).

LCP analizi sonucu belirlenen başlangıç noktalarından, Güllük Dağı'nı kullanarak Termessos Antik Kenti'ne ulaşan güzergâhlar eğimin en düşük olduğu kısımlardan geçmektedir. Her bir güzergâh için ortalama eğim %3 ile %10 arasındadır. Ancak algoritma en kısa ve efektif güzergâhı tercih ettiği için bazı noktalarda eğim, kısa alanda olmak koşuluyla %10'un üzerine de çıkmaktadır. Oluşturulan güzergâhlar, 1970 yılından beri Milli Park Statüsünü koruyan bölgenin, doğal ve tarihi değerlerini en kısa ve en etkili şekilde gezdirmektedir. Bu güzergâhların faaliyete geçmesi aşamasında da doğal materyallerin ve yürüyüş genişliğinin dikkate alınması gerekliliği, yörenin doğal ve kültürel yapısını bozmama adına

önem arz etmektedir. Başlangıç noktalarından itibaren otomatik olarak oluşturulan güzergâhlar, doğa yürüyüşleri için uygun olan mesafelerdedir. Zorluk derecesine göre sınıflandırıldığında ise, 17,3 km'lik 1. güzergâh, düşük eğimli, az iniş-çıkışa sahip ve toplam mesafenin büyük bir kısmı açık ve geniş alanda kat edilebileceğinden dolayı kolay-orta zorluktadır. Bu güzergâh, sağlık problemi olmayan, yürüyüşlere yeni başlayan veya birkaç hafif yürüyüşe katılmış herkes için uygun niteliktedir. 13,3 km'lik 3. güzergâh, çoğunlukla sık ormanlardan geçmekte, bol eğimli, ani yükselme-alçalmaların olduğu zor niteliğe sahiptir ve tecrübeli, kondisyonlu, deneyimli yürüyüşçüler için uygundur. Diğer güzergâhlara göre yükselmelerin eğimin fazla olduğu kısa mesafeli 2. güzergâh ise orta zorlukta ve 7,9 km'dir. Yürüyüş deneyimi ve iyi kondisyonu olanlar için uygun görülmektedir. Analizler sonucu belirlenen güzergâhlar, gerek eğim gerekse de fiziksel koşulları ve doğal/kültürel değerleri bakımından doğa yürüyüşleri için uygun niteliktedir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, Dijkstra algoritması temeline dayanan ve graph teorisi mantığı ile çalışan LCP analizi kullanılarak doğa yürüyüşü için başlangıç ve varış noktaları arasındaki en uygun güzergâhlar otomatik olarak belirlenmiştir. Güzergâhlar, eğimin en düşük olduğu ve iki nokta arasındaki en kısa yolu bulmaya yönelik olarak belirlenmiştir. LCP analizi CBS teknolojileri ile birlikte güzergâhları eğim faktörü yanında arazi örtüsü, toprak yapısı, anıt niteliğindeki bölgeler vb. gibi diğer birçok faktörü de birlikte değerlendirebilecek potansiyele sahiptir. Ancak bu çalışma sadece eğim ve en kısa yola odaklanmıştır.

LCP analizi; taşımacılık [21], doğa koruma [22], coğrafya [23], yaban hayatı [24], peyzaj planlama [25], arkeoloji [26], karayolu planlaması [27] gibi birçok alanda hızlı ve yüksek doğrulukta sonuçlar vermesi sebebiyle tercih edilmektedir. Bu analiz, bilgiyi merkezi bir konumda tutan merkezi bir yönlendirme algoritması olarak tanımlanan [28] Dijkstra algoritmasını kullanır. Amaç, belirli bir kaynak düğümden diğer tüm düğümlere kadar en düşük maliyetli yolu bulmaktır. Bu algoritma, çoklu yinelemelerde maliyeti optimize ederek bir başlangıç noktasından bir varış noktasına en düşük maliyetli yolları belirler. Çalışma kapsamında doğa yürüyüşü için belirlenen başlangıç noktaları, Dijkstra algoritmasına dayanan LCP analizi ile varış noktası olan Termessos Antik Kenti'ne en uygun eğim ve en kısa yolu kullanarak bağlanmıştır. Bölgedeki varış noktasına ulaşan bir mevcut güzergâh bulunmaktadır. 9 km'si araç yolu ve 1 km'si yürüyüş yolu olan bu güzergâh, analiz sonucu oluşturulan 1. güzergâh ile örtüşmektedir. Elde edilen güzergâhlar, Dijkstra algoritmasının, yükselen alternatif turizm faaliyetleri kapsamında doğa yürüyüşü rotalarının belirlenmesinde kullanılabileceğini, girdilere bağlı

olarak yüksek doğrulukta sonuçlar verdiğini, özellikle planlama aşamasında hızlı bir karar alma mekanizması olarak tercih edilebilir nitelikte olduğunu göstermektedir.

Bu çalışma, alternatif turizm potansiyeli bulunan bölgelerin yürüyüş güzergâhlarının planlanmasında, karar alıcılara yön verecek ilk aşama niteliğindedir. Yürüyüş güzergâhı belirlemede en önemli faktör olan eğimi ele almaktadır. Bu aşamadan sonra bölgenin sahip olduğu imkânlar, manzara, riskler, habitatlar vb. özelliklerinin de ilgili meslek disiplinleri ile birlikte ele alınıp, eğim faktörü sonucu elde edilen güzergâh ile kombine edilmesi daha sağlıklı sonuçlar verecektir.

Çalışma yasal düzenlemeler ışığında değerlendirildiğinde, planlanması ve uygulanmasında bir sakınca bulunmadığı görülmektedir. Türkiye'de Milli parklara yönelik yasal mevzuat Milli Parklar Kanunu ile düzenlenmiştir. Kanunun 2. Maddesinin a bendinde Milli park; "bilimsel ve estetik bakımından, milli ve milletlerarası ender bulunan tabii ve kültürel kaynak değerleri ile koruma, dinlenme ve turizm alanlarına sahip tabiat parçaları" olarak tanımlanmaktadır. Çalışmanın yürütüldüğü Güllük Dağı Milli Parkı, tabii ve kültürel değerleri ile ön plana çıkmakta, turizm alanlarına sahip olmasıyla da yoğun ilgi görmektedir. Özellikle alternatif turizmin geliştirilmesi kapsamında doğa yürüyüşleri için önemli bir potansiyeli vardır. Ancak bu faaliyetin geliştirilmesinde doğa koruma öncelikleri dikkate alınmalıdır. Bunun yanında halkın katılımının sağlanması ve alternatif turizm faaliyetlerinin desteklenmesi bölge açısından önem taşımaktadır [29]. Dolayısıyla planlanan yürüyüş güzergâhları doğa ile uyumlu niteliktedir. Kanunun 7. Maddesinde Milli parklarda, planlarına uygun olması şartıyla, kamu kurum ve kuruluşları tarafından yapılacak her türlü plan, proje ve yatırımlara izin verilebileceği bildirilmektedir. Doğa yürüyüşleri için ihtiyaç olan sadece yürüme genişliğinde zeminin düzenlenmesi ve belirli aralıklarda dinlenme mekânlarının oluşturulması olduğu için çalışma yasal mevzuata uygundur. [30] Cetin ve Sevik (2016) özellikle Milli Parklarda yapılacak rekreasyonel faaliyetlerde denge unsurunun gözetilmesi ve olumsuz çevresel etkilerin yaratılmaması, çevreye saygılı olunması gerektiğini belirtmiştir. Doğa yürüyüşleri ve yürüyüş rotaları, bölgenin tanıtımına sağladığı katkı yanında doğal ve kültürel çevreye de olumsuz etki vermemektedir.

Bu çalışma ile turizm faaliyetleri ve turizm gelirleri kapsamında Türkiye'nin öncü kenti olan Antalya'nın alternatif turizm faaliyetlerinin desteklenmesi hedeflenmiştir. Tarihi ve kültürel değerlerin tanıtılmasında, doğaya zarar vermeyen ve sağlıklı yaşamı destekleyen doğa yürüyüşü için en uygun rotalar hızlı ve yüksek doğrulukta otomatik olarak belirlenebilmiştir. Bu yöntem, bölgedeki diğer tarihi-turistik alanlar için uygulanabilir niteliğe sahiptir.

Yöntem girdilere bağlı olarak en uygun güzergâhları tespit edebilmekte, dolayısıyla turizm planlamasında ve alternatif turizm stratejilerinde karar vericilere yol gösterebilecek nitelik taşımaktadır.

### Kaynakça

- [1] Aydın, F., Çepni, O., Turgut, T., 2017. Investigation of Alternative Tourism Types and Sights via Geographic Information Systems: The Exaple of Safranbolu. ISPRS Annals of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences, Volume IV-4/W4, pp. 97-100.
- [2] Nunkoo, R., Fung So, K.K., 2016. Residents' Support for Tourism: Testing Alternative Structural Models. Journal of Travel Research, 55(7) 847-861.
- [3] Özer, Ö., Avcı, M., Karakuş, N., 2016. A Study For the Evaluation of Alternative Tourism Opportunities in Fethiye Destination. Journal of Tourism and Gastronomy Studies 4(1), 21-26.
- [4] Mihalic, T. 2016. Sustainable-responsible tourism discourse - Towards 'responsustable' tourism. Journal of Cleaner Production, 111, 461-470.
- [5] Jovicic, D. 2016. Cultural tourism in the context of relations between mass and alternative tourism. Current Issues in Tourism, 19 (6) 605-612.
- [6] Baum, T. 1998. Taking the exit route: Extending the tourism area life cycle model. Current issues in tourism, 1,(2), 167-175.
- [7] Burns, P. M. 2004. Tourism planning: A third way?. Annals of Tourism Research, 31(1), 24-43.
- [8] Stonich, S. C. 1998. Political ecology of tourism. Annals of tourism research, 25(1), 25-54.
- [9] Varjú, V., Suvák, A., Dombi, P. 2014. Geographic Information Systems in the service of alternative tourism-methods with landscape evaluation and target group preference weighting. International Journal of Tourism Research, 16(5), 496-512.
- [10] Rodrigues, Á., Kastenzholz, E., Rodrigues, A. 2010. Hiking as a relevant wellness activity-results of an exploratory study of hiking tourists in Portugal applied to a rural tourism project. Journal of Vacation Marketing, 16(4), 331-343.
- [11] Chen, J.S., Prebensen, N., Huan, T.C., 2008. Determining the Motivation of Wellness Travelers, Anatolia, 19(1), 103-115.
- [12] Hugo, M. L. 1999. A comprehensive approach towards the planning, grading and auditing of hiking trails as ecotourism products. Current Issues in Tourism, 2(2-3), 138-173.
- [13] Terh, S. H., Cao, K. 2018. GIS-MCDA based cycling paths planning: a case study in Singapore. Applied geography, 94, 107-118.
- [14] Selim, S., Sönmez, N. K. 2017. Coğrafi bilgi sistemleri tabanlı rota planlama: Likya Bölgesi Idebessos Antik Kenti. Türkiye Ormancılık Dergisi, 18(4), 302-308.
- [15] Yang, H., Cherry, C. R., Zaretski, R., Ryerson, M. S., Liu, X., Fu, Z. 2016. A GIS-based method to identify cost-effective routes for rural deviated fixed route transit. Journal of Advanced Transportation, 50(8), 1770-1784.
- [16] Abousaeidi, M., Fauzi, R., Muhamad, R. 2016. Geographic Information System (GIS) modeling approach to determine the fastest delivery routes. Saudi journal of biological sciences, 23(5), 555-564.
- [17] Pitman, A., Zanker, M., Gamper, J., Andritsos, P., 2012. Individualized Hiking Time Estimation. 2012 23rd International Workshop on Database and Expert Systems Applications, Vienna, 2012, pp. 101-105.
- [18] Alçitepe, E., 1998. Termessos Milli Parkı (Antalya) florası üzerinde bir araştırma. Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi, 194 s, Antalya
- [19] Kültür ve Turizm Bakanlığı, 2019. Kültür Varlıkları ve Müzeler Genel Müdürlüğü, Güllük Dağı-Termessos Milli Parkı, Antalya. <http://www.kulturvarliklari.gov.tr/TR44417/gulluk-dagi-termessos-milli-parki-antalya.html> (Erişim tarihi: 13.03.2019)
- [20] Kirazcıoğlu, Ö., Batur, M., Şafak, İ., Boza, Z., Öner, H.H. 2013. Doğa Yürüyüş Güzergâhlarının İncelenmesi (Ovacık-Sinancılar Örneği). T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Orman genel Müdürlüğü, Ege Ormancılık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Teknik Bülten No:55, Müdürlük Yayın No:73, 113s.
- [21] Kumari, S. M., Geethanjali, N. 2010. A survey on shortest path routing algorithms for public transport travel. Global Journal of Computer Science and Technology, 9(5), 73-76.
- [22] Bağlı, S., Geneletti, D., Orsi, F. 2011. Routeing of power lines through least-cost path analysis and multicriteria evaluation to minimise environmental impacts. Environmental Impact Assessment Review, 31(3), 234-239.
- [23] Atkinson, D. M., Deadman, P., Dudycha, D., Traynor, S. 2005. Multi-criteria evaluation and least cost path analysis for an arctic all-weather road. Applied Geography, 25(4), 287-307.
- [24] LaRue, M. A., Nielsen, C. K. 2008. Modelling potential dispersal corridors for cougars in midwestern North America using least-cost path methods. ecological modelling, 212(3-4), 372-381.

- [25] Teng, M., Wu, C., Zhou, Z., Lord, E., Zheng, Z. 2011. Multipurpose greenway planning for changing cities: A framework integrating priorities and a least-cost path model. *Landscape and urban planning*, 103(1), 1-14.
- [26] Diwan, G. A., Doumit, J. 2017. The Berytus-Helopolis Baalbak Road in the Roman Period: A least cost path analysis. *Mediterranean Archaeology & Archaeometry*, 17(3), 225-241.
- [27] Sarı, F., Sen, M. 2017. Least cost path algorithm design for highway route selection. *International Journal of Engineering and Geosciences*, 2(1), 1-8.
- [28] Rees, W. G. 2004. Least-cost paths in mountainous terrain. *Computers & Geosciences*, 30(3), 203-209.
- [29] Zhang, J. Y., Zhang, Y. J. 2017. On public participation in the construction of national parks. *Biodiversity Science*, 25(1), 80-87.
- [30] Cetin, M., Sevik, H. 2016. Evaluating the recreation potential of Ilgaz Mountain National Park in Turkey. *Environmental monitoring and assessment*, 188(1), 52.



## Transformasyon Grafların Komşu İzole Saçılım Sayısı

Ersin ASLAN<sup>\*1</sup>, Büşra AÇAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Hasan Ferdi Turgutlu Teknoloji Fakültesi, Yazılım Mühendisliği, 45400, Manisa, Türkiye

<sup>2</sup>Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 45400, Manisa, Türkiye

(Alınış / Received: 16.05.2019, Kabul / Accepted: 08.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

**Anahtar Kelimeler**  
Graf teori,  
Zedelenebilirlik,  
Bağlantı sayısı,  
Saçılım sayısı

**Özet:** Bir ağı (iletişim, taşıma, internet, vb.) merkezleri ya da bağlantı hatları bazı durumlarda zarara uğrayabilir. Bu durumlar, ağda bazı sorunlar ortaya çıkmasına sebep olabilir. Burada en çok merak edilen soru ise; bir ağda iletişim durana kadar ağın ne kadar sürede nasıl dayanacağıdır. Zedelenebilirlik, iletişim ağında belli merkezlerin ya da bağlantıların zarar görmesinden sonra, iletişim kesilene kadar geçen süredeki ağın dayanma gücünün hesaplanmasına zedelenebilirlik değeri denir. Bu çalışmada komşu izole saçılım sayısı incelenmiştir. Ardından bazı grafların transformasyon hallerinin komşu izole saçılım sayıları hesaplanmıştır.

## Neighbor Isolated Scattering Number of Transformation Graphs

**Keywords**  
Graph theory,  
Vulnerability,  
Connectivity,  
Scattering number

**Abstract:** A network (communication, mobile, internet etc.) centers or connection lines may be damaged in some cases may come in. These situations can cause some extreme in the network to appear. Most curious here the question is how long the network will last until communication is stopped. The vulnerability of a graph is a determination that includes certain properties of the graph not to be damaged after the removal of a number of vertices. In this article, we consider the neighbor isolated scattering number of transformation graphs.

### 1. Giriş

Graf teori, modern hayatın karmaşık ve geniş kapsamlı birçok problemin çözümü için kullanılmaktadır. Graf, düğümler ve bu düğümleri birbirine bağlayan kenarlardan oluşan bir tür ağ yapısıdır. Bir graf, düğümlerden (köşeler) ve bu düğümleri birbirine bağlayan ayrıtlardan (kenarlardan) oluşur. Öncelikle graf teorisinde kullanılan bazı temel tanımları verelim. Bu tanımlar Harary [1] kitabından alınmıştır. Herhangi bir  $G$  grafının bir  $v$  tepesine bağlı ayrıtların sayısına,  $o$  tepenin derecesi denir ve  $deg(v)$  ile gösterilir. Bir  $G$  grafının bir  $v$  tepesine bağlı ayrıtların sayısı sıfır ise  $o$  tepeye izole tepe denir.  $G$  grafının herhangi bir  $u$  tepesinin açık komşuluğu,  $N(u) = \{v \in V(G) | v \neq u, u \text{ ve } v \text{ komşu}\}$  ve kapalı komşuluğu,  $N[u] = \{u\} \cup N(u)$  şeklinde tanımlanır.  $N[u]$  kapalı komşuluğu graftan atılan  $u$  tepesine karşılık gelen tanım subverted tepedir. Tüm tepeleri subverted olan  $X = \{u_1, u_2, \dots, u_m\}$  kümesine,  $G$  grafının subversion stratejisi denir.  $X$  kümesindeki tüm tepeler, graftan subverted edildiğinde geriye kalan graf, bağlantısız bir graf, bir klik ya da boş graf olabilir.  $G_1$  ve  $G_2$  iki graf olsun. İki grafın birleşimi (union)  $G = G_1 \cup G_2$ ,

tepeler kümesi  $V(G) = V(G_1) \cup V(G_2)$  ve ayrıtlar kümesi  $E(G) = E(G_1) \cup E(G_2)$  dir.  $G$  bir graf ve  $G$  nin tepeler kümesi  $V(G)$  olsun.  $V(G)$ ,  $G$  grafının tepeler kümesi olmak üzere,  $V(G)$  kümesinde birbirine komşu olmayan maksimum tepe sayısına bağımsızlık sayısı denir ve  $\alpha(G)$  ile gösterilir.

Graf teori uygulamaları modern hayatın karmaşık ve geniş kapsamlı birçok problemin çözümü için kullanılmaktadır. Bu uygulamalar; ekonomi, yönetim bilimi, satış pazarlama, bilgi iletimi, taşıma planlaması gibi alanları kapsamaktadır. Ayrıca kimya, elektrik mühendisliği, mimarlık gibi sayısal alanlarda da uygulamaları vardır. Graf teorisinde problemleri tanımlama ve yapısal olarak ilişkileri belirlemekte de faydalıdır. Graf teori için önemli konulardan biri de zedelenebilirlik kavramıdır. Bir iletişim ağında belli merkezlerin ya da bağlantıların zarar görmesinden sonra, iletişim kesilene kadar geçen süredeki ağın dayanma gücünün hesaplanmasına zedelenebilirlik değeri denir. Bir ağdaki merkezlerin zarar görmesi sonucunda, bu merkezlerin komşularının da etkilendiği bir ağ casus ağı (spy network) olarak adlandırılır. Çünkü bir casus ağ ele geçirildiğinde, bu casus ağ ile etkileşimde olan kişilerin de güvenliği

artık tehlikededir. Bu nedenle var olan graf bu ağı temsil ettiğinden, sadece tepeler yerine, tepelerle birlikte bu tepelere komşu olan tepelerde graftan atılır. Zedelenebilirlik değerlerini incelemek için bazı ölçümler tanımlanmıştır, bazıları komşu bağlantı sayısı [2], komşu saçılım sayısı [3], komşu izole saçılım sayısıdır [4]. Grafların zedelenebilirliği ile ilgili [5-14] makaleleri gibi birçok çalışmalar yapılmıştır.

Bazı zedelenebilirlik ölçümlerinin tanımlarını verelim.

**Tanım 1.1.**  $X$ , bir  $G$  grafının tepelerinin subversion stratejisi olmak üzere  $G$  grafını bağlantısız hale getirmek için atılması gereken en az tepe sayısına komşu bağlantılılık sayısı (neighbor connectivity) denir ve  $VNC(G)$  ile gösterilir ayrıca

$$VNC(G) = \min_{X \subseteq V(G)} \{|X|\} \quad (1)$$

olarak tanımlanabilir [2].

**Tanım 1.2.**  $X$ , bir  $G$  grafının subversion stratejisi ve  $w(G/S)$ ,  $G/S$  grafının bileşen sayısı olmak üzere  $G$  grafının komşu saçılım sayısı (neighbor scattering number)

$$VNS(G) = \max_{X \subseteq V(G)} \{w(G/X) - |X|\} \quad (2)$$

olarak tanımlanır [3].

**Tanım 1.3.**  $X$ , bir  $G$  grafının subversion stratejisi ve  $m(G/S)$ ,  $G/S$  grafının en büyük boyutlu bileşenin tepe sayısı olmak üzere  $G$  grafının komşu bütünlük değeri (neighbor integrity number)

$$VNI(G) = \max_{X \subseteq V(G)} \{|X| + m(G/X)\} \quad (3)$$

olarak tanımlanır [5].

Bu çalışmada öncelikle transformasyon grafının tanımı verilmiştir. 3. bölümde komşu izole saçılım sayısının tanımı ve bazı genel teoremler verilmiştir. 4. bölümde  $P_n^{+++}$ ,  $C_n^{+++}$ ,  $K_{1,n}^{+++}$ ,  $P_n^{-++}$ ,  $C_n^{-++}$  transformasyon graflarının komşu izole saçılım sayıları incelenmiştir.

## 2. Transformasyon Graflar

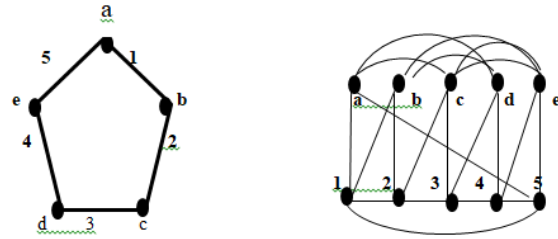
Bu bölümde öncelikle  $G^{xyz}$  transformasyon grafının tanımı verilmiştir. Daha sonra var olan  $G$  grafının örnekleri olarak  $P_n$  ve  $C_n$  graflarının transformasyon hali olan  $P_n^{+++}$ ,  $P_n^{-++}$ ,  $K_{1,n}^{+++}$ ,  $K_{1,n}^{-++}$ ,  $C_n^{+++}$ ,  $C_n^{-++}$  graflarının komşu izole saçılım sayıları hesaplanmıştır.

**Tanım 2.1.** [6]  $G = (V(G), E(G))$  bir graf ve  $x, y, z$  değerleri + veya - değerlerini alabilen üç değerşken olsun.  $G^{xyz}$  transformasyon grafının tepeler kümesi

$V(G) \cup E(G)$  olan ve  $a, b \in V(G) \cup E(G)$  olmak üzere  $k$  ve  $l$  nin  $G^{xyz}$  de komşu olması için gerek ve yeter koşul:

1.  $a, b \in V(G)$  olmak üzere  $a$  ve  $b$ ,  $x = +$  ise  $G$  de komşudur;  $k$  ve  $l$ ;  $x = -$  ise  $G$  de komşu değildir.
2.  $a, b \in E(G)$  olmak üzere  $a$  ve  $b$ ,  $y = +$  ise  $G$  de komşudur;  $k$  ve  $l$ ;  $y = -$  ise  $G$  de komşu değildir.
3.  $a \in V(G), b \in E(G)$  olmak üzere  $a$  ve  $b$ ,  $z = +$  ise  $G$  de ilişkilidir;  $k$  ve  $l$ ;  $z = -$  ise  $G$  de ilişkili değildir.

Şekil 1 'de  $C_5$  grafının transformasyon hali olan  $C_5^{-++}$  grafi verilsin.



Şekil 1.  $C_5$  grafının transformasyonu  $C_5^{-++}$

## 3. Komşu İzole Saçılım Sayısı

Bir grafda komşu izole saçılım sayısı; grafta bazı merkezler zarar gördüğünde, bu merkezlerin kapalı komşuluğunun da zarar gördüğünü kabul ederek, geriye kalan graftaki izole tepelerin sayısı ile graftan atılan tepe sayısının farkının maksimum değerinin alınmasına dayanır.

**Tanım 3.1.**  $G$  bir graf ve  $G$  nin herhangi bir alt strateji kümesi  $X$  olsun.  $i(G/X)$ ,  $G/X$  grafindaki kalan izole bileşen sayısı olmak üzere  $G$  grafının komşu izole saçılım sayısı

$$NIS(G) = \max\{i(G/X) - |X| : i(G/X) \geq 1\} \quad (4)$$

olarak tanımlanır [4].

Aşağıda bilinen bazı izole saçılım sayısı ile ilgili teoremler verilmiştir.

**Teorem 3.1.** [4]  $G$  grafi  $n$  tepeli bağlantılı bir graf ise

$$NIS(G) \geq 2 - n. \quad (5)$$

**Teorem 3.2.** [4]  $G$  grafi  $n$  tepeli bağlantılı bir graf ise

$$NIS(G) \leq n - 2VNC(G) \quad (6)$$

**Teorem 3.3.** [4]  $G$  grafi  $n$  tepeli bağlantılı bir graf ve  $\delta(G)$ ,  $G$  grafının minimum derece sayısı ise;

$$NIS(G) \leq n - VNC(G)(\delta(G) + 2) \quad (7)$$

**Teorem 3.4.** [4]  $G$  grafi bağlantılı graf ve  $\alpha(G)$  ise  $G$  grafının bağımsızlık sayısı olsun. Buradan

$$NIS(G) \leq \alpha(G) - VNC(G) \quad (8)$$

**Teorem 3.5.** [4]  $G$  bağlantılı grafi ve  $G$  grafinin minimum dereceli tepesi ise

$$NIS(G) \geq 1 - \delta(G). \quad (9)$$

**Teorem 3.6.** [4] Bağlantılı  $G$  grafi verilsin. Daha sonra

$$NIS(G) \leq VNS(G) \quad (10)$$

**Teorem 3.7.** [4] Herhangi bir  $G$  grafi için,

$$NIS(G) \geq 1 - VNI(G) \quad (11)$$

#### 4. Transformasyon Grafların Komşu İzole Saçılım Sayısı

Bu bölümde,  $P_n^{+++}$ ,  $P_n^{-++}$ ,  $K_{1,n}^{+++}$ ,  $K_{1,n}^{-++}$ ,  $C_n^{+++}$ ,  $C_n^{-++}$  grafları transformasyon graflar olmak üzere bu grafların komşu izole dağılım sayıları incelenecektir.

**Teorem 4.1.**  $P_n^{+++}$ ,  $P_n$  yol grafinin transformasyon grafi ve  $n \geq 5$  olmak üzere

$$NIS(P_n^{+++}) = \begin{cases} 1, n \equiv 1 \pmod{3} \\ 0, n \equiv 0, 2 \pmod{3} \end{cases} \quad (12)$$

**İspat.**  $P_n^{+++}$  transformasyon grafi,  $V(G) \cup E(G)$  tepeler ve ayrıtlar kümesine sahiptir.  $X \subseteq V(P_n^{+++})$ ,  $P_n^{+++}$  grafinin bir subversion stratejisi ve  $|X|=r$  graftan atılan tepe sayısı olsun. İspat  $n$  tepe sayısına bağlı olarak iki durumda incelenmelidir.

**Durum 1.**  $n \equiv 1 \pmod{3}$  olsun.  $|X|=r$  tepe seçilirse geriye kalan tepe sayısı

$$i(P_n^{+++}/X) \leq r + 1 \quad (13)$$

olur. Buradan

$$i(P_n^{+++}/X) - |X| \leq r + 1 - r = 1 \quad (14)$$

elde edilir. Kolayca görülür ki  $r = \frac{n-1}{3}$  seçildiğinde

$$i(P_n^{+++}/X) = \frac{n+2}{3} \quad (15)$$

olur. Tanımdan;

$$NIS(P_n^{+++}) = \frac{n+2}{3} - \frac{n-1}{3} = 1 \quad (16)$$

elde edilir.

**Durum 2.**  $n \equiv 0, 2 \pmod{3}$  olsun.  $|X|=r$  tepe seçilirse izole tepe sayısı en fazla  $r$  tanedir.

$$i(P_n^{+++}/X) - |X| \leq r - r = 0 \quad (17)$$

elde edilir.

- $n \equiv 0 \pmod{3}$  olduğunda ;

$r = \frac{n}{3}$  tane tepe graftan atılırsa  $i(P_n^{+++}/X) = \frac{n}{3}$  olur. Tanım gereği

$$NIS(P_n^{+++}) = \frac{n}{3} - \frac{n}{3} = 0 \quad (18)$$

olarak bulunur.

- $n \equiv 2 \pmod{3}$  olduğunda;

$r = \frac{n-2}{3}$  tane tepe graftan atılırsa  $i(P_n^{+++}/X) = \frac{n-2}{3}$  olur. Buradan

$$NIS(P_n^{+++}) = \frac{n-2}{3} - \frac{n-2}{3} = 0 \quad (19)$$

elde edilir.

**Teorem 4.2.**  $K_{1,n}^{+++}$ ,  $n + 1$  tepeli  $K_{1,n}$  yıldız grafinin transformasyon grafi olmak üzere

$$NIS(K_{1,n}^{+++}) = n - 2. \quad (20)$$

**İspat.**  $K_{1,n}^{+++}$  yıldız grafin transformasyon grafi olmak üzere;  $X$ ,  $K_{1,n}^{+++}$  grafinin kapalı komşuluğunun subversion stratejisi olsun.  $|X|=r$  şeklinde tepe seçilirse  $i(K_{1,n}^{+++}) \leq n - 1$  olur. Buradan

$$i(K_{1,n}^{+++}/X) - |X| \leq n - 1 - r \quad (21)$$

elde edilir  $f(r) = n - 1 - r$  fonksiyonu azalan fonksiyon olup maksimum değerini  $r = 1$  değerinde alır. Buradan

$$NIS(K_{1,n}^{+++}) \leq n - 2 \quad (22)$$

olur.

Burada  $|X|=1$  olacak şekilde öyle bir  $X$  kümesi vardır buaradan  $i(K_{1,n}^{+++}) = n - 1$  olup

$$NIS(K_{1,n}^{+++}) = n - 2 \quad (23)$$

elde edilir.

**Teorem 4.3.**  $C_n^{+++}$ ,  $C_n$  çevre grafinin transformasyon grafi olmak üzere;

$$NIS(C_n^{+++}) = \begin{cases} 0 & n \equiv 0 \pmod{3} \\ -1, & \text{diğer durum} \end{cases} \quad (24)$$

**İspat.**  $C_n^{+++}$  transformasyon grafi,  $V(G) \cup E(G)$  tepeler ve ayrıtlar kümesine sahiptir.  $X$ ,  $C_n^{+++}$  grafinin kapalı komşuluğunun subversion stratejisi olsun. İspat tepe sayısına bağlı olarak iki durumda incelenmelidir.

**Durum 1.**  $n \equiv 0 \pmod{3}$  için  $C_n^{+++}$  grafindan  $|X|=r$  tepe seçildiğinde grafta geriye kalan izole tepe sayısı en fazla  $r$  tanedir. Bu durumda

$$NIS(C_n^{+++}) = i(C_n^{+++}/X) - |x| \leq r - r = 0 \quad (25)$$

olur.

$X = \frac{n}{3}$  seçildiğinde  $r = \frac{n}{3}$  olur. Buradan;

$$NIS(C_n^{+++}) = \frac{n}{3} - \frac{n}{3} = 0 \quad (26)$$

**Durum 2.**  $n \not\equiv 0 \pmod{3}$  için  $C_n^{+++}$  grafindan atılan subversion strateji eleman sayısı  $r$  olsun, izole kalan tepe sayısı en fazla  $r - 1$  dir.

$$NIS(C_n^{+++}) = i(C_n^{+++}/X) - |X| \leq r - 1 - r = -1 \quad (27)$$

olur.

Bu durumda  $|X| = \lfloor \frac{n}{3} \rfloor + 1$  seçilirse  $i(C_n^{+++}) = \lfloor \frac{n}{3} \rfloor$  olur ve buradan

$$NIS(C_n^{+++}) = -1 \quad (28)$$

elde edilir.

**Teorem 4.4.**  $P_n^{-++}$ ,  $P_n$  yol grafinin transformasyon grafi olmak üzere

$$NIS(P_n^{-++}) = \begin{cases} 0, n \equiv 2 \pmod{4} \\ -1, \text{diğer durum} \end{cases} \quad (29)$$

**İspat.**  $P_n^{-++}$  grafinin teoremdaki şarta göre iki durumda incelenmeli

**Durum 1.**  $n \equiv 2 \pmod{4}$  için  $X$  kümesinin kapalı komşuluğu  $P_n^{-++}$  grafindan atıldığında grafta geriye kalan izole tepe sayısı en fazla  $r$  tanedir. Yani  $i(P_n^{-++}/X) \leq r$ .

Bu durumda  $i(P_n^{-++}/X) \leq r - r = 0$  dır. Yani

$$NIS(P_n^{-++}) \leq 0 \quad (30)$$

Kolayca görülebilir ki  $|X| = \frac{n+2}{4}$  seçildiğinde ;  $i(P_n^{-++}/X) = \frac{n+2}{4}$  olup

$$NIS(P_n^{-++}) = \frac{n+2}{4} - \frac{n+2}{4} = 0 \quad (31)$$

elde edilir.

**Durum 2.**  $n = 1, 3, 4$  için  $P_n^{-++}$  transformasyon grafi için  $|X| = r$  tepe seçilirse graftan geriye kalan izole tepe sayısı  $r - 1$  tanedir.

Bu durumda  $i(P_n^{-++}/X) \leq r - 1 - r = -1$  dir. Ardından  $|X| = \lfloor \frac{n+1}{4} \rfloor + 1$  seçilirse  $i(P_n^{-++}) = \lfloor \frac{n+1}{4} \rfloor$  olup

$$NIS(P_n^{-++}) = -1 \quad (32)$$

elde edilir.

**Teorem 4.5.**  $K_{1,n}^{-++}$ ,  $n + 1$  tepeli  $K_{1,n}$  yıldız grafinin transformasyon grafi olmak üzere

$$NIS(K_{1,n}^{-++}) = 1 - n. \quad (33)$$

**İspat.**  $K_{1,n}^{-++}$  yıldız grafin transformasyon grafi olmak üzere;  $X$ ,  $K_{1,n}^{-++}$  grafinin kapalı komşuluğunun subversion stratejisi ve  $|X|=r$  olsun.

i.  $r < n$  olduğu durumlarda  $i(K_{1,n}^{-++}) = 0$  olacağından dolayı böyle bir seçim tanım gereği yapılamaz.

ii.  $r \geq n$  olduğunda  $i(K_{1,n}^{-++}) = 1$  olur. Buradan

$$i(K_{1,n}^{-++}/X) - |X| \leq 1 - r \quad (34)$$

elde edilir.  $f(r) = 1 - r$  fonksiyonu azalan fonksiyon olup maksimum değerini  $r = n$  değerinde alır. Buradan

$$NIS(K_{1,n}^{-++}) \leq 1 - n \quad (35)$$

olur.

Burada  $|X|=n$  olacak şekilde öyle bir  $X$  kümesi vardır buradan  $i(K_{1,n}^{-++}) = 1$  olup

$$NIS(K_{1,n}^{-++}) = 1 - n \quad (36)$$

elde edilir.

**Teorem 4.6.**  $C_n^{-++}$ ,  $C_n$  çevre grafinin transformasyon grafi olmak üzere;

$$NIS(C_n^{-++}) = \begin{cases} 0, n \equiv 0 \pmod{3} \\ -1, \text{diğer durum} \end{cases} \quad (37)$$

**İspat .** Teoremin ispatı Teorem 4.3 'e benzer şekildedir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Günümüzde bilgi teknolojilerindeki hızlı gelişmenin ve rekabetin etkileşimi sonucunda bir ağın güvenilirliği, ne kadar sağlam kaldığı önemlidir. Komşuluk zedelenebilirlik parametreleri bir ağdaki birimlerin diğer birimleri ile arasındaki komşuluk ilişkisine göre zedelenebilirlik değeri bulur. Komşu izole saçılım sayısı büyük ise graflar için kolay zedelenebilir graflardır, küçük ise kolay zedelenemeyen graflardır. Bu çalışma sonucunda komşu izole saçılım sayısı yardımıyla  $K_{1,n}^{-++}$  transformasyon grafinin kolay zedeleneceği,  $K_{1,n}^{+++}$  oldukça kolay zedelendiği görülmektedir.  $P_n^{+++}$ ,  $C_n^{-++}$ ,  $P_n^{+++}$  transformasyon graflarının ise  $K_{1,n}^{-++}$  yıldız transformasyon grafindan daha zedelenebilir oldukları,  $K_{1,n}^{+++}$  grafinin göre ise daha az zedelenebilir oldukları elde edilmiştir.

**Kaynakça**

- [1] Aslan, E., 2019. Average Binding Number, Scienceasia, 45, 85-91
- [2] Aslan, E., 2015. Neighbour Isolated Scattering Number of Graphs. Scienceasia, 41, 423-431.
- [3] Ayta, A., Turacı, T., 2011. Vertex Vulnerability parameter of Gear Graphs, International Journal of Foundations of Computer Science, 22(5), 1187-1195.
- [4] Ayta, A., Turacı, T., 2015. Vulnerability Measures of Transformation Graph  $G_{xy+}$ , International Journal of Foundations of Computer Science 26(6), 667-675.
- [5] Ayta, V., 2012. Average Lower Domination Number in Graphs, Comptes Rendus l Academie Bulgare des Sciences, 65 (12), 1665-1674.
- [6] Ayta, V., 2009. Computing the Tenacity of Some Graphs, Selcuk Journal Applied Sciences, 10, 107-120.
- [7] Bacak-Turan, G., Kirlangic, A., 2011. Neighbor Rupture Degree and the Relations Between Other Parameters, Ars Combinatoria, 102, 333-352.
- [8] Bacak-Turan, G., Kirlangic, A., 2011. Neighbor Integrity of Transformation Graphs, International Journal of Computer Sciences, 24 (3), 303-317.
- [9] Cozzens, M.B., Wu, S.Y., 1996. Vertex-Neighbor-Integrity of Trees, Ars Combinatoria 43, 169-180
- [10] Gunther, G., 1985. Neighbor Connectivity in Regular Graph, Discrete Applied Mathematics, 11, 233-243.
- [11] Harary F., 1994. Graph Theory, Addison-Wesley, NY.
- [12] Xu, L., Wu, B. 2008. The transformation graph  $G^{xyz}$  when  $xyz = - + +$ , Discrete Mathematics 308, 5144-5148 s.
- [13] Turacı, T., kten, M., 2015. Vulnerability of Mycielski Graphs via Residual Closeness, Ars Combinatoria, 118, 419-427.
- [14] Wei, Z.T., Mai, A., Zhai, M. 2011. Vertex-Neighbor Scattering Number of Graphs, Ars Combinatoria, 102, 417-26.

## Bazı Kaliks[4, 8]aren Türevlerinin Metal ve Kromat İyon Taşıma Özelliklerinin İncelenmesi

Ömer GÜNGÖR<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kocaeli Üniversitesi, Hereke Ömer İsmet Uzunyol MYO, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknikleri Bölümü, 41800, Kocaeli, Türkiye

(Alınış / Received: 19.12.2018, Kabul / Accepted: 20.08.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

Kaliksaren,  
Toksik metal,  
Sıvı-sıvı ekstraksiyon,  
Dikromat anyonu

**Özet:** Bu çalışmada 4-nitrobenziloksi, 4-aminobenziloksi ve 3-aminopropiloksi grupları taşıyan kaliks[4]aren ve kaliks[8]aren bileşikleri literatür metotlara göre sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin iyon taşıma özelliklerini görmek için sıvı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları metal katyonları ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ , ve  $Pb^{2+}$ ) ve kromat iyonu ile yapılmıştır. Ekstraksiyon çalışmaları, amin grubu içeren kaliksarenlerin, nitro grubu taşıyan kaliksarenlere göre metallerle daha yüksek etkileşim yapmalarından dolayı sulu fazdan organik faza taşımalarının daha fazla olduğunu göstermiştir. Ayrıca **1** ve **3** bileşiklerin  $Na_2Cr_2O_7$ 'i düşük pH'larda büyük oranda sulu fazdan organik faza taşıdığı gözlenmiştir.

## Investigation of Metal Cation and Dichromate Anions Extraction Properties of Some Calix[4, 8]aren Derivatives

### Keywords

Calixarene,  
Toxic metal,  
Liquid-liquid extraction,  
Dichromate anions

**Abstract:** This work has been synthesized according to literature methods for compounds of calix[4]arene and calix[8]arene bearing 4-nitrobenzyloxy, 4-aminobenzoyloxy and 3-aminopropoxy groups. To view the ion transport properties of these compounds liquid-liquid extraction studies were performed with metal cations ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ , ve  $Pb^{2+}$ ) and chromate ions. Extraction studies have shown that the amine group-containing calixarenes are large amounts in organic phase transport from the aqueous phase due to higher interaction with the metals than the nitro group-bearing calixarenes. In addition, it was observed that the **1** and **3** compounds carried  $Na_2Cr_2O_7$  to a large extent from the aqueous phase to the organic phase at low pH.

### 1. Giriş

Toksik metaller en zararlı çevre kirleticileri arasında yer almaktadırlar. Bu metaller genellikle doğal kaynaklar ve endüstriyel üretim nedeniyle çevrede mevcuttur. Ağır metaller, enzimlerle etkileşen, proteinlerdeki SH grupları ile kuvvetli bağ yapma eğilime sahip ve toksik birtakım üyeleri olan metaller olarak tanımlanır. Bunlardan bazıları ana grup elementleri (Baryum, Talyum, Kurşun) iken bazıları geçiş metalleri ve post-geçiş metalleridir (Kadmiyum, Civa, Bakır, Çinko, Krom). Ağır metallerin inorganik bileşikleri, proteinler ve diğer biyolojik dokularla kuvvetli bağ oluşturmaktadırlar. Bu sebepten dolayı, biyobirikimde artma ve salgılamada da azalma meydana gelmektedir. Bu elementlere maruz kalmak, insanlar üzerinde ciddi etkilere neden olmaktadır. Bu yüksek toksik metallerin, beyin hasarı [1], nefropati [2], halsizlik [3], aşırı duyarlılık [4], huzursuzluk [5]

gibi sağlık sorunlarına neden olduğu bilinmektedir. Dokular metallere bağlanmada önemli bir seçicilik göstermektedir. Örneğin Kurşun, kemik dokusunda birikme yaparken Kadmiyum ve Civa böbreklerde birikme yaparlar. Metal iyonlarına bağlanmada en uygun elektron donör grupları, amin ve karboksil gruplarıdır [6]. Son yıllarda endüstriyel ülkelerde zehirli atık bölgelerinin artmasıyla toprak ve sulardaki ağır metal kirliliği de gittikçe artmaktadır. Katı atıklar ise, madencilikte ticari olarak önemli maden cevheri proseslerinden meydana gelmektedir. Uygunsuz olarak yerleştirilen mineral atık yığınları, şiddetli rüzgârlar ve su erozyonu zehirli maddelerin doğaya ve yaşam alanlarına geçmesine sebep olmaktadır. Bu metaller toprak matriksine bir kez bırakıldığında kuvvetli bir şekilde tutunurlar. Böylece insan sağlığı ve çevre kirliliğine etkisi artmaktadır.



Oksianyonlar çevre için tehlikeli kimyasallardır [7]. Bunlardan kromat, dikromat, fosfat, arsenat ve nitrit en yaygın olanlarıdır. Günümüzde krom ve bileşikleri kaplama, deri tabaklama, boya, çimento ve fotoğraf endüstrilerinde büyük miktarlarda kullanılmakta ve toksik kirleticiler üretmektedirler [8]. Krom'un özellikle üç ve altı değerlikli olan bileşikleri çevre için önemlidir. Cr(III) bileşiği memelilerde biyolojik olarak gerekli olan glikoz, lipid ve protein metabolizmaları için önemlidir. Bununla birlikte, krom (VI), hücre zarları boyunca  $Cr_2O_7^{2-}$  veya  $HCr_2O_7^-$  olarak yayılabildiği ve biyolojik molekülleri oksitleyebildiği için yüksek oranda toksik özellik göstermektedir [9]. Bu yüzden Cr (VI) içeren atık suların deşarj edilmeden önce arıtılması önemlidir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi en yaygın kullanılan arıtma yöntemlerinden biridir.

Kaliksarenler, fenol ve formaldehitin bazik ortamda kondensasyonu ile sentezlenen makrosiklik bileşiklerdir. Kaliksarenler konuk (host) moleküllerdir ve konuk-konak (host-guest) kimyasının önemli bir sınıfını teşkil etmektedir. Son yıllarda, oligofenol ailesinden olan kaliksarenler molekül yapısı ve kompleks oluşturma özelliklerinden dolayı supramoleküler kimyanın çok önemli yapı blokları olduğunu kanıtlamıştır. Özellikle, metal iyon sensörleri elde etmek için, kaliks[4]aren yapı bloğu içeren katyon kompleksleştirici ligandlar sentezlenmiştir. Kaliksarenlerin ester, amin ve amid türevleri, birçok metal iyonları ile kompleks oluşturma yeteneğine sahip oldukları bilinmektedir [10]. Bu çalışmada literatürdeki metotlara göre sentezlenen 4-nitrobenziloksi, 4-aminobenziloksi ve 3-aminopropiloksi fonksiyonel gruplara sahip kaliks[4]aren ve 4-nitrobenziloksi, 4-aminobenziloksi kaliks[8]aren türevlerinin toksik metallere ve kromat anyonuna karşı sıvı-sıvı ekstraksiyon özellikleri incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Kullanılan kimyasallar

Sulu fazın pH'ı uygun miktarda NaOH veya HCl (0.1 M) karıştırılarak ayarlandı. Bu çalışmada kullanılan kaliksaren türevleri literatürdeki metoda göre sentezlenmiştir [11-13]. Diklormetan Merck firmasından hazır temin edildi.

### 2.2. Kullanılan cihazlar

Sulu çözeltiler, Millipore Milli-Q Plus su arıtma sisteminden geçirilmiş deiyonize su ile hazırlandı. pH ayarlaması pH metre (WTW pH 720) ile yapıldı. UV-Vis spektrumları Shimadzu 2101 UV spektrofotometre ile kaydedildi.

## 2.3. Sıvı-sıvı ekstraksiyon

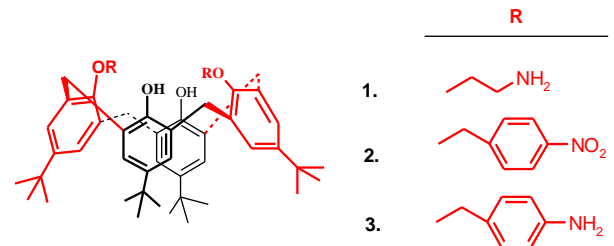
Sıvı-sıvı ekstraksiyonu Pedersen prosedürüne göre yapılmıştır [14]. Metal iyon ekstraksiyonu için su içerisinde 10 mL  $1 \times 10^{-5}$  M metal pikrat çözeltisi ile  $CH_2Cl_2$  içinde 10 mL  $1 \times 10^{-3}$  M kaliksaren türevi karıştırılarak ağzı kapalı bir erlen içerisine alınır. Kromat ekstraksiyon çalışması için ise,  $1 \times 10^{-4}$  M dikromat çözeltisi,  $CH_2Cl_2$  içinde 10 mL  $1 \times 10^{-3}$  M kaliksaren türevi ile karıştırılarak ağzı kapalı bir erlen içerisine alındı. Hazırlanan karışımlar mekanik sallayıcıda 3 dakika kuvvetli bir şekilde sallandı. Daha sonra termostatlı su banyosunda oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Fazların tam olarak ayrılması için 15 dakika beklendikten sonra metal pikrat ve kromat konsantrasyonu bir UV-Vis spektrometresi (Shimadzu 2101) kullanılarak belirlendi. Ekstraksiyon yüzdesi aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır,

$$E\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

burada A ve  $A_0$ , sırasıyla ekstraksiyondan önce ve sonra sulu çözeltideki ligandın absorpsiyonudur.

## 3. Bulgular

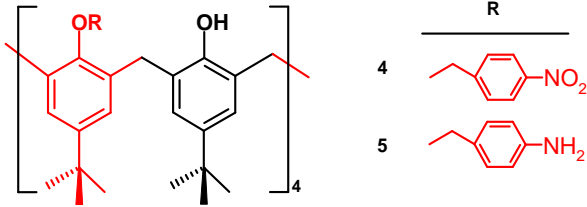
Kaliks[4]arenlerinin bağlanma yetenekleri, makrosiklik halka boyutuna (cavite), bunların konformasyonuna ve fonksiyonel grupların yapısına bağlıdır. Bu çalışmada, 3-aminopropiloksi (1), 4-nitrobenziloksi (2) ve 4-aminobenziloksi (3), grupları taşıyan kaliks[4]aren bileşikleri ve 4-nitrobenziloksi (4), 4-aminobenziloksi (5) grupları taşıyan kaliks[8]aren bileşikleri literatürdeki metotlara göre sentezlenmiştir (Şekil 1 ve 2). Kaliks[4,8]aren türevinin atık sulardan ağır metallerin ve dikromat anyonu taşıma özelliğini incelemek için sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Metal iyonlarının ekstraksiyon yüzdesini belirlemek için sülfat, nitrat veya klorür tuzları yerine metal pikrat tuzları tercih edilmiştir. Çünkü metal pikratlar, 270-300 nm dalga boyunda absorpsiyona bağlı olarak UV-Vis spektrometresi ile kolayca belirlenebilmektedir. Ayrıca literatürde birçok çalışmada pikrik asit kullanılmıştır. Elde edilen sıvı-sıvı ekstraksiyon sonuçları Tablo 1 ve Tablo 2'de verilmiştir.



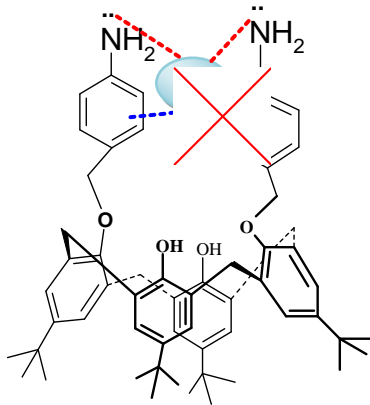
Şekil 1. Bu çalışmada kullanılan kaliks[4]arenlerin kimyasal yapıları

**Tablo 1.** Metal iyonlarının ekstraksiyon değerleri

Bileşik	% Ekstraksiyon								
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
1	56.1	58.2	61.9	63.5	64.2	61.6	64.6	69.2	60.2
2	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
3	66.5	61.8	62.3	65.5	64.9	61.7	66.2	64.2	60.3
4	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
5	12.4	11.8	8.9	13.6	14.1	13.4	17.8	11.9	14.8

**Şekil 2.** Bu çalışmada kullanılan kaliks[8]arenlerin kimyasal yapıları

Genel olarak katyonlarla reseptör arasındaki etkileşimler hidrojen bağı, iyon etkileşimi,  $\pi$ - $\pi$  etkisi gibi kovalent olmayan etkileşimlere dayanmaktadır. Ekstraksiyon çalışmalarında ilk olarak pikrik asit'in ekstraksiyona etkisini incelemek amacıyla kaliksarenin olmadığı ortamda ekstraksiyon çalışması yapılmıştır. Kontrol çalışmasında sulu fazdan organik faza herhangi bir geçişin olmadığı görülmüştür. Bu sonuç iyonların kaliksaren ile yaptıkları kompleks sonucunda taşındığını göstermektedir. *p-tert-bütill* kaliks[4]aren ve *p-tert-bütill* fenol'ün metallerle kompleks oluşturmadıkları bilinmektedir [15]. Bu yüzden kaliksarenler çeşitli fonksiyonel gruplarla süstitüe edilerek atık sulardan metallerin arıtılması amaçlanmaktadır. Bileşik 2 ve 4'de bulunan nitro grupları ile iyonlar arasında (metal ve kromat) herhangi bir etkileşim olmadığı için metal ve kromat iyonlarını sulu fazdan organik faza taşımamışlardır. Bu yüzden nitro grupları literatürdeki metoda göre indirgenerek amin grubuna dönüştürülmüştür.

**Şekil 3.** Bileşik 3 ile metal arasında önerilen kompleks modeli.

Amin grup içeren bileşik 1 ve 3 ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarında bileşiklerin hem alkali

metaller hem de geçiş metallerini önemli oranda sulu fazdan organik faza taşıdığı gözlemlenmiştir. Bu durum literatür ile uyum içinde olup süstitüe grup ile alkali metallerin arasındaki elektrostatik etkileşim sayesinde olduğu düşünülmektedir [16]. Bileşik 3 ile metaller arasındaki önerilen kompleksleşme modeli şekil 3'te verilmiştir. Bileşik 3'ün Bileşik 1'e göre metal katyonunu sulu fazdan organik faza taşıması biraz daha fazladır. Bu sonuç, Bileşik 3'ün fonksiyonel grubunda bulunan benzen halkası ile metal arasında oluşan  $\pi$ - $\pi$  etkileşmesinden kaynaklanabilir. Bileşik 1 ve 3'ün amin grupları ile metaller arasındaki güçlü etkileşimden dolayı metal katyonlarına karşı seçiciliği yoktur.

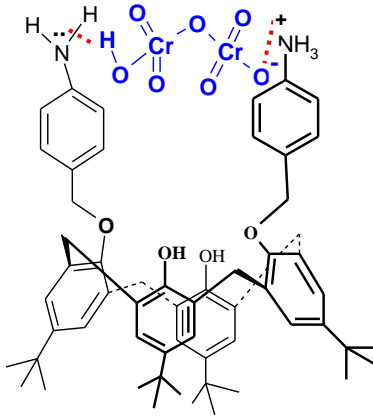
Metal-ligand komplekslerinin yapısal ve geometrik esnekliği, katyon bağlama gruplarını organize etmenin mükemmel bir yoludur. Metallerin kaliksarenlerle kompleks oluşturabilmesi için, kaliksarenin halka boşluğunun metale uygun olması gerekmektedir. Bu çalışma sonucunda kaliks[4]aren türevlerinin (1 ve 3) halka boşluğunun metaller için uygun olduğu görülmektedir. Ayrıca kaliks[8]arenler'in amin türevinin (5) halka boşluğunun çok büyük olduğu için metal iyonlarını az oranlarda tutulabildiği görülmektedir. Metal iyonları ilk aşamada bileşik 5 ile kompleks oluşturmaktadır. Fakat bileşik 5'in boşluğu metale göre çok büyük olduğu için oluşan bu kompleks bileşik 1 ve 3'ün oluşturduğu komplekse göre çok daha zayıf olmaktadır. Dolayısıyla metal, bileşik 5'in bu boşluğuna tutunamayarak çıkmaktadır ve kompleks bozulmaktadır. Bu sonuç literatürle uyumludur [6].

**Tablo 2.** Dikromat iyonunun ekstraksiyon değerleri

Ligand	% Ekstraksiyon			
	pH= 1.5	pH= 2.5	pH= 3.5	pH= 4.5
1	61.8	47.5	32.3	14.9
3	65.9	48.4	34.7	16.1
5	15.4	9.5	<1.0	<1.0

Çalışmanın ikinci aşamasında sentezlenen amin grubu taşıyan kaliksaren türevlerinin (1, 3 ve 5) toksik bir oksianyon olan dikromat anyonu taşıma özelliğini incelemek amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kromat ekstraksiyonunda en önemli parametrelerden birinin pH olduğu bilinmektedir. Bu yüzden ekstraksiyon çalışmaları farklı pH larda yapılmıştır. Kaliks[8]aren türevi (5) hariç diğer bileşiklerin

düşük pH larda dikromat anyonunu yüksek oranlarda organik faza taşıdığı görülmüştür. Bu anyon hidrasyonu ile açıklanabilmektedir. Hofmeister, sıvı-sıvı ekstraksiyonda hidrasyonun önemini açıklamıştır [17]. Düşük pH'lı çözeltide dikromat iyonu protonlanmış  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$  şeklinde bulunmaktadır. Mono anyon ( $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ ), dianyonik şekli olan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  'den daha az hidrasyon serbest enerjisine sahiptir. Bundan dolayı dikromatın,  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$  şeklinde sulu fazdan organik faza taşınması daha kolaydır.  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$  şeklinin  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  dan daha avantajlı olmasının bir diğer nedeni ise,  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$  bir sodyum iyonu ile dengeye gelirken  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  iyonu iki sodyum ile dengeye gelmektedir. Bundan dolayı dikromat anyonu, düşük pH'larda sulu fazdan organik faza daha yüksek oranda taşınmaktadır. Ayrıca kaliks[8]arenlerin halka boşluğu kromat anyonu için çok büyük olduğundan, bileşik 5'nin kromat iyonunu sulu fazdan organik faza düşük oranda taşıyabildiği gözlenmiştir. Bu sonuçlar, kaliks[4]arenin amin (1 ve 3) türevlerinin atık sulardan toksik dikromat anyonunun temizlenmesinde kullanılabileceği göstermektedir.



**Şekil 4.** Bileşik 3 ile dikromat arasında önerilen kompleks modeli. (pH=1,5)

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, önce literatürdeki metotlara göre kaliks[4]aren ve kaliks[8]arenin 4-nitrobenziloksi türevi sentezlenmiştir. Nitro grubu ile iyonlar (metal ve kromat) arasında etkileşim olmadığı için bu bileşikler atık sulardan iyonların temizlenmesinde etkili olmamıştır. Amin grupları ile metal ve kromat iyonları arasında elektrostatik etkileşim olduğundan dolayı, nitro grupları amin'e indirgenmiştir. Ayrıca  $\pi$ -iyon etkileşiminin ekstraksiyona etkisini incelemek için 3-aminopropiloksi kaliks[4]aren(1) türevi literatürdeki metoda göre sentezlenmiştir. Ekstraksiyon çalışmaları sonucunda amin gruplu kaliks[4]arenelerin çalışılan iyonları sulu fazdan organik faza taşıdığı görülmüştür. Ayrıca elektrostatik etkileşimin yanı sıra  $\pi$ -iyon etkileşiminden dolayı bileşik 3'ün en yüksek ekstraksiyon yüzdesine sahip olduğu görülmüştür. Bu çalışma sonucunda amin grubu taşıyan

kaliksarenlerin (1, 3 ve 5) atık sulardan, çalışılan metaller ve kromat anyonunun temizlenmesinde kullanılabileceği görülmektedir.

#### Kaynakça

- [1] Antonio, M.T., Corredor, L., Leret, M. L. 2003. Study of the activity of several brain enzymes like markers of the neurotoxicity induced by perinatal exposure to lead and/or cadmium. *Toxicology Letters*, 143 (2003), 331-340.
- [2] Fels, L.M. 1999. Risk assessment of nephrotoxicity of cadmium. *Renal Failure*, 21, (1999), 275-281.
- [3] Klassen, C.D., Amdur, M.D., Dull, J., 1986. *Casarett and Doull's Toxicology*, 3rd ed., MacMillan, New York 314s.
- [4] Fergusson, J.E., 1990. *Heavy Elements: Chemistry Environmental Impact and Health Effects*, Pergamon Press, Oxford, 510s.
- [5] Kaim, W., Schwederski, B. 1991. *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of life, an Introduction and Guide*, WileyInterscience, New York, 335s.
- [6] Tabakçı, M. 2006. Toksik anyon ve katyonların kaliksarenler kullanılarak nanofiltrasyon ve adsorpsiyon teknikleriyle giderilmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 26s, Konya.
- [7] Tabakci, M., Memon, S., Yilmaz, M., Roundhill, D.M., 2003. Synthesis and extraction studies of a versatile calix [4] arene-based "proton-switchable extractant" for toxic metals and dichromate anions. *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry*, 45(3-4), 267-270.
- [8] Böhmer, V., Vogt, W., Harris, S.J., Leonard, R.G., Collins, E.M., Deasy, M., McKervey, M.A., Owens, M., 1990. Selective monohydrolysis of a calix [4] arene tetraethyl ester with trifluoroacetic acid and its inhibition by  $\text{Na}^+$  ion: evidence for hydronium ion complexation. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, (2), 431-432.
- [9] Busch, D.H., 1993. The complete coordination chemistry-one practitioner's perspective. *Chemical reviews*, 93(3), 847-860.
- [10] Memon, S., Akceylan, E., Sap, B., Tabakci, M., Roundhill, D.M., Yilmaz, M., 2003. Polymer supported calix [4] arene derivatives for the extraction of metals and dichromate anions. *Journal of Polymers and the Environment*, 11(2), 67-74.
- [11] Tabakci, M., Memon, S., Yilmaz, M., Roundhill, D.M., 2004. Synthesis and evaluation of extraction ability of calix [4]-crown-6 cone conformer and its oligomeric analogue.

- Reactive and Functional Polymers, 58(1), 27-34.
- [12] Tabakci, M., Memon, S., Yilmaz, M., Roundhill, D.M., 2004. Oligomeric calix [4] arene-thiacrown ether for toxic heavy metals. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42(1), 186-193.
- [13] Erdemir, S., Deveci, P., Taner, B., Kocyigit, O. 2012. Synthesis and electrochemical properties of calix[4]arene derivatives containing ferrocene units in the cone and 1,3-alternate conformation. *Tetrahedron*. 68, (2012), 642-646.
- [14] Güngör, Ö., Memon, S., Yilmaz, M., Roundhill, M.D. 2005. Synthesis of alkyl nitrile and alkyl benzonitrile derivatives of calix [4] arene and their polymer supported analogues: a comparative study in two-phase extraction systems. *Reactive and Functional Polymers*. 63, (2005), 1-9.
- [15] Pedersen, C.J. 1968. Ionic complexes of macrocyclic polyethers, *Federation Proceedings*. 27, (1968), 1305-1309.
- [16] Roundhill, D.M., 1995. Metal complexes of calixarenes. Kenneth D. K. (Ed.) *In Progress in inorganic chemistry*, s. 533-592.
- [17] Yilmaz, M., Sayin, S., 2016. Calixarenes in organo and biomimetic catalysis. Neri, P., Sessler, J.L., Wang, M.X. (Eds.), *In Calixarenes and Beyond* s. 719-742.
- [18] Kavallieratos, K., Moyer, B.A., 2001. Attenuation of Hofmeister bias in ion-pair extraction by a disulfonamide anion host used in strikingly effective synergistic combination with a calix-crown Cs<sup>+</sup> host. *Chemical Communications*, (17), 1620-1621.

## A Comparative Study of Machine Learning and Deep Learning for Time Series Forecasting: A Case Study of Choosing the Best Prediction Model for Turkey Electricity Production

Ramazan ÜNLÜ \*<sup>1</sup>

Gümüşhane Üniversitesi, İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi, Yönetim Bilişim Sistemleri Bölümü, 29000, Gümüşhane  
(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1201-195X>)

(Alınış / Received: 10.12.2018, Kabul / Accepted: 30.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Keywords

Machine learning,  
Deep learning,  
LSTM,  
Time series

**Abstract:** Over the last decades, Turkey pays special attention to electricity production to afford its needs. Researchers applied different methodologies including statistical-based and artificial intelligence-based to correctly predict the future amount of electricity production, consumption, and demand. However, limited researchers focused on Turkey's electricity production prediction problem as a time series analysis. For this reason, we tackle this problem by considering it as a time series analysis in this study. We have used different methods including traditional machine learning algorithms Support Vector Regression (SVR) and Multilayer Perceptrons (MLP) and a deep learning algorithm Long Short-Term Memory (LSTM) to create a better model for Turkey monthly electricity production dataset. Based on our findings LSTM outperforms SVR and MLP approaches in terms of commonly used statistical error evaluation metrics

## Zaman Serileri Tahminlenmesinde Makine Öğrenimi ve Derin Öğrenme Tekniklerinin Kıyaslanması: Türkiye Elektrik Üretimi için En İyi Tahmin Modelinin Seçilmesine Yönelik Bir Vaka Çalışması

### Anahtar Kelimeler

Makine öğrenimi,  
Derin öğrenme,  
UKDH,  
Zaman serileri

**Özet:** Son yıllarda Türkiye ihtiyaçlarını karşılayabilmek adına elektrik üretimine yoğun bir şekilde dikkat vermektedir. Araştırmacılar elektrik üretim, tüketim ve talep miktarını doğru bir şekilde tahmin etmek için istatistik ve yapay zeka tabanlı yöntemleride içeren birçok farklı metod uygulamışlardır. Sınırlı sayıda araştırmacı Türkiye'nin elektrik üretim tahminleme problemini bir zaman serisi analizi olarak irdelemiştir. Bu nedenle bu çalışmada söz konusu problem zaman serileri analizi olarak ele alınmıştır. Bu açıdan çalışmada hem Destek Vektör Makineleri (DVM) ve Çok Katmanlı Nöronlar (ÇKN) gibi klasik makine öğrenimi yöntemleri hem de Uzun Kısa Dönemli Hafıza (UKDH) yöntemi gibi derin öğrenme yöntemi Türkiye'nin üretmesi gereken aylık elektrik üretim miktarını tahmin etmek için kullanılmıştır. Çalışmanın bulgularına dayalı olarak derin öğrenme algoritması istatistiksel hata oranlarına göre diğer klasik makine öğrenimi yöntemlerinden daha başarılı sonuçlar vermektedir.

### 1. Introduction

Prediction of energy sources is an important issue for the governments, energy sector investors and other related corporations. Creating a sufficient prediction model for energy production, consumption or demand can help future planning regarding energy sustainability which is a global issue. Many countries have various sources to produce energy to be able to afford their mandatory needs. While developed countries have much more alternatives such as natural gas, nuclear, wind, solar energy sources, etc., developing countries, for example, Turkey, have limited sources to produce the required amount of energy. That's why future planning in terms of the amount of energy is becoming more vital to allocate potential sources in an

optimum way. Thus, researchers have been focused on generating a better prediction model for energy context over the decades.

When we talk about the energy, the first thing comes to mind is possibly the electricity which might be produced from many different sources and is a fundamental power source for almost everything used in our daily life. Therefore, electricity production planning is crucial for many countries as well as Turkey. Turkey's electricity production and demand planning studies go back to 1960s led by State Planning Organization. Before sophisticated prediction methods proposed or well improved, simple statistical methods like regression method are used for future planning over the years.

\* Corresponding author: [ramazanunlu@gumushane.edu.tr](mailto:ramazanunlu@gumushane.edu.tr)



Not only public or official enterprises focus on to solve the aforementioned problem, but studies in the literature show researchers used the various methods to create electricity prediction model from electricity data. However, researchers more interested in specifically electricity consumption and demand in Turkey because of government and their related branches put major emphasis on modeling and predicting electricity consumption. From this context, we can find various studies in the literature taking care of solving the problem. In the study of Dilaver and Hunt, a good grouping of method description developed to create a prediction model is given for electricity data [1]. Those are categorized as 1) causality studies, 2) relationship studies, and 3) forecast studies. Because our motivation is creating a better prediction model we give our attention to the forecast studies. Also, as we mentioned above, there can be found many different studies around the world giving prominence to the forecasting model by using various electricity dataset belongs to different regions or countries. And yet our study specific to Turkey, we focus more on researches used historical Turkey Electricity datasets.

In the study of Unler, Particle Swarm Optimization and Ant Colony algorithm are used with different features such as population, import, and export amount [2]. Ant Colony Optimization for the purpose of generating and demanding the amount of electricity is also used by [3]. Another prediction technique called Grey Theory (GT) [4] which can solve uncertain systems and imperfect information to forecast Turkey's electricity demand [5]. Similarly, Hamzaçebi and Es used optimized GT to predict Turkey's annual electricity consumption [6].

Autoregressive Integrated Moving Average (ARIMA) and seasonal ARIMA are used in the study of [7]. They have used the methods not only to create a baseline prediction model but also use them for future forecasting. Besides this study, there exist various researches using statistical methods such as ARIMA and Seasonal ARIMA [8–10]. In addition to those specific papers, more detailed information can be found in the survey paper proposed by [11].

As well as classical statistical methods, researchers have also used more sophisticated techniques such as Machine Learning Algorithms. Support Vector Machine (SVM) is used by [12] in which the electricity consumption of Turkey is modeled as a function of four socioeconomic indicators, namely population, GNP, imports and exports. Artificial Neural Network (ANN) is another advance method utilized for energy-related datasets [13, 14]. In those studies using the ANN method, a shallow network is created for low dimensional datasets (i.e. ANN with one hidden layer fed by 3 dimensional 32 samples [13]). As in the study of [12], some others utilized different attributes forming raw data and generate to find energy demand or production instead of using the known energy values itself as time series [14]. Another approach preferred is Fuzzy logic employed by [15]. Instead of using multiple attributes, gross domestic product (GDP) and energy demand were selected as input and output parameters respectively.

On the other hand, some researches convert electricity data itself to the times series data to create a prediction model without needing any additional information [1, 16, 17].

In the context of artificial intelligence, studies analyzing electricity data as a time series are limited compared to the classical methods. Time series analysis with a univariate dataset (i.e. having only electricity production data) is not as easy as using a tabular dataset. Based on our literature review, articles proposed between 2005-2018 focuses on Turkish Electricity production, demand, and consumption forecasting problem, but there exist limited studies approaching the problem from a time-series perspective. On the other hand, studies which take the problem as a time series analysis have too bounded details on the data preprocessing step [1, 16, 17]. More details and foundations of the studies about Turkey's electricity prediction task can be found in the study of [1]. Also, notwithstanding advanced methods such as SVR and ANN are well-performed techniques for the prediction problems, more sophisticated methods such as deep learning methodologies are not applied so far. That's why it can be thought of as another gap in the literature related to the used methods.

Machine learning (ML) models have been widely used and new algorithms are developed in order to handle with unsupervised and supervised learning problems over the last decades [18–20]. During the recent years, deep learning models have taken a lot of attention and various deepest structures such as a deep neural network (DNN), deep belief network (DBN), recurrent neural network (RNN), and so on are proposed and make a huge impact on the field. Although the core objective of those methods is the same which is revealing hidden patterns from much more complex dataset, the systematic of algorithms and targeted data structure might be different. Generally speaking, a DNN is similar to the MLP except that it might have many hidden layers. Thanks to the advance in computational technology, it is possible to solve a neural network system consisting of many hidden layers. Due to its deepest structure scholars called it as deep neural network. It is also the general name of deeper neural network structures [21]. On the other hand, some deep neural network approaches such as DBN is designed for a more specific purpose. DBN is a generative model and it is trained by a series of stacked Restricted Boltzmann Machines (RBMs). While a regular DNN is a feed-forward neural network DBN has the undirected connection between some layers. And, those undirected layers are trained using an unsupervised learning algorithm [22]. The reason behind training some layers is to obtain good generalization while the number of hidden layers increase in which regular DNN overfits [23]. Another deep learning approach is RNN which is designed to be trained on sequenced datasets. As different from DNN and DBN, it has recurrent connections between units [24]. As we mentioned above, RNN is specifically designed for the sequential datasets and it achieves a state of art performance on important problems such as natural language processing [25], speech recognition [26], and machine translation [27].

For aforementioned reasons, we have used three different methodologies including machine learning algorithms SVR and ANN and Deep learning method LSTM with the purpose of comparison of chosen methods based on error rates for Turkey electricity production dataset.



The remainder of this article is organized as follows. In Section 2, the details of the dataset and data preparation step are described. In Section 3, we provide the results of chosen methods in terms of given error evaluation metrics. In final Section 4 we conclude and discuss our study as well as a projection for future studies.

## 2. Material and Method

As different from statistical methods in a time series analysis, we need to prepare the dataset to effectively use a machine learning algorithm. To do this, we can unroll the process in three steps 1) restructure dataset 2) build the model of experiment 3) run the model. The followed workflow is shown in Figure 1. Therefore, we have organized the section in a way that explains each step in details. In the next Section 2.1, we give the details and the visualization of the dataset. Through the experiment, all data samples are normalized. On the other hand, all the methods are compared based on evaluation metrics are given in Table 1. These are commonly used evaluation metrics used for the regression problems.

**Table 1.** Evaluation metrics and corresponding formulations.

The formulation of evaluation metrics
Mean Absolute Error (MAE) $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n  y - \tilde{y} $
Root Absolute Error (MSE) $\frac{\sum_{i=1}^n (\tilde{y} - y)^2}{n}$
Root Relative Squared Error (RMSE) $\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\tilde{y} - y)^2}{n}}$
Correlation Coefficient ( $R^2$ ) $\left( \frac{n \sum (y\tilde{y}) - \sum y \sum \tilde{y}}{\sqrt{n(\sum y^2) - (\sum y)^2} - \sqrt{n \sum (\tilde{y}^2) - (\sum \tilde{y})^2}} \right)^2$

### 2.1. Preperation of the dataset

In our experiment, we have used a real data set obtained from TEIAS (Turkish Electricity Transmission Corporation) website <https://www.teias.gov.tr> to apply and compare machine learning algorithms. The data set shows monthly electricity production from January 1975 to December 2017. It is a univariate sequential data as shown in Figure 2.

We can see in Figure 2 the data is not stationary. In other words, there exist an increasing trend in the data and that does not make predictions easy. Therefore, we should remove trends from the data. One easiest way of doing that is differencing the data. That can verbally be described as the observation from the previous time step (t-1) is subtracted from the current observation (t). Finally, we will have differenced data. The following Figure 3 shows the data without any trend.

Removing trends from the data make it easy to analyze. However, before utilizing chosen algorithms we need to prepare the dataset to which chosen algorithms can be applied.

To simply illustrate the process of the preparation step, assume that we are given a dataset  $X = \{x_i\}_n^m$ , where  $x_i \in R$ , which is suitable to utilize a machine learning algorithm. This dataset can be illustrated as in matrix Equation 1. In this dataset, input  $x_{11}, x_{12}, \dots, x_{1m}$  yields the output  $y_1$ , input  $x_{21}, x_{22}, \dots, x_{2m}$  yields the output  $y_2$  and so on. However, a time series dataset does not look like the described one above. Therefore, we need to reconstruct it to apply a machine learning algorithm. A toy time-series data or sequential data  $X = \{x_i\}$ , where  $x_i \in R$ , which is also a column vector shown in the matrix below.

$$\begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} & \dots & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} & \dots & x_{2m} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & x_{n3} & \dots & x_{nm} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} \quad (1)$$

As different from the previous dataset, the sequence of the observations is crucial and highly influence the result of the forecast problem. We can think  $x_2$  is the result of  $x_1$ ,  $x_3$  is the results of  $x_2$  and so on.

$$X = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} \quad (2)$$

To reconstruct the dataset, we might create some lags which can be thought as the input data. There is no clear answer to the question of how many lags need to be created to get the optimum result. However, the grid search method can be applied to find the best possible solution. The dataset above can be reconstructed based on creating 1 lag as shown in the following matrix.

$$\begin{bmatrix} x_1 & x_2 \\ x_2 & x_3 \\ \vdots & \vdots \\ x_n & NaN \end{bmatrix} \quad (3)$$

In the example above, the raw dataset is the input data and created lag has become the output data. One needs to note that the last data sample  $x_n$  does not yield an output because the result of it is not given. In that point,  $x_n$  can be used as input to forecast  $x_{n+1}$  and  $x_{n+1}$  is used to forecast  $x_{n+2}$  and so on. This given toy example is for the univariate time series and we can extend this procedure for the multivariate dataset. So, let say we are given raw data consist of two features as shown in the matrix below.

$$\begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \\ \vdots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} \end{bmatrix} \quad (4)$$

As following the procedure above, the reconstructed dataset will be as shown in the matrix below. Features

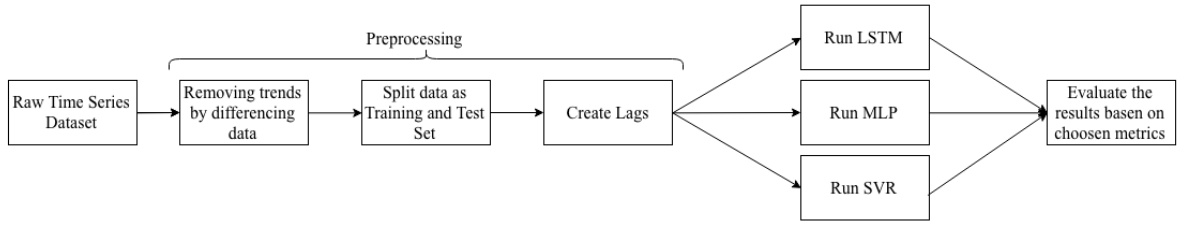


Figure 1. Illustration of the work-flow.

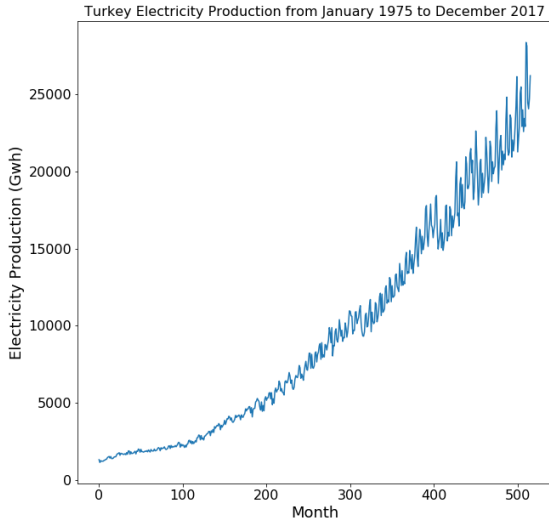


Figure 2. Turkey electricity production from January 1975 to December 2017. There are 516 months between these dates.

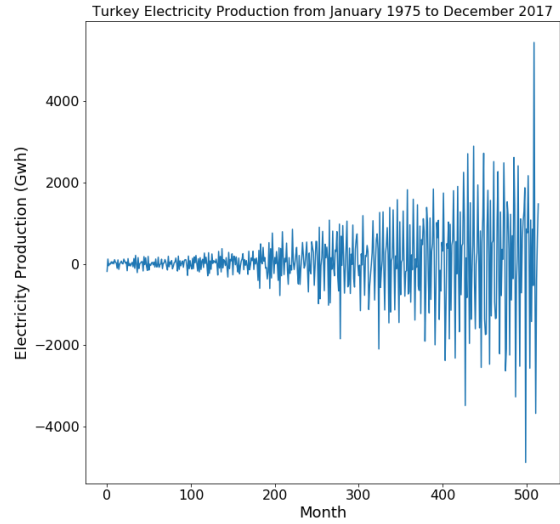


Figure 3. The dataset transformed by differencing process.

in the raw dataset desired to be forecasted will be the output of reconstructed dataset, and all other features will be the input data.

$$\begin{bmatrix}
 x_{11} & x_{12} & x_{21} & x_{22} \\
 x_{21} & x_{22} & x_{31} & x_{32} \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
 x_{(n-1)1} & x_{(n-1)2} & x_{n1} & x_{n2} \\
 x_{n1} & x_{n2} & NaN & NaN
 \end{bmatrix} \quad (5)$$

One of the necessities of the construction process to be able to run the experiment is removing NaN values which are created as a result of unknown prior values. After removing them we are ready to apply any machine learning algorithm and as we mentioned above we utilized one classical ML method and one Deep Learning methods given in Section 2 in details.

After following the described procedure, we can now transform the dataset given at the beginning of the section. To concretely illustrate, assume we have created 1 lag and 4 lags for the given dataset. Following matrices show the reconstructed electricity dataset used through our experiment. We represent the only head of the dataset for readability convenience.

$$\begin{bmatrix}
 -181.29 \\
 122.40 \\
 -42.5 \\
 7.0 \\
 -1.60 \\
 54.90 \\
 11.79 \\
 55.10 \\
 4.5 \\
 106.59 \\
 \vdots
 \end{bmatrix}
 \xrightarrow{1\text{-lag}}
 \begin{bmatrix}
 -181.29 & 122.40 \\
 122.40 & -42.5 \\
 -42.5 & 7.0 \\
 7.0 & -1.60 \\
 -1.60 & 54.90 \\
 54.90 & 11.79 \\
 11.79 & 55.10 \\
 55.10 & 4.5 \\
 4.5 & 106.59 \\
 106.59 & 42.1 \\
 \vdots & \vdots
 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}
 -181.29 \\
 122.40 \\
 -42.5 \\
 7.0 \\
 -1.60 \\
 54.90 \\
 11.79 \\
 55.10 \\
 4.5 \\
 106.59 \\
 \vdots
 \end{bmatrix}
 \xrightarrow{4\text{-lags}}
 \begin{bmatrix}
 -181.29 & 122.40 & -42.5 & 7.0 \\
 122.40 & -42.5 & 7.0 & -1.60 \\
 -42.5 & 7.0 & -1.60 & 54.90 \\
 7.0 & -1.60 & 54.90 & 11.79 \\
 -1.60 & 54.90 & 11.79 & 55.10 \\
 54.90 & 11.79 & 55.10 & 4.5 \\
 11.79 & 55.10 & 4.5 & 106.59 \\
 55.10 & 4.5 & 106.59 & 42.1 \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots
 \end{bmatrix}$$

The last column of the constructed data is the output of the corresponding sample. For instance, in the case of creating 4 lags, the output of the sample  $[-181.5, 122.40, -42.5]$  is  $[7.0]$ , the output of sample  $[122.40, -42.5, 7.0]$  is  $[1.60]$  and so on. By doing this, our dataset is constructed to be suitable for the application of any machine learning method.

## 2.2. Algorithms

Through this study, we are being motivated to create an algorithmic pool to make a better comparison. For this reason, we chose three different algorithms Support Vector Regression (SVR), Multilayer Perceptrons (MLP), Long Short Term Memory (LSTM) with the aim of having a different mathematical theory behind them. By doing this, we can bring individual strengths of the algorithms into the forefront. Each of them is explained in details during the following subtitles.

**Support Vector Regression:** Support vector machines (SVMs) is a well-known supervised learning algorithm proposed by [28]. The method is first design for the binary classification problem which can be linearly separable. Then it is extended to use for the regression problems named as Support Vector Regression (SVR) [29]. To mathematically formulate it assume we have a training dataset  $(x_1, y_2), \dots, (x_l, y_l)$ , where each  $x_i \in R^n, y_i \in R$  the decision function is given by Equation 6.

$$f(x) = w\phi(x) + b \quad (6)$$

With respect to  $w \in R^n$  and  $b \in R$ , where  $\phi$  denotes a nonlinear mapping from  $R^n$  to high dimensional space. To ensure  $f(x)$  is as flat as possible, we need to find it with the minimal norm value as shown in Equation 7.

$$J(w) = \frac{1}{2} \|w\|^2 \quad (7)$$

Subject to all residuals having a value less than  $\varepsilon$ ; or, in equation form:

$$w\phi(x_i) + b - y_i \leq \varepsilon \quad (8)$$

We can infer that it is not possible to meet this condition for the all points. So, we can add slack variables  $\xi^+$  and  $\xi^-$  to provide some flexibility and rewrite the formulations as shown below in Equation 9:

$$J(w) = \frac{1}{2} \|w\|^2 + C \sum_i (\xi^+ + \xi^-) \quad (9)$$

subject to:

$$\begin{aligned} y_i - (w\phi(x_i) + b) &\leq \varepsilon + \xi^+ \\ (w\phi(x_i) + b) - y_i &\leq \varepsilon + \xi^- \\ \xi^+ &\geq 0 \\ \xi^- &\geq 0 \end{aligned}$$

where  $C$  is a constant value that control the penalty values imposed to the variable which lies outside the  $\varepsilon$  margin and help to avoid being overfitting. Finally, we can compute the loss function that ignores the error if the predicted

value is less than or equal to  $\varepsilon$ . Thus, it can be formulated as below

$$L_\varepsilon = \begin{cases} 0, & \text{if } |(w\phi(x_i) + b) - y_i| \leq \varepsilon \\ |(w\phi(x_i) + b) - y_i| - \varepsilon, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (10)$$

For the mathematical convenience, the optimization problem described above can be solved in dual form.

**Multi Layer Perceptrons:** Artificial neural network or called Multilayer perceptrons (MLP) is commonly used method to retrieve the nonlinear relation from the data [30–33]. It is structed by stacked fully connected neurons or called perceptrons. It consists some layers named as input, hidden, and output as shown in Figure 4. Data enters to the system from input layers, and input values are forwarded to neurons in the next layer. The value of the each neuron is the linear combination of the values of the nodes from the previous layer. This process is called as feed forwarded neural networks. Then the system works from output layer to the input layer to optimize weights by taking partial derivatives. This method is named as back propagation. To mathematically describe, the output of  $n^{th}$  neuron in  $l^{th}$  layer is calculated as the linear combination of the previous layer such that:

$$o = y_j^n = w^T x + b \quad (11)$$

where  $w^T$  is the connection weight The value of the node is transformed by an activation function. There exist different activation functions in the literature. We have used the sigmoid one which transform the value as being 1 or 0 based on the Equation 12.

$$\sigma(x) = \frac{1}{1 + e^{-(w^T x + b)}} \quad (12)$$

After calculation the value of each node, we need to adjust the weights that minimize the error which can be calculated based on the Equation 13 for given dataset  $D = \{(x_1, t_1), (x_2, t_2), \dots, (x_d, t_d), \dots, (x_m, t_m)\}$

$$E[\vec{w}] = \frac{1}{2} \sum_{d \in D} (t_d - o_d) \quad (13)$$

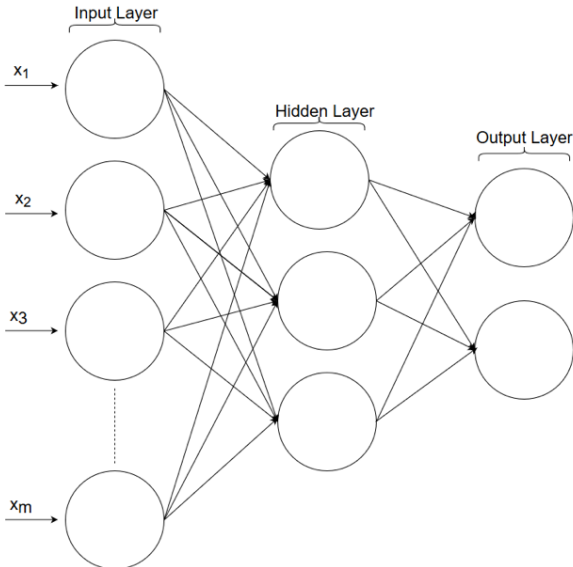
Finally to adjust  $w_i$  as  $w_i := w_i + \Delta w_i$ , we need to utilize following partial derivated procedure simultaneously for each  $w_i$ .

$$\Delta w_i = -\eta \frac{\partial E}{\partial w_i} \quad (14)$$

where  $\eta$  is the learning rate,  $\Delta w_i$  is the adjustment value. After taking the derivatives, we can wrap up the adjustment rules as shown in Equation 15

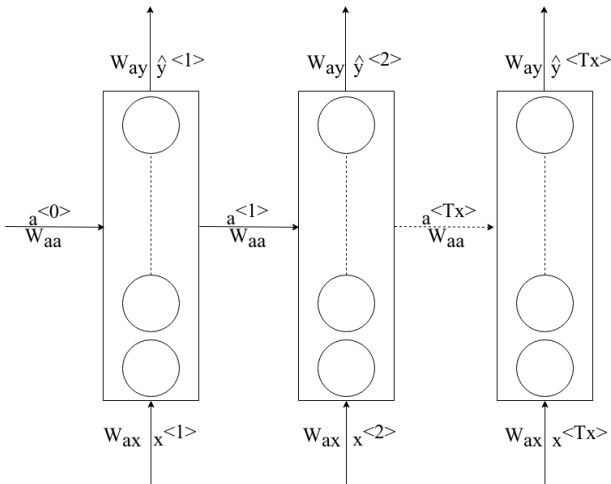
$$\Delta w_i = -\eta \sum_{d \in D} (t_d - o_d) x_{id} \quad (15)$$

One needs to note that, because our problem is a regression problem, there will be only one neuron in the output layer of the MLP model.



**Figure 4.** MLP structure. It consists of three kinds of layers; Input, Hidden, and Output layers.

**Long-Short Term Memory:** Long Short-Term Memory (LSTM) networks are an extension for recurrent neural networks (RNN) developed by [34]. The neural network described in the previous title has forward connections. Each layer connects to the next layer and final hidden layer connects to the output layer. As different from the traditional neural network, LSTM is well suited to remember what is important things learned from experiences previously occurred. To start from very beginning, assume have a given sequential dataset  $X = \{x^{(i)<t>}, y^{(i)<t>}\}$  where  $i$  represent  $i^{th}$  example,  $t$  is the position of the sample in a sequence and  $y^{(i)<t>}$  is the true output for the  $i^{th}$  example in  $t$  position. To understand LSTM structure in details, we first need to look at the RNN and Gated Recurrent Unit (GRN). Assume we are given a dataset  $X = \{x^{<1>}, x^{<2>}, \dots, x^{<t>}, \dots, x^{<T_x>}\}$  (i.e  $X$  is a sentence and  $x^{<t>}$  is the  $t^{th}$  word in that sentence). RNN takes the information from  $x^{<t>}$  and activation value  $a^{<t-1>}$  from the previous time step to help prediction with  $y^{<t>}$ . The simple structure of an RNN is shown in Figure 5.



**Figure 5.** Simple RNN structure for sequential dataset.

Based on the structure of the RNN we can build the formulation of the RNN as shown in Equations 16 and 17.

$$a^{<t>} = g(W_{aa}a^{<t-1>} + W_{ax}x^{<t>} + b_a) \quad (16)$$

where  $a^{<t>}$  is the activation value in time step  $t$ ,  $g$  is the chosen activation function,  $W_{aa}$  is the parameter for the activation values,  $W_{ax}$  is parameters for the input values, an  $b_a$  is the bias value. By using the value of  $a^{<t>}$ , the prediction of the corresponding sample  $y^{<t>}$  can be made based on Equation 17.

$$\hat{y}^{<t>} = g(W_{ya}a^{<t>} + b_y) \quad (17)$$

where  $W_{ya}$  is the parameters for the activations and  $b_y$  is the bias value.

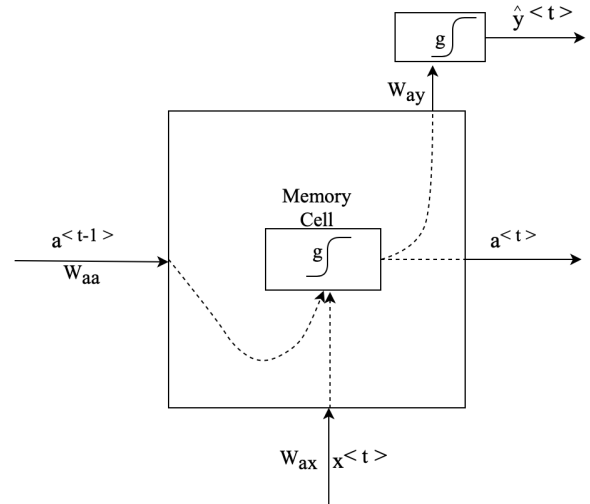
After forward feeding the neural network, the parameters can be optimized using backpropagation algorithm with the aim of minimizing loss function which is given in Equations 18 and 19.

$$L^{<t>}(\hat{y}^{<t>}, h^{<t>}) = -y^{<t>} \log \hat{y}^{<t>} - (1 - y^{<t>}) \log (1 - \hat{y}^{<t>}) \quad (18)$$

This is the Loss value for the specified sample  $x^{<t>}$ . Thus, we can calculate overall loss value based on following Equation 19

$$L(\hat{y}^{<t>}, h^{<t>}) = \sum_{t=1}^{T_x} L(\hat{y}^{<t>}, y^{<t>}) \quad (19)$$

Now, we can go through the GRU before explaining the LSTM structure. Basic GRU cell structure is given in Figure 6



**Figure 6.** Simple RNN structure for sequential dataset.

GRU is the modification of the RNN hidden unit. The idea behind the GRU is remembering valuable information belongs to the input data until using that. So, assume that  $c^{<t>}$  which is equal to  $a^{<t>}$  is the memory cell in the neural network structure used to save some crucial information. We need to decide over every time step whether to change the value of  $c^{<t>}$ . In other words, we need to ask the question of whether we should update the information reserved still need to be remembered. To do this, we first

need to calculate candidate memory cell value  $\hat{c}^{<t>}$  as shown in Equation 20.

$$\hat{c}^{<c>} = g(W_{cc}c^{<t-1>} + W_{cx}x^{<t>} + b_c) \quad (20)$$

where  $g$  is the activation function,  $W_{cc}$  and  $W_{cx}$  the parameters for the memory cell values and input data respectively,  $c^{<t-1>}$  is the memory cell value from previous time step. The crucial problem in this point deciding if that is the correct time to update the memory cell value. To decide this, we define a parameter  $\Gamma_u$  named as update gate which takes either 1 or 0 meaning "update" and "do not update" respectively. The formulation of  $\Gamma_u$  is as in Equation 21.

$$\Gamma_u = g(W_{uc}c^{<t-1>} + W_{ux}x^{<t>} + b_u) \quad (21)$$

where  $g$  is the activation function,  $W_{uc}$  and  $W_{ux}$  are the parameters for memory cell value and input data respectively during the update calculation. Finally  $c^{<t>}$  value can be overwritten as in Equation 22

$$c^{<t>} := \Gamma_u \hat{c}^{<t>} + (1 - \Gamma_u)c^{<t-1>} \quad (22)$$

Note that if the  $\Gamma_u$  is equal to 1  $c^{<t>} = \hat{c}^{<t>}$  meaning that update  $c^{<t>}$ , otherwise  $c^{<t>} = c^{<t-1>}$  meaning that do not update. The whole process of GRU is illustrated as in Figure 6.

We can now go forward to LSTM which is an even slightly more powerful and more general version of GRU. The assumption  $c^{<t>} = a^{<t>}$  is no longer valid anymore. Also, we define two new parameters  $\Gamma_f$  and  $\Gamma_o$  named as forget gate and output gate respectively. Revised formulation of the LSTM is shown in Equations 23,24,25,26,27 and 28.

$$\hat{c}^{<t>} = g(W_{ca}a^{<t-1>} + W_{cx}x^{<t>} + b_c) \quad (23)$$

$$\Gamma_u = g(W_{ua}a^{<t-1>} + W_{ux}x^{<t>} + b_u) \quad (24)$$

$$\Gamma_f = g(W_{fa}a^{<t-1>} + W_{fx}x^{<t>} + b_f) \quad (25)$$

$$\Gamma_o = g(W_{oa}a^{<t-1>} + W_{ox}x^{<t>} + b_o) \quad (26)$$

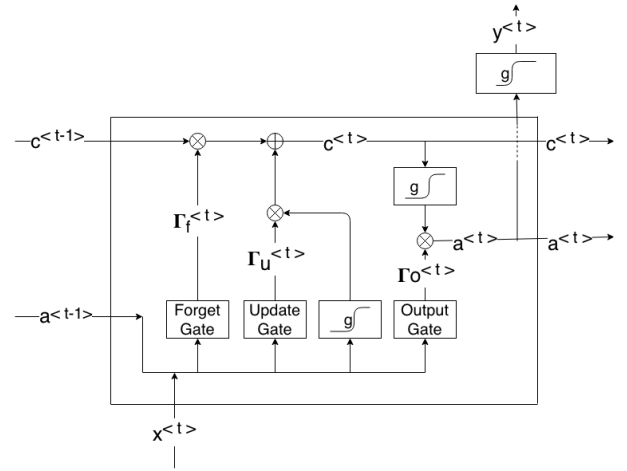
$$c^{<t>} = \Gamma_u \hat{c}^{<t>} + \Gamma_f c^{<t-1>} \quad (27)$$

$$a^{<t>} = \Gamma_o c^{<t>} \quad (28)$$

As we can see that rule of overwriting  $c^{<t>}$  based on Equation 22 is not valid anymore, instead we imply the formula given in Equation 23 and activation  $a^{<t>}$  is calculated based on Equation 28 instead of equaling it to  $c^{<t>}$ . The simple structure of LSTM cell is shown in Figure 7.

### 2.3. K-Fold Cross-Validation

K-fold cross-validation is a method which optimizes the calculation time and variance. The input data as randomly are parted to  $k$  groups (named as fold). Each group is used for test and remaining for the training processes [35]. In other words, the algorithm tries to learn and test itself in  $k$  times. Finally, the performance of the method is calculated



**Figure 7.** The LSTM cell structure for the sequential dataset.  $\otimes$  and  $\oplus$  represents element-wise multiplication and summation processes respectively.

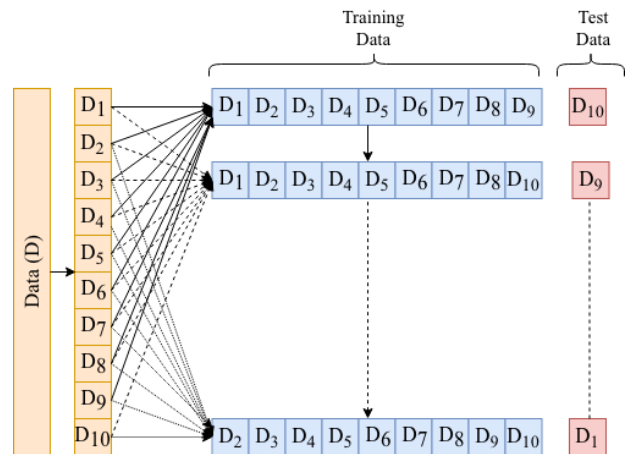
as the average evaluation metric (i.e. average accuracy for the classification problem) [36]. Cross-validation structure is illustrated in Figure 8. Now, assume we are given a dataset  $D$  which is randomly split  $k$  different subsets ( $D_1, D_2, \dots, D_k$ ) such that:

$$\bigcup_{i=1}^k D_1, D_2, \dots, D_k = D \quad (29)$$

During the prediction process, as we mentioned above each  $D_i$  is saved for the testing and remaining is saved for the training process. It is repeated until each subset of the data is used as a test set (i.e. for the 10-folds cross-validation this process repeated 10 times). Finally, the performance of the predictor is calculated as the average of  $k$  runs.

$$p^* = \frac{\sum_{i=1}^k p_i}{k} \quad (30)$$

where  $(p_i, i = 1, 2, \dots, k)$  is the performance of predictor in  $i^{th}$  iteration.



**Figure 8.** Cross validation model for  $k=10$ .

## 3. Results

In this section, we provide results of all chosen algorithms and comparison of them in terms of selected error metrics.



As we mentioned in Section 2, there is no clear way to decide how many lags to get the best possible solution. Therefore, we have created lags ranging from 1 to 20 for comparison purpose. All experiments are conducted with Python version of 3.6 with Scikit-learn and Keras libraries and performed on Intel Core i7, 2.7 GHz with 16 of RAM in a 64-bit platform. Finally, the dataset is normalized as usual before running the algorithms.

Figure 9 shows the comparison of all three methods concerning MAE error metrics. As it can be seen that the LSTM method gives a better result than the other two methods MLP and SVR. The SVR and LSTM method behave similarly in terms of the number of lags. With the small number of lags, they do not learn well enough, and error decreases while the number of lags increases to some point. After that, the SVR method does not enhance itself and LSTM performance starts to decrease.

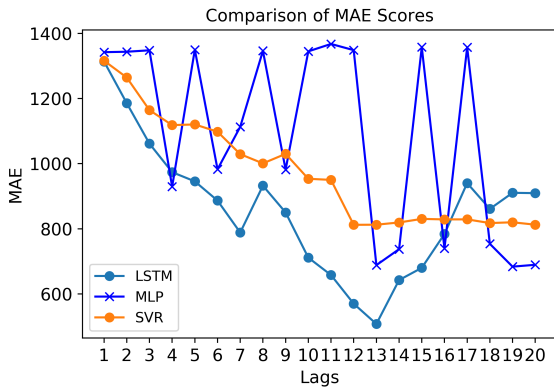


Figure 9. Comparison of MAE scores.

As it should be expected the same thing is happening for other error metrics, the following Figures 10 and 11 shows the performance of methods in terms of MSE and RMSE.

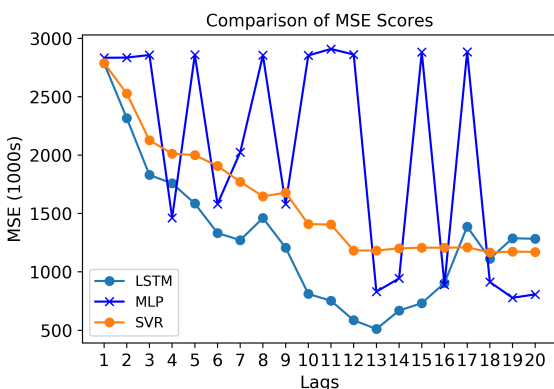


Figure 10. Comparison of MSE scores.

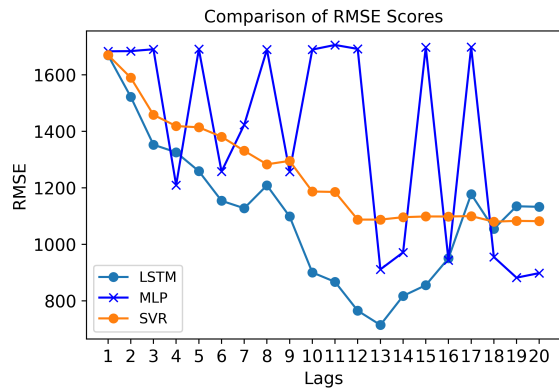


Figure 11. Comparison of RMSE scores.

We can see the same pattern through the number of lags. LSTM method again outperforms the other two methods. On the other hand, MLP gives the best result using some number of lags such as lag=4, however, there is no robustness through the different lags. It is highly sensitive to the number of lags so that might be a crucial problem in terms of choosing the optimum lag number. On the contrary, LSTM and SVR are more robust. They learn better and better by increasing the number of lags to some point. After that, the SVR method stays stable and LSTM starts to yields poor result.

The reason behind that might be an effect of the small and high number of lags in the learning process. With the small number of lags, the performance of each algorithm is very poor because algorithms do not learn enough from back in the history of the data. On the other hand, with the high number of lags provide to algorithms chance of learning from the past of the data enough. However, going back too much will misguide methods due to the meaningful relationship between the current and past data will be diminished. Thus, choosing the number of lags such that giving enough information from the past while keeping its influence to current time maximum helps to get the possible result.

By using maximum meaningful information back in the history of the data can yield the predictions which mostly related to current time data called ground true outputs. The following Figure 12 shows the  $R^2$  score between the predictions of all three methods and known true values. LSTM method captures the best relation in general in comparison to the other two methods.

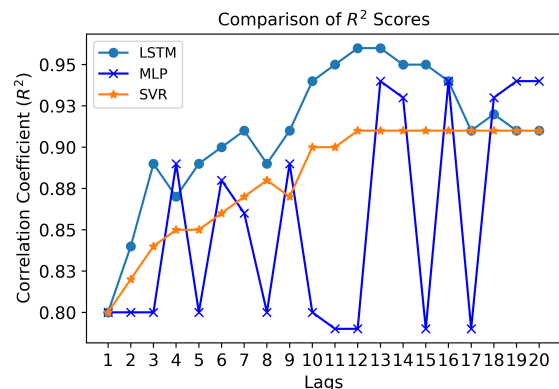


Figure 12. Comparison of  $R^2$  scores.



So far, we give the comparison figures to create a visually better understanding. The following Tables 2, 3, and 4 show overall results of methods MLP, SVR, and LSTM respectively in terms of MAE, MSE, RMSE, and  $R^2$  evaluation metrics in details for each lags. The best performance for each metric is bolded. As we pointed out before, the number of lags highly effect the performance of the methods. While MLP does not produce a stable results as the number of lags increase, SVR and LSTM leverage their performance until some points. Then, their performance reduce because of high dimension of the data (i.e increasing number of lags increases the dimension of data).

**Table 2.** The error rates of MLP method for different lags.

Lags	MAE	MSE	RMSE	$R^2$
Lag-1	1342.16	2833446.8	1683.28	0.8
Lag-2	1343.47	2835498	1683.89	0.8
Lag-3	1347.89	2857622.99	1690.45	0.8
Lag-4	929.04	1462929.51	1209.52	0.89
Lag-5	1349.86	2859035.66	1690.87	0.8
Lag-6	982.47	1581702.33	1257.66	0.88
Lag-7	1112.97	2025346.21	1423.15	0.86
Lag-8	1346.33	2855400.56	1689.79	0.8
Lag-9	981.49	1580526.44	1257.19	0.89
Lag-10	1344.66	2853948.82	1689.36	0.8
Lag-11	1367.36	2909293.26	1705.67	0.79
Lag-12	1348.41	2861808.26	1691.69	0.79
Lag-13	688.34	831057.75	911.62	0.94
Lag-14	737.31	944260.15	971.73	0.93
Lag-15	1357.55	2882366.3	1697.75	0.79
Lag-16	739.27	891317.4	944.1	0.94
Lag-17	1357.32	2884360.06	1698.34	0.79
Lag-18	753.69	912913.83	955.47	0.93
Lag-19	<b>683.69</b>	<b>778465.28</b>	<b>882.31</b>	<b>0.94</b>
Lag-20	689.38	807424.36	898.57	<b>0.94</b>

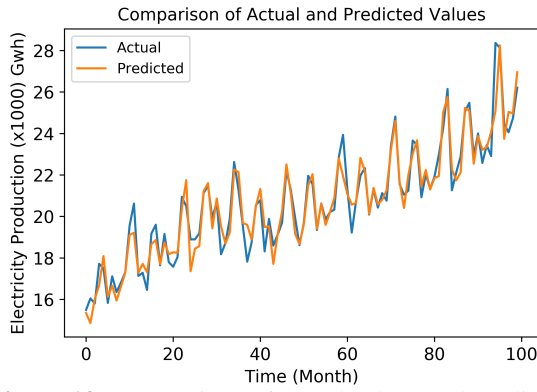
**Table 3.** The error rates of SVR method for different lags.

Lags	MAE	MSE	RMSE	$R^2$
Lag-1	1315.89	2788474.6	1669.87	0.8
Lag-2	1264.34	2527743.54	1589.89	0.82
Lag-3	1164.25	2126850.81	1458.37	0.84
Lag-4	1118.25	2012922.23	1418.77	0.85
Lag-5	1120.23	2000213.65	1414.29	0.85
Lag-6	1097.92	1907059.41	1380.96	0.86
Lag-7	1029.1	1772126.83	1331.21	0.87
Lag-8	1000.68	1646982.14	1283.35	0.88
Lag-9	1029.92	1678488.57	1295.56	0.87
Lag-10	953.42	1409385.62	1187.18	0.9
Lag-11	950.04	1405610.85	1185.58	0.9
Lag-12	812.08	1183322.2	1087.81	0.91
Lag-13	812.48	1183361.07	1087.82	0.91
Lag-14	819.33	1201854.56	1096.29	0.91
Lag-15	830.28	1207597.39	1098.91	0.91
Lag-16	828.73	1207207.95	1098.73	0.91
Lag-17	828.82	1210439.38	1100.2	0.91
Lag-18	817.5	1167423.28	1080.47	0.91
Lag-19	819.88	1173491.32	1083.28	0.91
Lag-20	812.53	1171159.29	1082.2	0.91

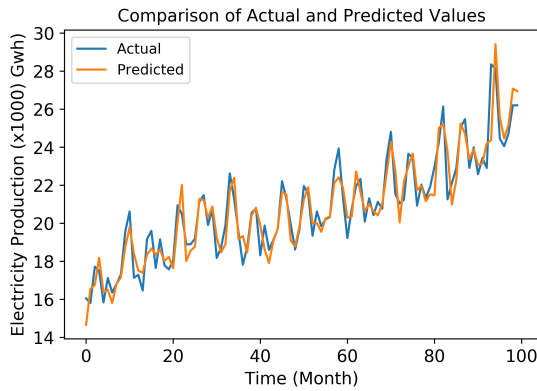
**Table 4.** The error rates of LSTM method for different lags.

Lags	MAE	MSE	RMSE	$R^2$
Lag-1	1313.49	2786239.3	1669.2	0.8
Lag-2	1185.48	2316925.14	1522.14	0.84
Lag-3	1061.45	1829924.74	1352.75	0.89
Lag-4	973.74	1758285.52	1326	0.87
Lag-5	945.5	1585439.01	1259.14	0.89
Lag-6	886.48	1332626.53	1154.39	0.9
Lag-7	788.37	1272171.72	1127.91	0.91
Lag-8	932.25	1461408.05	1208.89	0.89
Lag-9	850.01	1207662.77	1098.94	0.91
Lag-10	711.33	811535.25	900.85	0.94
Lag-11	657.95	752604.17	867.53	0.95
Lag-12	569.92	586025	765.52	0.96
Lag-13	507.6	511054.27	714.88	0.96
Lag-14	718.88	825223.67	817.74	0.94
Lag-15	679.99	732359.11	855.78	0.95
Lag-16	783.9	904106.27	950.85	0.94
Lag-17	940.17	1387581.99	1177.96	0.91
Lag-18	860.96	1113159.15	1055.06	0.92
Lag-19	910.37	1288234.26	1135	0.91
Lag-20	909.39	1283639.83	1132.98	0.91

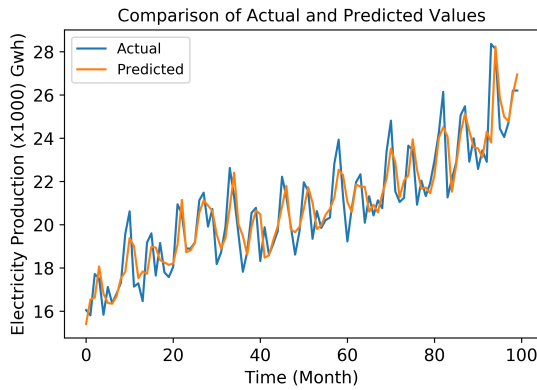
In addition to given error figures and tables, we provide the following Figures 13, 14, and 15 illustrating the actual and predicted values for each method. Due to the high number of lags which ranging from 1 to 20, we only illustrate the one that gives the minimum RMSE score.



**Figure 13.** Comparison of actual values and predicted values by LSTM .



**Figure 14.** Comparison of actual values and predicted values by MLP.



**Figure 15.** Comparison of actual values and predicted values by SVR.

#### 4. Discussion and Conclusion

In this study, we have focused on how to convert a sequential dataset to a dataset to which a supervised learning algorithm can be applied. Also, we have compared three different methods in terms of various evaluation metrics which are commonly used in regression problems. Based on the results given in Section 3, the deep learning method LSTM outperforms the other two approaches in terms of all evaluation metrics in the majority of the number of lags. Table 5 shows the average performance of all methods regarding chosen evaluation metrics

**Table 5.** The average error rates of three methods across all lags.

Lags	MAE	MSE (1000s)	RMSE	$R^2$
MLP	1090.13	2022.45	1381.62	0.86
LSTM	855.543	1279.50	1104.68	0.91
SVR	971.28	1599.09	1251.54	0.88

Through the number of lags, the MLP method fluctuates too much so that yields the worst performance in general. On the other hand, LSTM is the most successful method algorithm among the others it is more robust to the number of lags compare to MLP method. Although SVR cannot outperform the LSTM method in the majority of the lags, it still gives acceptable results when using the high number of lags. Table 6 illustrates how many times each algorithm gives better results than others for all given evaluation metrics. For example, LSTM method outperforms others by giving the best performance for all metrics 14 times, MLP 5 times, and SVR 1 time. One needs to note that, this finding is only for the best performance comparison, so it is not possible to infer SVR is the worst method. If we look at the comparison between SVR and MLP, we can conclude the SVR outperform MLP method regarding the average evaluation scores as shown in Table 7.

**Table 6.** Number of the best performance of each algorithm.

Method	MLP	SVR	LSTM
The best performance	5	1	14

**Table 7.** Number of the best performance of SVR and MLP algorithms.

Method	MLP	SVR
The best performance	8	12

As details given in Section 3, a too small and too big number of lags highly alter the performance of methods because of the lack of enough information or meaningful information from the past of the data. For future research, finding a way to choose the optimum number of lags before setting up the experiment can save from computational time and might yield optimum performance. Also, we have proved that deep learning algorithm is the best candidate for future forecasting to be able to get the prediction with the minimum error.

#### References

- [1] Zafer Dilaver and Lester C Hunt. Industrial electricity demand for turkey: a structural time series analysis. *Energy Economics*, 33(3):426–436, 2011.
- [2] Alper Ünler. Improvement of energy demand forecasts using swarm intelligence: The case of turkey with projections to 2025. *Energy Policy*, 36(6):1937–1944, 2008.
- [3] M Duran Toksarı. Estimating the net electricity energy generation and demand using the ant colony optimization approach: case of turkey. *Energy Policy*, 37(3):1181–1187, 2009.

- [4] Yi Lin, Mian-yun Chen, and Sifeng Liu. Theory of grey systems: capturing uncertainties of grey information. *Kybernetes*, 33(2):196–218, 2004.
- [5] Diyar Akay and Mehmet Atak. Grey prediction with rolling mechanism for electricity demand forecasting of turkey. *Energy*, 32(9):1670–1675, 2007.
- [6] Coskun Hamzacebi and Huseyin Avni Es. Forecasting the annual electricity consumption of turkey using an optimized grey model. *Energy*, 70:165–171, 2014.
- [7] Volkan Ş Ediger and Sertac Akar. Arima forecasting of primary energy demand by fuel in turkey. *Energy Policy*, 35(3):1701–1708, 2007.
- [8] Erkan Erdogdu. Natural gas demand in turkey. *Applied Energy*, 87(1):211–219, 2010.
- [9] Jun-song Jia, Jing-zhu Zhao, Hong-bing Deng, and Jing Duan. Ecological footprint simulation and prediction by arima model—a case study in henan province of china. *Ecological Indicators*, 10(2):538–544, 2010.
- [10] Ali Sait Albayrak. Arima forecasting of primary energy production and consumption in turkey: 1923–2006. *Enerji, piyasa ve düzenleme*, 1(1):24–50, 2010.
- [11] Samuel Asuamah Yeboah, Manu Ohene, TB Wereko, et al. Forecasting aggregate and disaggregate energy consumption using arima models: a literature survey. *Journal of Statistical and Econometric Methods*, 1(2):71–79, 2012.
- [12] Kadir Kavaklioglu. Modeling and prediction of turkey’s electricity consumption using support vector regression. *Applied Energy*, 88(1):368–375, 2011.
- [13] Yetis Sazi Murat and Halim Ceylan. Use of artificial neural networks for transport energy demand modeling. *Energy policy*, 34(17):3165–3172, 2006.
- [14] Adnan Sozen, Erol Arcaklioglu, and Mehmet Ozkaymak. Modelling of turkey’s net energy consumption using artificial neural network. *International Journal of Computer Applications in Technology*, 22(2-3):130–136, 2005.
- [15] Serhat Kucukali and Kemal Baris. Turkey’s short-term gross annual electricity demand forecast by fuzzy logic approach. *Energy policy*, 38(5):2438–2445, 2010.
- [16] Coşkun Hamzaçebi. Forecasting of turkey’s net electricity energy consumption on sectoral bases. *Energy policy*, 35(3):2009–2016, 2007.
- [17] Ujjwal Kumar and VK Jain. Time series models (grey-markov, grey model with rolling mechanism and singular spectrum analysis) to forecast energy consumption in india. *Energy*, 35(4):1709–1716, 2010.
- [18] Ramazan Ünlü and Petros Xanthopoulos. Estimating the number of clusters in a dataset via consensus clustering. *Expert Systems with Applications*, 125:33–39, 2019.
- [19] Ramazan Ünlü and Petros Xanthopoulos. A weighted framework for unsupervised ensemble learning based on internal quality measures. *Annals of Operations Research*, 276(1-2):229–247, 2019.
- [20] Amanpreet Singh, Narina Thakur, and Aakanksha Sharma. A review of supervised machine learning algorithms. In *2016 3rd International Conference on Computing for Sustainable Global Development (INDIACom)*, pages 1310–1315. IEEE, 2016.
- [21] Jürgen Schmidhuber. Deep learning in neural networks: An overview. *Neural networks*, 61:85–117, 2015.
- [22] Yuming Hua, Junhai Guo, and Hua Zhao. Deep belief networks and deep learning. In *Proceedings of 2015 International Conference on Intelligent Computing and Internet of Things*, pages 1–4. IEEE, 2015.
- [23] Geoffrey E Hinton, Simon Osindero, and Yee-Whye Teh. A fast learning algorithm for deep belief nets. *Neural computation*, 18(7):1527–1554, 2006.
- [24] Mike Schuster and Kuldip K Paliwal. Bidirectional recurrent neural networks. *IEEE Transactions on Signal Processing*, 45(11):2673–2681, 1997.
- [25] Tomáš Mikolov, Martin Karafiát, Lukáš Burget, Jan Černocký, and Sanjeev Khudanpur. Recurrent neural network based language model. In *Eleventh annual conference of the international speech communication association*, 2010.
- [26] Alex Graves, Abdel-rahman Mohamed, and Geoffrey Hinton. Speech recognition with deep recurrent neural networks. In *2013 IEEE international conference on acoustics, speech and signal processing*, pages 6645–6649. IEEE, 2013.
- [27] Nal Kalchbrenner and Phil Blunsom. Recurrent continuous translation models. In *Proceedings of the 2013 Conference on Empirical Methods in Natural Language Processing*, pages 1700–1709, 2013.
- [28] Vladimir Vapnik. *Statistical learning theory*. 1998, volume 3. Wiley, New York, 1998.
- [29] Harris Drucker, Christopher JC Burges, Linda Kaufman, Alex J Smola, and Vladimir Vapnik. Support vector regression machines. In *Advances in neural information processing systems*, pages 155–161, 1997.
- [30] Richard Lippmann. An introduction to computing with neural nets. *IEEE Assp magazine*, 4(2):4–22, 1987.
- [31] Teuvo Kohonen. *Self-organization and associative memory*, volume 8. Springer Science & Business Media, 2012.
- [32] David E Rumelhart and James L McClelland. Parallel distributed processing: explorations in the microstructure of cognition. volume 1. foundations. 1986.
- [33] Teuvo Kohonen. An introduction to neural computing. *Neural networks*, 1(1):3–16, 1988.

- [34] Sepp Hochreiter and Jürgen Schmidhuber. Long short-term memory. *Neural computation*, 9(8):1735–1780, 1997.
- [35] Jiawei Han, Jian Pei, and Micheline Kamber. *Data mining: concepts and techniques*. Elsevier, 2011.
- [36] Ian H Witten, Eibe Frank, Mark A Hall, and Christopher J Pal. *Data Mining: Practical machine learning tools and techniques*. Morgan Kaufmann, 2016.

## Korning Cam ve Si Altaşlar Üzerine RF Magnetron Püskürtme ile Büyütülen SnO<sub>2</sub> İnce Filmlerin Derinlik Profil Analizi

Nihan AKIN SÖNMEZ\*<sup>1,2</sup> 

<sup>1</sup>Gazi Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, 06374, Ankara, Türkiye

<sup>2</sup>Gazi Üniversitesi, Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi, 06500, Ankara, Türkiye

(Alınış / Received: 06.01.2019, Kabul / Accepted: 23.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

RF püskürtme,  
SnO<sub>2</sub>,  
İnce film,  
SiO<sub>2</sub> ara-tabaka,  
SIMS

**Özet:** Tetragonal yapıdaki SnO<sub>2</sub> ince filmleri (100) yönelimli n-tipi Si ve korning cam altaşlar üzerine oda sıcaklığında RF magnetron püskürtme tekniği ile büyütüldü. Büyütülen yapıların atomik dağılımı ve arayüzey durumları, İkincil İyon Kütle Spektrometresi analizlerinden elde edilen derinlik profili spektrumları ile değerlendirildi. Film derinliği boyunca Sn ve O atomik dağılımının homojen dağılım sergilediği görüldü. Bununla birlikte, Si altaş üzerine büyütülen SnO<sub>2</sub> filmi ile Si altaş arasında çok ince bir SiO<sub>2</sub> tabakasının oluştuğu, hassas bir şekilde SIMS tekniği ile belirlendi. Oluşan SiO<sub>2</sub> ara-tabaka kalınlığının, püskürtme kinetiğine -RF büyütme gücüne- bağlı olduğu belirlendi.

## Depth Profile Analysis of SnO<sub>2</sub> Thin Films Deposited on Corning Glass and Si Substrates by RF Magnetron Sputtering

### Keywords

RF sputtering,  
SnO<sub>2</sub>,  
Thin film,  
SiO<sub>2</sub> interlayer,  
SIMS

**Abstract:** SnO<sub>2</sub> thin films having tetragonal structure were grown on (100) oriented n-type Si and corning glass substrates at room temperature with RF magnetron sputtering technique. The atomic distribution and interfacial evaluation of the deposited structures were evaluated with the depth profile spectra obtained by the Secondary Ion Mass Spectrometer. It was seen that the atomic distribution of Sn and O showed a uniform distribution throughout the film depth. However, it was precisely determined by SIMS technique that an ultra-thin SiO<sub>2</sub> layer was formed between the SnO<sub>2</sub> film, which was deposited on Si, and Si substrate. The formed SiO<sub>2</sub> interlayer thickness was determined to be dependent on the sputtering kinetics i.e. RF deposition power.

### 1. Giriş

Kalay Oksit (SnO<sub>2</sub>) ince filmler, üstün elektro-optik, kimyasal kararlılık ve yapısal özelliklerden dolayı geniş ilgi gören yarıiletken malzemelerden biridir. 3.8 eV gibi geniş bir enerji bant aralığına sahip SnO<sub>2</sub> filmleri; gaz sensörleri, biyosensörler, düşük emisyonlu kaplamalar, fotoiletkenler, şeffaf iletken elektrotlar, güneş hücreleri ve Lityum iyon pilleri gibi birçok aygıtın geliştirilmesinde kullanılan nitelikli nanoteknolojik bir malzemedir [1-7]. Atomik dağılımlarının derinlik boyunca homojen dağılması, filmlerin fiziksel özgül karakterlerini taşıyabilmeleri açısından son derece önemlidir. Bu ise filmlerin teknolojik cihazlarda olan kullanım verimliliğini/etkinliğini belirleyen en önemli parametrelerden biridir. Öte yandan, ince filmlerin altaş arayüzeylerinde meydana gelebilen atomik difüzyon ve altaş etkileşmesi ile farklı yapıların

oluşumu aygıt performansını olumlu-olumsuz etkilemektedir. Bu kapsamda değerlendirildiğinde SnO<sub>2</sub> filminin cam gibi altaşlar üzerine büyütüldüğünde Sn ve O<sub>2</sub>'nin film derinliği boyunca homojen dağılımı hem elektriksel hem de optik özelliklerini etkilemektedir. Bu filmlerin Si altaş üzerine büyütüldüğü durumda ise atomik dağılımın düzgünlüğü oluşsa dahi SnO<sub>2</sub>/Si ara yüzeyinde SiO<sub>2</sub> ara-tabakasının oluşması, film performansını negatif olarak etkileyebilmektedir [8]. Bu SiO<sub>2</sub> ara-tabakasının oluşumunun film büyütme şartlarından etkilendiği ve bu ara-tabakanın belirlenmesinin önemi literatürde rapor edilmiştir [9,10]. Arayüzeyde oluşan SiO<sub>2</sub> filmi, çok ince olabileceğinden, hassas olarak belirlenmesi zordur ve belirlenebilmesi için gelişmiş tekniklere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu teknikler arasında yüksek çözünürlüğü nedeniyle geçirgenlikli elektron mikroskobu (TEM) tekniği ve nanometre skalada elementel, izotopik veya

\*İlgili yazar: nihanakin@gazi.edu.tr

moleküler bileşimi ppm mertebesinde belirleme imkanı veren SIMS tekniği öne çıkmaktadır. Literatürdeki bir çalışmada düşük basınç CVD tekniği ile Si altaş üzerine büyütülen SnO<sub>2</sub> filmi ile Si altaş arasında ince bir SiO<sub>2</sub> ara-katmanının varlığı TEM ile belirlenmiştir [10]. SiO<sub>2</sub> ara-katmanının SnO<sub>2</sub>/Si yapısında geliştirilen güneş hücresinin fotovoltaik dönüşüm verimliliğini olumlu etkilediği gözlenmiştir [11]. Literatür incelendiğinde bu konudaki çalışmaların son derece az olduğu görülmektedir. Yapılan bu çalışmada, (100) yönelimli n-Si altaş üzerine SnO<sub>2</sub> hedefi kullanılarak RF magnetron püskürtme tekniği ile büyütülen SnO<sub>2</sub> filmi için bu ince SiO<sub>2</sub> ara-katmanının varlığı, literatür bilgisi dahilinde, bir ilk olarak SIMS tekniği ile yapılan derinlik profili analizi ile belirlendi. Bu çalışmada aynı zamanda, korning cam üzerine büyütülen SnO<sub>2</sub> filminin atomik dağılımı ve SnO<sub>2</sub>/cam arayüzündeki atomik dağılımın keskinliği de irdelendi. Oda sıcaklığında büyütülen SnO<sub>2</sub> filmlerinin, atomik dağılım homojenliğinin belirlenmesi ve özellikle Si altaş üzerine büyütülmelerinde arayüzde oluşan SiO<sub>2</sub> ara-katmanının varlığının belirlenmesi sayesinde bu çalışma ile, SnO<sub>2</sub> filmlerin yüksek sıcaklıkta büyütülmeleri ve/veya büyütme sonrası ısıl işlemlerinde ortaya çıkma ihtimali olan arayüzey durumlarına ışık tutması beklenmektedir.

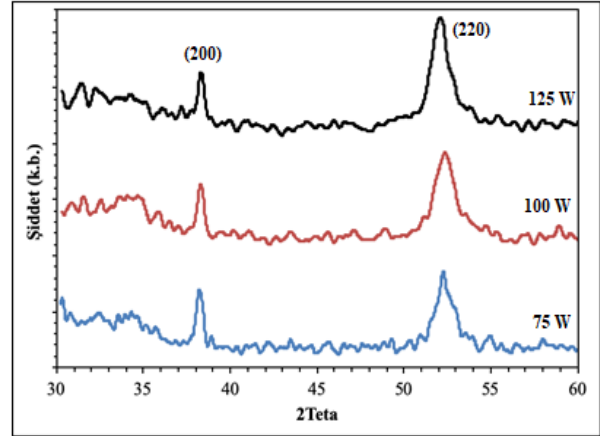
## 2. Materyal ve Metot

SnO<sub>2</sub> ince filmleri oda sıcaklığında korning cam ve (100) yönelimli n-Si altaşlar üzerine RF (radyo frekansı) magnetron püskürtme tekniği (Bestec marka) ile 75 W, 100 W ve 125 W gücünde ve işlem gazı olarak Ar gazı atmosferinde 3.2 mTorr işlem basıncında büyütüldü. Kaplama öncesi, korning cam altaşlar ilk olarak yumuşak sabun çözeltisinde temizlendi, daha sonra deiyonize su içinde iyice yıkandı. Son olarak ise 15 dakika boyunca aseton içerisinde ultrasonik banyoda bekletildi. Sonrasında Azot gazı ile kurutulmuş korning cam altaşlar püskürtme sistemine yüklendi. n-Si altaşlar ise öncelikle kimyasal yöntemle yüzeylerindeki oksit tabaka temizlendikten sonra püskürtme sisteminin magazin odasına yüklendi. Püskürtme sistemi içerisinde ve yüksek vakum altında (10<sup>-6</sup> mTorr) Si altaş kaplama odasına yüklenmeden önce, RF ters püskürtme ile, muhtemel oksit oluşumunun uzaklaştırılması amacıyla, aşındırılarak yüzeyinin tamamen oksitten temizlenmesi sağlandı. Kaplama odasının başlangıç basıncı 10<sup>-8</sup> mTorr sağlanacak şekilde sistem pompalandı. Altaşlar üzerine filmler, % 99.99 saflıkta 4 inch çapında SnO<sub>2</sub> hedef kullanılarak büyütüldü. Büyütme süresince altaş-hedef arası mesafe sabit 30 mm olarak ayarlandı. Filmlerin kalınlığı 200 nm olarak in-situ bir kalınlık ölçer kullanılarak ölçüldü. n-Si üzerine büyütülen SnO<sub>2</sub> filmlerinin kristalizasyonu APD 2000 Pro XRD cihazı kullanılarak CuK $\alpha$ 1 ( $\lambda=1.54178$  Å) ışını ile  $\omega$ -2 $\theta$  tarama modunda belirlendi. Filmlerin yüzey morfolojileri Nanomanyetik marka AFM cihazı ile

gözlemlendi. Büyütülen filmlerin atomik homojenliğini belirlemek için, derinlik profilleri 10<sup>-10</sup> Torr'luk taban basıncında O<sup>-</sup> ve Cs<sup>+</sup> iyon tabancaları ile Hiden SIMS Workstation kullanılarak ölçüldü. O<sup>-</sup> ve Cs<sup>+</sup> iyon tabancalarının püskürtme parametreleri sırasıyla, 3500 eV enerji, 400 nA demet akımı ve 5 keV enerji, 40 nA demet akımı olarak ayarlandı. İkincil iyonlar ise kütle spektrometresi yardımı ile 100-1000  $\mu$ m<sup>2</sup> merkezi krater alanından toplandı.

## 3. Bulgular

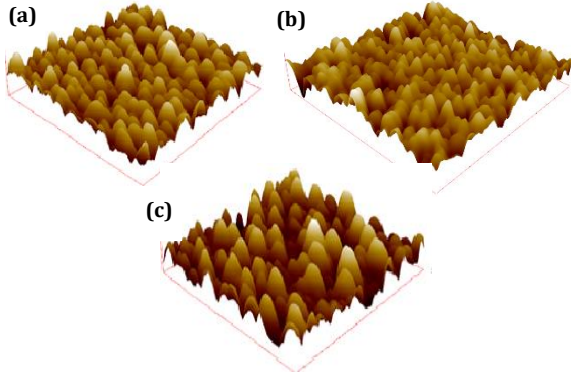
Bu çalışmada, 200 nm kalınlıklı SnO<sub>2</sub> ince filmleri RF magnetron püskürtme ile n-tipi Si ve korning cam altaşlar üzerinde biriktirildi. n-Si üzerine büyütülen filmlerin  $\omega$ -2 $\theta$  XRD desenleri Şekil 1'de verildi. 75 W, 100 W ve 125 W RF gücü ile büyütülen filmlerin (200) ve (220) düzlemlerine ait kırınım pikleri, sırasıyla, 38° ve 52.5° civarında gözlemlendi. Piklerin bu pozisyonları, büyütülen filmlerin tetragonal yapıda polikristal SnO<sub>2</sub> filmi (JCPDS Card No. 41-1445) olduklarını göstermektedir. (200) kırınım pikinin maksimum yarı genişliği (FWHM), 75 W, 100 W ve 125 W'da büyütülen filmler için, sırasıyla  $\beta=0.38^\circ$ ,  $0.36^\circ$  ve  $0.32^\circ$ ; Scherrer denklemine ( $D=0.89\lambda/\beta\cos(\theta)$ ) göre [12] parçacık büyüklükleri 38.17 nm, 40.29 ve 45.33 nm olarak hesaplandı.



Şekil 1. 75 W, 100 W ve 125 W RF gücünde büyütülen SnO<sub>2</sub> filmlerinin XRD deseni

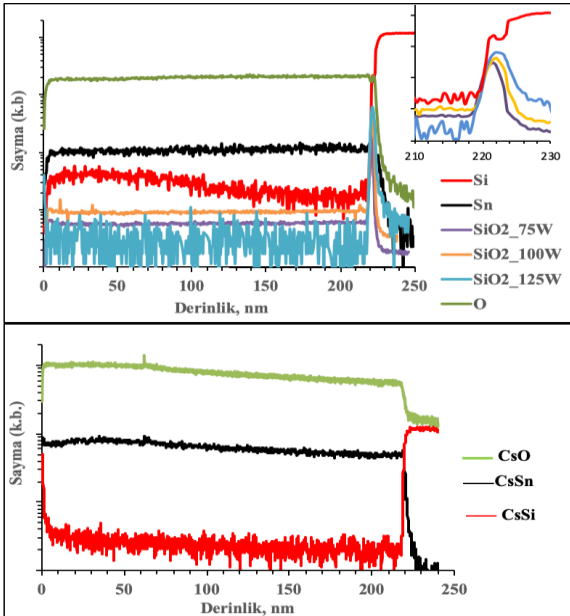
Büyütülen filmlerin 3x3  $\mu$ m<sup>2</sup>'lik alanda AFM ile alınan 3 boyutlu yüzey görüntüleri Şekil 2'de verildi. Şekilden görüldüğü gibi, üretilen filmlerin, literatürden bilinen metal-oksit yüzey morfolojisine uygun olduğu, dolayısıyla, SnO<sub>2</sub> filmlerinin her iki RF kaplama gücünde düzgün film morfolojisinde büyütüldüğü anlaşıldı. Elde edilen bu morfolojilerden, 75 W'da büyütülen filmin yüzeyinin daha homojen olduğu değerlendirildi. Elde edilen yüzey görüntülerinden ortalama yüzey pürüzlülük değeri (RMS), 75 W'da büyütülen SnO<sub>2</sub> filmi için 14.33 nm iken 100 W ve 125 W'da büyütülen filmler için bu değer 16.04 ve 19.26 nm'ye yükseldiği belirlendi. Yüksek kaplama gücünde oluşan RMS değerindeki bu artışın, XRD sonuçlarında da belirlendiği gibi, parçacık büyüklüğü ile ilişkili olduğu değerlendirildi.





**Şekil 2.** (a) 75 W (b) 100 W ve (c) 125 W RF gücünde büyütülen SnO<sub>2</sub> filmlerinin AFM yüzey morfolojileri

Filmlerin derinlik profili, atomik homojenliği ve arayüzey özellikleri SIMS ile analiz edildi. Yapıdaki ana elemanların (Sn, O ve Si), oluşan ikincil iyonları kütle spektrometresi ile tespit edildi. Sn'in atomik dağılımı Oksijen (O<sub>2</sub>), Si ve O'nin atomik dağılımları ise Sezyum (Cs) iyon tabancaları kullanılarak belirlendi. Ayrıca, korning cam üzerindeki filmler için CsO, CsSn ve CsSi kümelerinin ve Si altaş üzerindeki filmler için SiO<sub>2</sub> molekülünün yine Cs iyon tabancası ile bombardımanı sonrası kütle sayımı da başarılı. Si ve cam altaşlar üzerindeki SnO<sub>2</sub> filmlerinin derinlik profilleri, sırasıyla, Şekil 3 (a) ve (b)'de verildi. Nanometre skalada aşındırılarak oluşturulan SIMS kraterinin derinliği iğne uçlu (stylus) profilometre (Dekdak-150) ile ölçüldü. Bu ölçüm sonucunda, başlangıçta 200 nm hedefli olarak büyütülen filmlerin kalınlıklarının 218 nm civarında olduğu görüldü.



**Şekil 3.** (a) Si ve (b) cam altaşlar üzerindeki SnO<sub>2</sub> filmlerinin derinlik profilleri

SIMS spektrumu değerlendirildiğinde yapıyı oluşturan Sn ve O atomlarının altaş yüzeyine kadar homojen olarak yerleştikleri her iki profilde de (Si ve cam altaş üzerinde) görülmektedir. Bu ise filmlerin

derinlik boyunca homojen büyüdüğünün bir göstergesidir. Ayrıca, SnO<sub>2</sub>/Si-altaş arayüzeyinde Sn ve O atomları keskin bir şekilde sıfır düzeylerine inmesi büyütülen SnO<sub>2</sub> filmlerinin altaş arayüzeylerinin düzgün olduğu kanaatini oluşturmaktadır.

Bu çalışmada, belirlenmesi oldukça zor olan arayüzeyde oluşan çok ince SiO<sub>2</sub> filminin SIMS ile tespit edilmesi önemli görülmektedir. Bu gözlem, n-tipi Si altaşın yüzeyinde SiO<sub>2</sub> tabakasının oluştuğunu anlatmaktadır. SnO<sub>2</sub> filminin aynı ortamda korning cam üzerine büyütüldüğü yapı için SIMS spektrumunda SiO<sub>2</sub> katmanı görülmemektedir. Bu durum cam yüzeyi ile oksidin reaksiyon etkileşmesi olmadan büyüdüğünü göstermektedir. Bununla birlikte, SnO<sub>2</sub>'nin Si üzerine magnetron püskürtme ile büyütülmesinde, püskürtme kinetiğinin etkili olduğu ve Si yüzeyinde bulunan muhtemel boş bağlar ile O<sub>2</sub>'nin bağ yaptığı şeklinde değerlendirilebilir. 75 W, 100 W ve 125 W'da büyütülen numunelerdeki SiO<sub>2</sub> kalınlıkları atomik dağılım profilinden, sırasıyla, 3.34 nm, 3.98 ve 4.86 nm olarak belirlendi. 75 W'da oluşan SiO<sub>2</sub>'nin nispeten daha ince olması, artan RF püskürtme gücü bu kalınlığın artması, püskürtme kinetiğinin SiO<sub>2</sub> oluşumunu etkilediği düşüncesini desteklemektedir. Sonuç olarak, SnO<sub>2</sub> ince filmlere dayalı geliştirilen güneş hücreleri [8] ve NO<sub>2</sub> gaz algılama sensörleri [9] için SiO<sub>2</sub> varlığı aygıtların performanslarını olumlu etkilediği bilinmektedir ve bu nedenle, bu koşullarda üretilen SnO<sub>2</sub> filmlerin bahsedilen aygıtlarda kullanılabilirliği öngörülmektedir.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

SnO<sub>2</sub> filmlerin RF magnetron püskürtme tekniği ile n-Si ve korning cam altaş üzerine tetragonal yapıda büyütülmesi başarılı. SIMS tekniği ile SnO<sub>2</sub> filminin derinliği boyunca Sn ve O atomik dağılımının homojen olduğu belirlendi. SnO<sub>2</sub>/Si arayüzeyinde, çok ince bir SiO<sub>2</sub> tabakasının oluştuğu, arayüzeydeki atomik dağılımın SIMS tekniğinin yüksek hassasiyeti ile belirlendi. Oluşan SiO<sub>2</sub> tabakasının kalınlığının, magnetron püskürtme tekniğinin kinetiklerine bağlı olduğu ve RF kaplama gücü ile azaldığı belirlendi. Oluşan ince SiO<sub>2</sub> filminin, elektro-optik aygıt fonksiyonuna bağlı olarak, Si yüzeyinde pasivasyon rolü üstlenebileceği açısından olumlu olabileceği, ancak, şeffaf elektrot kullanımında seri direnci artırabileceği değerlendirilmektedir.

#### Teşekkür

Bu çalışma 2016K121220 nolu proje ile Cumhurbaşkanlığı SBDB tarafından desteklenmektedir.

#### Kaynakça

- [1] Liu, K., Sakurai, M., Aono, M. and Shen, D. 2015. Adv. Func. Mater., 25-21(2015), 3157-3163.

- [2] Lee, J., Kim, N.H., Park, Y.S., 2016. Organic Solar Cells. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 16-5(2016), 4973-7.
- [3] Alshammari, F.H., Hota, M.K., Wang, Z., Husam, H.A. and Alsharee, N. 2017. *Adv. Electron. Mater.*, 9-3(2017), 1700155.
- [4] Banyamin, Z.Y., Kelly, P.J., West, G., and Boardman J. 2014. *Coatings*, 4(2014), 732-746.
- [5] Li, C., Lv, M., Zuo, J. and Huang X. 2015. *Sensors*, 15(2015), 3789-3800.
- [6] Tığ, G.A., Zeybek, D.K. and Pekyardımcı, Ş. 2016. *Chemical Papers*, 70(2016), 695-705.
- [7] Min, X., Sun, B., Chen, S., Fang, M., Wu, X., Liu, Y., Abdelkader, A., Huang, Z., Liu, T., Xi, K., Kumar, R.V. 2019. *Energy Storage Materials*, 16(2019), 597-606.
- [8] Jeong, J. 2018. *Scanning*, 2018(2018) 4592913.
- [9] Karthigeyan, A., Gupta, R.P., Burgmair, S.K., Sharma, M., Eisele, I. 2002. *Sensors and Actuators B*, 87(2002), 321-330.
- [10] Jeong, J., Na, D.S., Lee, B.J., Song, H.J. and Kim, H.G. 2012. *Current Applied Physics* 12-1(2012). 303-306.
- [11] Singh, K. and Tamakloe, R. Y. 1996. *Solar Energy*, 56-4(1996), 343-348.
- [12] Al-Ghamdi, A.A., Al-Hartomy, O.A., El Okr, M., Nawar, A.M., El-Gazzar, S., El-Tantawy, F., Yakuphanoglu, F. 2014. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 131(2014). 512-517.

## Bazı Heterosiklik Bileşiklerin İyonlaşma/Protonasyon, Lipofilisite ve Çözünürlük Sabitlerinin Belirlenmesi

Kader POTURCU\*<sup>1</sup>, Ebru ÇUBUK DEMİRALAY<sup>2</sup>

Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış / Received: 14.04.2019, Kabul / Accepted: 19.08.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

İmidazol grubu ilaçlar,  
Benzimidazol grubu ilaçlar,  
RPLC,  
İyonlaşma/Protonasyon sabitleri,  
Lipofilisite,  
Abraham çözünen tanımlayıcıları

**Özet:** B12 vitamini yapısında bulunan benzimidazol halkası ve histidin yapısında bulunan imidazol halkası; tıpta, eczacılıkta, ilaç kimyasında önemli biyolojik ve klinik uygulamalara sahip heterosiklik yapılardır. Bu yapıların anthelmintik, antifungal, antiviral ve anti-HIV gibi birçok farklı biyolojik aktiviteye sahip olması ve son zamanlarda antikanser ajan olarak kullanılması dikkatleri bu yapılar üzerine çekmektedir. Bu çalışmada benzimidazol/imidazol halkası içeren altı ilaç molekülünün ters faz sıvı kromatografik yöntemle %40 (v/v) ACN:H<sub>2</sub>O içeren mobil faz ortamında iyonlaşma/protonasyon sabitleri belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda Gemini NX C18 (250 x 3.0 mm I.D., 5 µm) kolon kullanılmıştır ve kromatografik analizler 1 mL/dakika akış hızında, 30°C'de gerçekleştirilmiştir. Abraham çözünen tanımlayıcıları ve ters faz sıvı kromatografik yöntemle elde edilen bu alıkonma verileri kullanılarak bu altı ilaç molekülünün lipofilisite ve çözünürlük değerleri hesaplanmıştır.

## Evaluation of Ionization/Protonation, Lipophilicity and Solubility Constants for Some Heterocyclic Compounds

### Keywords

Imidazole group drugs,  
Benzimidazole group drugs,  
RPLC,  
Ionization/Protonation constants,  
Lipophilicity,  
Abraham solute descriptors

**Abstract:** The benzimidazole ring in the structure of B12 vitamin and the imidazole ring in the structure of histidine are heterocyclic structures with important biological and clinical applications in medicine, pharmacy and pharmaceutical chemistry. These structures have many different biological activities such as anthelmintic, antifungal, antiviral and anti-HIV and have recently been used as an anticancer agent, draws attention to these structures. In this study, the ionization/protonation constants of six active pharmaceutical ingredient (API) which have containing benzimidazole/imidazole moiety were determined in mobile phase media containing 40% (v/v) ACN:H<sub>2</sub>O by reversed phase liquid chromatographic method. Gemini NX C18 (250 x 3,0 mm I.D., 5 µm) column was used in experimental studies and chromatographic analyzes were performed at a flow rate of 1 mL/min and at 30°C. The lipophilicity and solubility values of these six API were calculated using the Abraham solute descriptor values and the retention data obtained by the reversed phase liquid chromatographic method.

### 1. Giriş

Heterosiklik yapı içeren bileşikler, ilaç endüstrisinde yeni biyoaktif moleküllerin araştırılmasında oldukça önemli ve ilgi çekicidir [1]. Özellikle azot atomu içeren heterosiklikler biyolojik aktivitelerde belirgin farklılıklar gösterirler [2]. Bu sebeple imidazol ve benzimidazol halkalarını içeren bileşikler farmasötik ve biyolojik tedavi edici moleküllerin

geliştirilmesinde ayrıcalıklı olarak kullanılmaktadır [3,4]. Bu yapıları içeren ilaçların etki spektrumlarının geniş olması, oral biyoyararlanımlarının iyi olması ve toksisitelerinin düşük olması nedeniyle insan ve hayvanların tedavisinde kullanımı hala büyük bir yer tutmaktadır. Son zamanlarda bu moleküllerin antikanser ajanı olarak kullanımı oldukça yaygındır [5,6]. Bu nedenle imidazol ve benzimidazol halkası içeren bileşiklerin herhangi bir metotla kalitatif ve

kantitatif tayinlerinin yapılabilmesi oldukça önemlidir [7,8].

İlaç moleküllerinin en önemli fizikokimyasal parametrelerinden biri olan iyonlaşma/protonasyon sabiti ( $pK_a$ ), protonlanmış ve nötral türün oranı olarak tanımlanan denge sabitidir [9] ve bu sabitin bilinmesi birçok uygulama ve araştırma alanında hayati öneme sahiptir [10,11].  $pK_a$  değeri  $\geq 7,4$  olan bir ilaç molekülü ele alındığında, fizyolojik pH'ta bu molekül net bir yüke sahiptir ve kan beyin bariyeri gibi lipofilik yapıdaki membranlardan çok yavaş şekilde geçer. Bu bağlamda incelenen ilaç molekülünün  $pK_a$  değerinin bilinmesi ile lipofilite ( $\log P_{o/w}$ ) çözünürlük ( $\log S_w$ ) gibi fizikokimyasal özellikler; biyolojik membranlar arasından ilaç molekülünün difüzyonu, molekülün kan-beyin bariyerinden geçişi ve hedef proteinlere bağlanması hakkında bilgi edinilir [12].

Uygulama yoluna ve etki alanlarına bağlı olarak ilaç molekülleri, hedef bölgelerine ulaşmak için bağırsak, deri ve kan-beyin bariyeri gibi çeşitli biyolojik membranları geçmek zorundadır. Bu biyolojik membranlardan ilaç moleküllerinin dağılması lipofilite ile ifade edilir. Lipofilite için literatürde en yaygın kullanılan indeks  $\log P_{o/w}$  veya  $\log D'$ 'dir [13,14].

İlaç/ilaç adayı moleküllerin önemli bir diğer fizikokimyasal özelliği olan çözünürlük ( $\log S_w$ ), verilen çözücü/çözelti karışımında çözünebilir maksimum ilaç miktarı olarak tanımlanır. İlaç keşif çalışmalarının erken aşamalarından, ilaç formülasyonunun son aşamasına kadar çözünürlüğün bilinmesine ihtiyaç duyulmaktadır. İlaç moleküllerinin organik çözücülerde çözünürlüğünün bilinmesi geliştirilen sentez/ekstraksiyon ortamında gerekliken; sudaki çözünürlüğünün bilinmesi farmakolojik/toksikolojik aktivitelerini test etmek için çözelti hazırlamada gereklidir. Bunun yanında biyofarmasötik sınıflandırmada, oral veya parenteral çözelti olarak ilacın hazırlanmasına karar vermede yani ilaç geliştirmenin son basamağında da ilacın çözünürlük özelliğinden yararlanılmaktadır [15].

Son yıllarda Abraham tarafından önerilen Lineer Solvasyon Enerji İlişkisi (LSER) eşitliği (Eşitlik 1) alıkonma sürecinin tanımlanmasında ve farklı durgun fazların karakterizasyonunda iyi sonuçlar verdiği için yaygın şekilde kullanılmaktadır [16].

$$SP = c + eE + sS + aA + bB + vV \quad (1)$$

Bu eşitlikte çözünen özellikleri veya tanımlayıcıları olan E, aşırı molar kırılma ( $(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})/10$ ); S, dipolarite/polarlanabilirlik; A ve B, tüm H bağı asitliği ve bazlığı; V, McGowan'ın karakteristik hacmi,  $(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})/100$  olarak ifade edilmektedir.

Eşitlikteki regresyon katsayıları, durgun ve mobil faz arasındaki çeşitli moleküler etkileşimler arasındaki

farkları doğru şekilde yansıtır. Pozitif katsayılar sorumlu moleküler etkileşimlerin durgun fazda güçlü olduğunu ve alıkonmayı artırdığını gösterir. Negatif katsayılar sorumlu moleküler etkileşimlerin mobil fazda daha güçlü olduğunu gösterir ve bu alıkonmayı azaltır [16].

Parazitik helmantik enfeksiyonlar dünya çapında hastalık ve ölümlerin en önemli nedenleri arasındadır. Bu enfeksiyonların tedavisi için Dünya Sağlık Örgütü'nün zaruri ilaçlar listesinin anthelmintik ilaçlar sınıfında albendazol ve mebendazol bulunmaktadır. Albendazol (ABZ), metil N-(6-propilsülfanil-1H-benzimidazol-2-il) karbamat, tıpta ve veterinerlik uygulamalarında kullanılan, etkili, geniş spektrumlu aktiviteye sahip anthelmintik ajandır [17]. Albendazol, anthelmintik özelliğinin yanında anti-kanser ilacı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Topraktan bulaşan helmint enfeksiyonlarına müdahalede kullanılan diğer bir benzimidazol karbamat türevi ilaç mebendazoldür. Mebendazol (MBZ) (metil N-(6-benzoil-1H-benzimidazol-2-il) karbamat, biyofarmasötik sınıflandırma sisteminde sınıf II'ye ait benzimidazol grubu anthelmintiktir. Mebendazolün son zamanlarda anti-kanser ilacı olarak kullanılmasına dair çalışmalar da rapor edilmiştir [18]. Astemizol, (ASZ) (1-[(4-florofenil) metil]-N-{1-[2-(4-metoksifenil) etil] piperidin-4-il}-1H-1,3-benzodiazol-2-amin), antihistaminik ilaç olarak geliştirilmesine rağmen transmembran protein olan *Eter a go-go 1* (*Eag1*) kanallarını [19] bloke ettiği, hastalarda kalp ritim bozukluğu ve kardiyak aritmiden kaynaklı ani ölümlere neden olduğu gerekçesiyle 1999'da piyasadan kaldırılmıştır [20]. Daha sonra *Ether à-go-go* (*Eag*), kanallarının çeşitli kanser hücrelerinde yüksek derecede ifade edildiği ve bu kanalların birinin bloke edilmesiyle kanserin çoğalmasının önlendiğinin araştırmacılar tarafından ortaya çıkartılması ile astemizol anti-kanser ilacı olarak günümüzde tekrar kullanılmaktadır [21]. Tiyabendazol (TBZ) (4-(1H-benzimidazol-2-il)-1,3-tiyazol) anthelmintik ajan olarak sentezlenen, evcil hayvanlarda gastrointestinal nematodlara karşı iyi etkinlik gösterdiği ortaya çıkınca da veterinerlikte uygulanmaya başlanan benzimidazol türevi diğer ilaçtır [22]. Bitkilerde bazı fungal hastalıklara karşı etkili olduğundan antifungal ajan olarakta kullanılmaktadır. İmidazol grubu ilaçlardan olan klotrimazol (KLZ), geniş spektrumlu antimikrobiyal aktiviteye sahip, toksik olmayan sentetik imidazoldür [23]. Klotrimazol, patojenik dermatofitlere, mayalara, Candida, Trichophyton, Microsporum, Epidermophyton ve Malassezia'nın çeşitli türlerine karşı etki gösteren geniş spektrumlu antimikotik ajandır. Hem dermal enfeksiyonlara müdahalede hem de vulvovajinal kandidiyaza karşı etki gösterir. Diğer bir imidazol fonksiyonel grubu içeren bileşik metronidazol (MTZ); bakteri, protozoa ve parazitlerin neden olduğu enfeksiyonlara müdahalede kullanılan nitroimidazol sınıfı antibiyotiktir. Bakterilerin neden

olduğu mide ülserlerinin tedavisinde de bu ilacın uygulamaları mevcuttur [24].

Benzimidazol halkası ve histidin yapılarında bulunan imidazol halkası; ilaç sanayinde ciddi önem arz etmektedir. Bu yapıların anthelmintik, antifungal, antiviral ve anti-HIV gibi birçok farklı biyolojik aktiviteye sahip olması ve son zamanlarda antikanser ajan olarak kullanılması dikkatleri bu yapılar üzerine çekmektedir. Bu bağlamda ilgili makalede gerçekleştirilen bileşiklerin absorpsiyon, dağılım, metabolizma, eliminasyon (ADME) özelliklerinin belirlenmesine katkı sağlayacak fizikokimyasal bir parametre olan  $pK_a$  değerinin tayininin yapılması en önemli özgülüktür. Ayrıca yine bu bileşiklerin  $\log P_{o/w}$  ve  $\log S_w$  değerleri de Abraham çözünen tanımlayıcıları [25] kullanılarak hesaplanmıştır. Literatürde az ve çok farklı sayısal veriler bulunduğundan bu fizikokimyasal parametrelerin tayini, analitik metod geliştirme çalışmalarında yol gösterici olacaktır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Deneyisel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. o-fosforik asit ( $o\text{-H}_3\text{PO}_4$ ), amonyum klorür ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), amonyak ( $\text{NH}_3$ ), sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ ), asetonitril (ACN), potasyum hidrojen ftalat (KHP), Merck (Darmstadt, Germany) firmasından; urasil, albendazol, astemizol, mebendazol, tiyabendazol, klotrimazol ve metronidazol Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) firmasından temin edilmiştir.

### 2.2. Kromatografik koşullar

Bu çalışmada seçilen ABZ, MBZ, ASZ, TBZ, KLZ ve MTZ'nin kromatografik davranışı RPLC yöntemiyle, %40 ACN içeren ACN:H<sub>2</sub>O (v/v) mobil faz ortamında gerçekleştirilmiştir. pH 2,5-8,0 aralığında mobil faz ortamına 25 mM  $o\text{-H}_3\text{PO}_4$  ilave edilerek istenilen pH değeri 1 M NaOH ile ayarlanmıştır. Aynı şekilde pH 8,5-11,8 aralığındaki mobil faz ortamına ise 25 mM olacak şekilde katı  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ilave edilerek, istenilen pH değeri derişik  $\text{NH}_3$  ilavesiyle ayarlanmıştır.

Çalışma, 1 mL/dakika akış hızı ile 30°C kolon sıcaklığında yürütülmüştür. Bileşiklerin dalga boyları ABZ için 210 nm, ASZ için 205 nm, MBZ için 240 nm, TBZ için 205 nm, KLZ için 195 nm ve MTZ için 277 nm olarak belirlenmiştir.

### 2.3. Kullanılan cihazlar

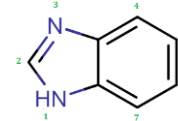
Bileşiklerin seçilen koşulda alıkonma davranışı ve  $pK_a$  değerlerinin belirlenmesinde, Shimadzu LC-VP marka (Shimadzu Technologies, Kyoto, Japan) Yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) cihazı kullanılmıştır. HPLC sisteminde, pompa (LC-20AD), kolon fırını (CTO-10AS), gaz giderme ünitesi (DGU-

20A<sub>3</sub>) ve UV-vis dedektör (SPD-20A) bulunmaktadır. Çalışılan bileşiklerin izokratik elüsyonu Gemini NX C18 (250 × 3,0 mm I.D., 5 µm, Phenomenex, Torrance, CA) kolonda gerçekleştirilmiştir.

Mobil faz pH ölçümleri pH/iyon metre (Mettler Toledo MA 235, Schwerzenbach, Switzerland) ve Mettler Toledo Ag/AgCl kombine cam elektrot (In Lab 412) ile gerçekleştirilmiştir. Mobil faz pH'ı IUPAC kurallarına uygun şekilde, referans primer standart madde olarak kullanılan KHP'nin 0,05 molkg<sup>-1</sup> olacak şekilde, uygun miktarda ACN'de çözülmesiyle ayarlanmıştır [26].

## 3. Bulgular

Benzimidazol halka sistemi, 4,5 konumunda benzen halkasıyla birleşmiş imidazol halkası üzerinde iki tane azot atomu içeren, potansiyel farmakolojik özelliklere sahip, önemli bir heterosiklik yapıdır. Benzimidazol halka sistemindeki bu iki N atomu iki farklı yapıdadır. Üzerinde hidrojen atomu taşıyan 1 no'lu azot atomu "imino azotu" veya "pirol azotu", tersiyer yapıdaki 3 no'lu azot atomu ise "tersiyer azot" olarak adlandırılmaktadır (Şekil 1). İmino azotunun taşıdığı hidrojen atomuna da, "imino hidrojeni" denir [27].



Şekil 1. Benzimidazolün kimyasal yapısı [28]

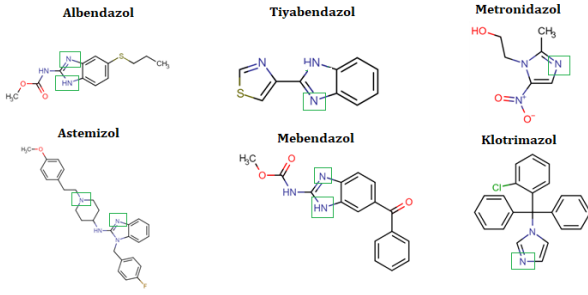
İmino hidrojeni taşıyan benzimidazoller zayıf bazik özelliğinin yanı sıra, zayıf asit özelliğe de sahip amfoter karakterde bileşiklerdir. Bazik karakterin asidik karakterden daha fazla olduğu benzimidazoller; bazik özelliği, tersiyer azot atomu sağlar. Asidik özelliği ise yapısındaki imino azotu üzerindeki hidrojeni vererek göstermektedirler. Benzimidazoller, elektron çekici gruplar ile süstitüe edilirse asidik karakterleri artmaktadır [27, 29].

Bu bağlamda ilaç moleküllerinin  $pK_a$  değerlerini bilmek, verilen pH'ta çözelti içinde bileşiğin nötral veya iyonlaşmış formda olduğunu tanımlamaya yardımcı olur ve bu, ilaç çalışmalarında ve kataliz reaksiyonlarında yapı-aktivite ilişkilerinde oldukça önemlidir [30].

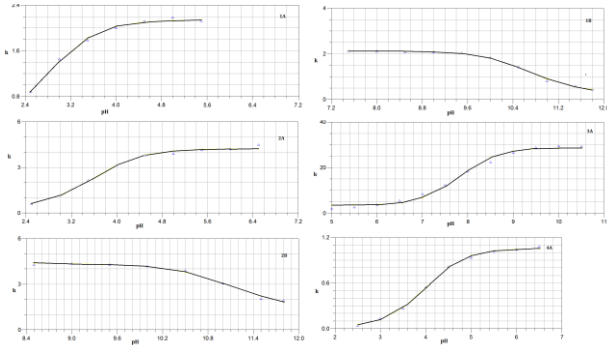
Bu çalışmada seçilen altı tane bileşiğin kimyasal yapısı ve belirlenen iyonlaşma/protonasyon sabitinin hangi N atomuna ait olduğu, Şekil 2'de gösterilmiştir [28].

Bu çalışmada bileşiklerin  $pK_a$  tayini %40 ACN içeren ACN:H<sub>2</sub>O (v/v) ortamında ters faz sıvı kromatografik yöntemle gerçekleştirilmiştir. Her bir bileşiğe ait alıkonma faktörü (k) değerleri kullanılarak, pH-k grafikleri non-lineer regresyon (NLREG) programıyla [31] elde edilmiştir (Şekil 3, Şekil 4). NLREG programı

ile  $pK_a$  değerleri, nötral ve protonlanmış formun alıkonma faktörü değerleri, Tablo 1’de verilmiştir.



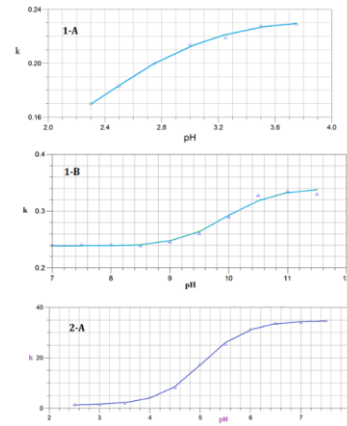
**Şekil 2.** Çalışılan bileşiklerin kimyasal yapıları ve iyonlaşma/protonasyon sabitlerinin belirlendiği N atomları [28].



**Şekil 3.** Benzimidazol grubunu içeren bileşikler için elde edilen NLREG grafikleri **1A)** MBZ pH 2,5-6,5; **1B)** MBZ pH 7,5-11,8; **2A)** ABZ pH 2,5-6,5; **2B)** ABZ pH 8,5-11,8; **3A)** ASZ pH 5,0-10,5; **4A)** TBZ pH 2,5-6,5

Çalışılan bileşiklerin bir kısmı suda çözünür özelliktedir bir kısmı da çözünmemektedir. Suda çözünür bileşikler HPLC kolonundan elue edilememiştir. Bu yüzden çalışma koşulu olarak ACN:H<sub>2</sub>O ikili karışımı tercih edilmiştir. Literatürde bu koşula ait HPLC yöntemiyle elde edilmiş herhangi bir  $pK_a$  verisi bulunmamaktadır. ABZ için spektrofotometrik yöntemle Takács-Novák, vd.

tarafından  $pK_{a1}$ :3,594;  $pK_{a2}$ :11,125 olarak hesaplanmıştır [32]. MBZ için kapiler elektroforez yöntemiyle su ortamında Shalaeva vd. tarafından  $pK_a$  değerleri tayin edilmiştir. Bu değerler  $pK_{a1}$ :3,20;  $pK_{a2}$ :9,64 olarak verilmiştir [33]. Tsinman vd. tarafından ASZ'nin spektrofotometrik yöntemle  $pK_a$  değeri 8,31 olarak tayin edilmiştir [34]. TBZ için yine spektrofotometrik yöntemle Koner vd., tarafından  $pK_a$  değeri 4,60 olarak verilmiştir [35]. MTZ için literatürler incelendiğinde sadece  $pK_{a1}$  değerine ait veri vardır.  $pK_{a2}$  değerine ait hiçbir veri yoktur. Shalaeva vd. tarafından %30, %40, %50, %60 (v/v) metanol:su ortamında elde edilen  $pK_a$  değerlerin ortalaması 2,49 olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmacılar aynı zamanda KLZ için su ortamındaki  $pK_a$  değerini 5,83 olarak hesaplamışlardır [33]. Bu bileşikler için literatür  $pK_a$  verilerinin deneysel  $pK_a$  değerlerine yakın olduğu görülmektedir. Değerler arasındaki farklılıkların sebebi çalışmada kullanılan çözücünün farklılığıdır.



**Şekil 4.** İmidazol grubunu içeren bileşikler için elde edilen NLREG grafikleri **1-A)** MTZ pH 2,30-3,75 **1-B)** MTZ pH 7,00-11,50; **2-A)** KLZ pH 2,50-7,50

**Tablo 1.** NLREG programı ile hesaplanan  $pK_a$  ve  $k$  değerleri

Benzimidazol grubunu içeren bileşikler					
	$k_{H_2X^+}$	$k_{HX}$	$k_{X^-}$	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$
<b>MBZ</b>	0,291 (0,174)	2,146 (0,025)	0,315 (0,041)	2,814 (0,098)	10,664 (0,043)
<b>ABZ</b>	0,362 (0,172)	4,275 (0,075)	1,299 (0,207)	3,594 (0,077)	11,125 (0,097)
<b>ASZ</b>	$k_{HX}$ 1,155 (0,543)	$k_{X^-}$ 28,449 (0,804)		$pK_{a1}$ 7,686 (0,083)	
<b>TBZ</b>	$k_{H_2X^+}$ 0,023 (0,017)	$k_{HX}$ 1,057 (0,011)		$pK_{a1}$ 3,996 (0,036)	
İmidazol grubunu içeren bileşikler					
	$k_{H_2X^+}$	$k_{HX}$	$k_{X^-}$	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$
<b>MTZ</b>	0,108 (0,015)	0,341 (0,005)	0,234 (0,016)	2,321 (0,010)	9,945 (0,093)
<b>KLZ</b>	$k_{HX}$ 1,365 (0,213)	$k_{X^-}$ 34,672 (0,219)		$pK_{a1}$ 5,051 (0,018)	

\*Verilerin standart sapma değerleri parantez içinde verilmiştir.



İlaç uygulamalarında ilacın emilimi hakkında bilgi veren diğer fizikokimyasal parametre olan çözünürlük değerleri Abraham çözünen tanımlayıcıları (Tablo 2) kullanılarak hesaplanmıştır. Bileşiklerin su ortamındaki çözünürlüğü ( $\log S_w$ ) ve ACN ortamındaki çözünürlüğü ( $\log S_{ACN}$ ) Abraham çözünen tanımlayıcıları (Tablo 2) kullanılarak Eşitlik 2 ve 3 [36] ile hesaplanmıştır.

$$\log S_w = 0,395 - 0,955E + 0,320S - 1,155A + 3,255B - 0,785AB - 3,330V \quad (2)$$

$$\log S_{ACN} = 0,413 + 0,077E + 0,326S - 1,566A - 4,391B + 3,364V \quad (3)$$

Molekülün lipofilik ortama afinitesini gösteren, genellikle n-oktanol ve su arasında bileşiğin dağılım katsayısının logaritması ( $\log P_{o/w}$ ) olarak tanımlanan ve temel fizikokimyasal parametrelerden biri olan lipofilite değeri ise Abraham çözünen tanımlayıcıları (Tablo 2) kullanılarak, Eşitlik 4'de [37] hesaplanmıştır.

$$\log P_{o/w} = 0,088 + 0,562E - 1,054S + 0,034A - 3,460B + 3,814V \quad (4)$$

**Tablo 2.** Çalışılan bileşiklerin Abraham çözünen tanımlayıcıları

Bileşik	E	S	A	B	V	Ref.
KLZ	2,70	2,34	0,00	0,80	2,62	[37]
MTZ	1,12	1,75	0,31	0,86	1,19	[37]
ABZ	2,01	1,96	0,71	1,12	1,95	[38]
ASZ	3,10	2,70	0,13	1,64	3,56	[38]
MBZ	2,45	2,76	0,71	1,38	2,13	[38]
TBZ	1,93	1,88	0,41	0,87	1,40	[39]

Eşitlikler ve Abraham çözünen tanımlayıcıları kullanılarak hesaplanan lipofilite ve çözünürlük değerleri Tablo 3'de verilmiştir.

**Tablo 3.** Bileşiklerin Abraham çözünen tanımlayıcıları kullanılarak hesaplanan  $\log P_{o/w}$  ve  $\log S_w$  değerleri

Bileşik	$\log P_{o/w}$	$\log S_w$	$\log S_{ACN}$
ABZ	2,74	-3,55	1,74
ASZ	6,90	-8,24	6,10
MBZ	1,93	-3,61	1,50
TBZ	1,53	-2,48	1,42
KLZ	6,36	-7,56	6,69
MTZ	0,45	-1,13	0,81

Literatürde Abraham çözünen tanımlayıcıları kullanılarak hesaplanmış  $\log P_{o/w}$  verisi bulunmamaktadır. Santaladchayakit ve Srijaranai tarafından ABZ MBZ ve MTZ için EPI suite v 4.1 programı ile sırasıyla  $\log P$  değerleri 2,92, 2,44 ve -0,1 olarak hesaplanmıştır [40]. pH metrik yöntemle Box ve Comer tarafından ASZ için  $\log P$  değeri 5,70 olarak tayin edilmiştir [41]. TBZ için ChemDraw Ultra Software Version 6.0.1 programı ile  $\log P$  1,58 olarak hesaplanmıştır [42]. KLZ için Brogi vd. QikProp programı ile  $\log P$  değerini 5,39 olarak

hesaplamışlardır [43] Genel olarak literatürlerde kullanılan hesaplama programlarının farklılığı ve bir kısım verinin de deneysel çalışma olmasından dolayı  $\log P$  değerleri arasında az da olsa farklılıklar görülmektedir.

$\log S$  değerlerinin değerlendirilmesinde Çözünmez < -10 < Zayıf < -6 < Orta < -4 < Çözünebilir < -2 < Çok < 0 < Oldukça çok çözünür skalası kullanılmaktadır. Bu skala yardımıyla hesaplanan değerler yorumlandığında ASZ ve KLZ'nin su ortamında çözünmediği; ABZ ve MBZ'nin kısmen çözündüğü; MTZ ve TBZ'nin su ortamında iyi çözündüğü sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada hesaplanan verilerin genel olarak literatürdeki değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir [40, 41, 43]. Ayrıca bileşiklerin asetonitril ortamındaki çözünürlüklerine dair hiçbir veri bulunmamaktadır. Bu yüzden elde edilen sonuçlar karşılaştırılamamıştır.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

İlaç analizlerinde anahtar bir fizikokimyasal parametre olarak nitelendirilen  $pK_a$  değeri bu çalışmada benzimidazol ve imidazol halkasını içeren altı bileşik için %40 ACN içeren ACN:H<sub>2</sub>O (v/v) ikili karışımında RPLC yöntemiyle tayin edilmiştir. Elde edilen bu veriler, seçilen çözücü ortamı ve yöntem bakımından yapılmış ilk çalışmadır. Bunun yanı sıra ilaç geliştirme aşamasında en az  $pK_a$  kadar önemli olan  $\log P$  ve  $\log S$  değerleri de Abraham çözünen tanımlayıcıları kullanılarak hesaplanmıştır.

#### Teşekkür

Bu çalışma Süleyman Demirel Üniversitesi Öğretim Üyesi Yetiştirme Programı (ÖYP-05234-Dr-2013) ve Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (5020-ÖYP-D2-17) tarafından desteklenmiştir.

#### Kaynakça

- [1] Gaba, M., Singh, S., Mohan, C. 2014. Benzimidazole: an Emerging Scaffold for Analgesic and Anti-Inflammatory Agents. European Journal of Medicinal Chemistry, 76, 494-505.
- [2] Vitaku, E., Smith, D.T., Njardarson, J.T. 2014. Analysis of the Structural Diversity, Substitution Patterns, and Frequency of Nitrogen Heterocycles among U.S. FDA Approved Pharmaceuticals. Journal of Medicinal Chemistry, 57, 10257-10274.
- [3] Anand, K., Wakod, S. 2017. Development of Drugs Based on Benzimidazole Heterocycle: Recent Advancement and Insights. International Journal of Chemical Studies, 5(2), 350-362.

- [4] Verma, A., Joshi, S., Singh, D. 2013. Imidazole: Having Versatile Biological Activities. *Journal of Chemistry*, 2013, 1-12.
- [5] Ali, I., Lone, M.N., Aboul-Enein, H.Y. 2017. Imidazoles as Potential Anticancer Agents. *Medicinal Chemistry Communications*, 8, 1742-1773.
- [6] El Rashedy, A.A., Aboul-Enein, H.Y. 2013. Benzimidazole Derivatives as Potential Anticancer Agents. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, 13(3), 399-407.
- [7] Wan, H., Holmén, A.G., Wang, Y., Linbeg, W., Englund, M., Någård, M.B., Thompson, R.A. 2003. High-Throughput Screening of pK<sub>a</sub> Values of Pharmaceuticals by Pressure-Assisted Capillary Electrophoresis and Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 17(23), 2639-2648.
- [8] Brown, T.N., Mora-Diez, N. 2006. Computational Determination of Aqueous pK<sub>a</sub> Values of Protonated Benzimidazoles (Part 2). *Journal of Physical Chemistry B*, 110(41), 20546-20554.
- [9] Rupp, M., Körner, R., Tetko, I.V., 2011. Predicting the pK<sub>a</sub> of Small Molecules. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, 14, 307-327.
- [10] Barbosa, J., Bergés, R., Sanz-Nebot, V., 1996. Solvatochromic Parameter Values and pH in Aqueous-Organic Mixtures Used in Liquid Chromatography Prediction of Retention of a Series of Quinolones. *Journal of Chromatography A*, 719(1), 27-36.
- [11] Demiralay, E.C., Alsancak, G., Ozkan, S.A. 2009. Determination of pK<sub>a</sub> Values of Nonsteroidal Antiinflammatory Drug-Oxicams by RP-HPLC and Their Analysis in Pharmaceutical Dosage Forms. *Journal of Separation Science*, 32(17), 2928-2936.
- [12] Sun, N., Avdeef, A. 2011. Biorelevant pK<sub>a</sub> (37°C) Predicted from the 2D Structure of the Molecule and Its pK<sub>a</sub> at 25°C. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 56, 173-182.
- [13] Wiechers, J.W. 1989. The Barrier Function of the Skin in Percutaneous Absorption of Drugs Relation to Percutaneous Absorption of Drugs. *Pharmaceutisch Weekblad Scientific Edition*, 11, 185-198.
- [14] Testa, B., Crivori, P., Reist, M., Carrupt, P-A. 2000. The Influence of Lipophilicity on the Pharmacokinetic Behavior of Drugs: Concepts and Examples. *Perspectives in Drug Discovery and Design*, 19, 179-211.
- [15] Jouyban, A., Fakhree, M.A.A., Shayanfar, A. 2008. Solubility Prediction Methods for Drug/Drug Like Molecules. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1, 220-231.
- [16] Abraham, M.H., Rosés, A. 1994. Hydrogen Bonding. 38. Effect of Solute Structure and Mobile Phase Composition on Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatographic Capacity Factors. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 7, 672-684.
- [17] Cook, G.C. 1990. Use of Benzimidazole Chemotherapy in Human Helminthiasis: Indications and Efficacy. *Parasitology Today*, 6 (4), 133-136.
- [18] Sasaki, J.I., Ramesh, R., Chada, S., Gomyo, Y., Roth, J.A., Mukhopadhyay, T. 2002. The Anthelmintic Drug Mebendazole Induces Mitotic Arrest and Apoptosis by Depolymerizing Tubulin in Non-Small Cell Lung Cancer Cells. *Molecular Cancer Therapeutics*, 1(13), 1201-1209.
- [19] Ludwig, J., Terlau, H., Wunder, F., Bruggemann, Pardo, L.A., Marquardt, A., Stuhmer, W., Pongs, O. 1994. Functional Expression of a Rat Homologue of the Voltage Gated ether *á* go-go Potassium Channel Reveals Differences in Selectivity and Activation Kinetics between the *Drosophila* Channel and Its Mammalian Counterpart. *The EMBO Journal*, 13(19), 4451-4458.
- [20] Izumi-Nakaseko, H., Nakamura, Y., Cao, X., Wada, T., Ando, K., Sugiyama, A. 2016. Possibility as an Anti-Cancer Drug of Astemizole: Evaluation of Arrhythmogenicity by the Chronic Atrioventricular Block Canine Model. *Journal of Pharmacological Sciences*, 131, 150-153.
- [21] Garcia-Quiroz, J., Camacho, J. 2011. Astemizole: an Old Anti-Histamine as a New Promising Anti-Cancer Drug. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, 11(3), 307-314.
- [22] Davidse, L.C., Flach, W. 1978. Interaction of Thiabendazole with Fungal Tubulin. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)- General Subjects*, 543(1), 82-90.
- [23] Abdel-Moety, E.M., Khattab, F.I., Kelani, K.M., AbouAl-Alamein, A.M. 2002. Chromatographic Determination of Clotrimazole, Ketoconazole and Fluconazole in Pharmaceutical Formulations. *II Farmaco* 57, 931-938.
- [24] Kümmerer, K., Al-Ahmad, A., Mersch-Sundermann, V. 2000. Biodegradability of Some Antibiotics, Elimination of the Genotoxicity and Affection of Wastewater Bacteria in a Simple Test. *Chemosphere*, 40, 701-710.
- [25] Abraham, M.H. 1993. Scales of Solute Hydrogen-Bonding: Their Construction and Application to Physicochemical and Biochemical Processes. *Chemical Society Reviews*, 22, 73-83.
- [26] Rondinini, S., Mussini, P.R., Mussini, T. 1987. Reference Value Standards and Primary Standards for pH Measurements in Organic Solvents and Water+Organic Solvent Mixtures of

- Moderate to High Permittivities. *Pure and Applied Chemistry*, 59, 1549-1560.
- [27] Sundberg, R.J., Martin, R.B. 1974. Interactions of Histidine and Other Imidazole Derivatives with Transition Metal Ions in Chemical and Biological Systems. *Chemical Reviews*, 74(4), 471-517.
- [28] Chemicalize, 2019. Kimyasal Hesaplama <https://chemicalize.com/#/calculation> (Erişim Tarihi: 11.01.2019).
- [29] Wright, J.B. 1951. The Chemistry of the Benzimidazoles. *Chemical Reviews*, 48(3), 397-541.
- [30] Seybold, P.G., Shields, G.C. 2015. Computational Estimation of pKa Values. *WIREs Computational Molecular Science*, 5, 290-297.
- [31] Sherrod, P.H. 1993. NLREG version 4.0. <http://www.nlreg.com/> (Erişim tarihi: 21.01.2019).
- [32] Takács-Novák, K., Jozan, M., Szasz, G. 1995. Lipophilicity of Amphoteric Molecules Expressed by the True Partition Coefficient. *International Journal of Pharmaceutics*, 113 (1), 47-55.
- [33] Shalaeva, M., Kenseth, J., Lombardo, F., Bastin, A. 2008. Measurement of Dissociation Constants (pKa Values) of Organic Compounds by Multiplexed Capillary Electrophoresis Using Aqueous and Cosolvent Buffers. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 97(7), 2581-2606.
- [34] Tam, K.Y., Avdeef, A., Tsinman, O., Sun, N. 2010. The Permeation of Amphoteric Drugs through Artificial Membranes – An in Combo Absorption Model Based on Paracellular and Transmembrane Permeability. *Journal of Medicinal Chemistry*, 53(1), 392-401.
- [35] Koner, A.L., Ghosh, I., Saleh, N., Nau, W.M. 2011. Supramolecular Encapsulation of Benzimidazole derived Drugs by Cucurbit[7]uril. *Canadian Journal of Chemistry*, 89, 139-147.
- [36] Stovall, D.M., Givens, C., Keown, S., Hoover, K.R., Rodriguez, E., Acree Jr Jr, W.E., Abraham, M.H. 2005. Solubility of Crystalline Nonelectrolyte Solutes in Organic Solvents: Mathematical Correlation of Ibuprofen Solubilities with the Abraham Solvation Parameter Model. *Physics and Chemistry of Liquids*, 43(3), 261-268.
- [37] Lombardo, F., Shalaeva, M.Y., Tupper, K.A., Gao, F., Abraham, M.H. 2000. ElogPoct: A Tool for Lipophilicity Determination in Drug Discovery. *Journal of Medicinal Chemistry*, 43, 2922-2928.
- [38] Abraham, M.H., Rupert P. Austin, R.P. 2012. The Effect of Ionized Species on Microsomal Binding. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 47, 202-205.
- [39] Abraham, MH, Gola, JMR, Ibrahim A, William, E Acree, Jr., Liu, X. 2014. The Prediction of Blood-Tissue Partitions, Water-Skin Partitions and Skin Permeation for Agrochemicals. *Pest Management Science*. 70(7), 1130-1137.
- [40] Santaladchaiyakit, Y., Srijaranai, S. 2012. A Simplified Ultrasound-Assisted Cloud-Point Extraction Method Coupled with High Performance Liquid Chromatography for Residue Analysis of Benzimidazole Anthelmintics in Water and Milk Samples. *Analytical Methods*, 4, 3864-3873.
- [41] Box, K.J., Comer, J.E.A. 2008. Using Measured pKa, LogP and Solubility to Investigate Supersaturation and Predict BCS Class. *Current Drug Metabolism*, 9, 869-878.
- [42] ChemDraw Ultra Software Version 6.0.1, 2007. CambridgeSoft, 100 Cambridge Park Drive, MA 02140, USA.
- [43] Brogi, S., Brindisi, M., Joshi, B.P., Coccone, S.S., Parapini, S., Basilico, N., Novellino, E., Campiani, G., Gemma, S., Butin, S. 2015. Exploring Clotrimazole-Based Pharmacophore: 3D-QSAR Studies and Synthesis of Novel Antiplasmodial Agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 25 (22), 5412-5418.

## The Relation Between Urban Morphology and Physical Environmental Qualities: Comparing Walkability in Neighborhoods via Analyses of Spatial Statistics and Indices of Graph Theory and Space Syntax

Ebru CUBUKCU\*<sup>1</sup>, Bochra MENSİ<sup>2</sup>, Cigdem HOROZ<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Dokuz Eylül University, Faculty of Architecture, Department of City Regional Planning, Izmir, Turkey

(Alınış / Received: 08.11.2018, Kabul / Accepted: 30.07.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Keywords

Graph theory,  
Space syntax,  
Urban morphology,  
Walkability,  
Urban pattern,  
Physical environmental  
qualities

**Abstract:** This study aims to compare morphological structure and physical environmental qualities in different neighbourhoods of a small town and investigate whether physical environmental qualities vary by urban morphology. Four neighborhoods were selected in small town Foca, Izmir, Turkey: (A) residential area next to the city center / new development area, (B) residential area at the periphery / new development area, (C) a mixed use area / historical city center, (D) residential area next to the seashore / new development area. First, the spatial statistical analyses were run and indices of Graph Theory and Space Syntax were calculated for each zone to define the morphological characteristics, (the street network characteristics and the dominant urban landuse). Then, the physical environmental qualities that relate to walkability: (1) Proportion of buildings that pedestrians escape, (2) Proportion of parcels that pedestrians escape, (3) Proportion of pop of cafes on the street, and (4) proportion of green areas were measured by spatial statistical analyses. Finally, the relation between morphological characteristics and physical qualities was investigated. The results provide partial support to the main hypothesis (physical environmental quality differs by environmental morphological characteristics). More research are on call to expand the findings for different size of cities.

## Kent Morfolojisi ve Mekansal Kalite: Mahallelerde Yürünebilirliğin Mekansal İstatiksel Analizler ve Grafik Teorisi ve Mekan Dizimi Ölçütleri ile Karşılaştırılması

### Anahtar Kelimeler

Grafik teorisi,  
Mekan dizimi,  
Kent morfolojisi,  
Yürünebilirlik,  
Kentsel desen,  
Mekansal kalite

**Özet:** Bu araştırmanın temel hedefi mekanın morfolojik özellikleri ile mekansal kalite arasında ilişkinin irdelenmesidir. Böylece, farklı morfoljiye sahip kent parçalarında mekansal kalitenin nasıl değiştiği irdelenecektir. İzmir İli, Foça İlçesinde 4 çalışma alanı seçilmiştir; (A) kent merkezine komşu konut alanı / yeni gelişme alanı, (B) kentin çeperinde konut alanı / yeni gelişme alanı, (C) karma kullanım alanı / tarihi kent merkezi, (D) kent çeperinde sahil şeridine komşu konut alanı / yeni gelişme alanı. Çalışma alanı olarak her bölgede Grafik Teorisi ve Mekan dizimi parametreleri hesaplanmış, mekansal istatistiksel analizler yapılmış ve çalışma alanlarının sokak dokusu ve baskın arazi kullanımı yönü ile morfolojik sınıfı tanımlanmaya çalışılmıştır. Daha sonra mekanın yürünebilirliği ne ölçüde desteklediğini belirten parametreler üzerinden her bölgede mekansal kalite ölçülmüştür; (1) yayayı korkutan yapıların, (2) yayayı korkutan boşlukların, (3) yayayı çeken yeşil alanların, (4) yayayı çeken ticari birimlerin oranları mekansal istatistiksel analiz araçları ile hesaplanmıştır. Son olarak, elde edilen bu veriler ışığında morfolojik özellikler ile mekansal kalite arasında ilişki tartışılmıştır. Elde edilen sonuçlar araştırmanın temel hipotezi olan "mekansal kalite morfolojik sınıflara göre farklılık gösterir" savına destek sunmaktadır. Ancak daha genellenebilir sonuçlar için bu konuda farklı örneklemeleri kapsayan daha çok çalışma yapılması gerekir.

\* Corresponding author: ebru.cubukcu@deu.edu.tr

## 1. Introduction

All people deserve to live in livable environments that inherit high physical environmental qualities. Given that, planners aim to distribute urban amenities (green areas etc.) over space to guarantee accessibility for everyone. Similarly, administrators aim to provide high physical environmental qualities for everyone. Yet, both planners and administrators often fail to achieve these ends. Different levels of physical deteriorations are observed in different areas. For example, higher physical deteriorations may be observed in one residential area compared to another. The concentration of physical deteriorations in one area conflicts with the planners' and administrators' main goal of providing equity through out the space. This study aims to investigate the relation between morphological structure and physical environmental qualities. In this study, physical environmental qualities in different neighborhoods of a small town (neighbourhoods with different morphological characteristics) will be compared.

The aspects of urban form can be analyzed via urban morphological analyses. Such analyses can be held for a specific site or for various sites to compare differences at the same time period. Morphological changes at one specific site at different time periods can be traced as well [1]. The studies on urban morphology aim to describe the urban form (or urban fabric) via various types of analyses, including historico-geographical, spatial analytical, configurational, process typology [2,3]. This study would focus on spatial analytical models. These mathematical models [4] often rely on the indices of graph theory and space syntax to quantify the configurational properties of street network. Such analyses has been used for various reasons. For example, Cubukcu [5] used graph theory based indices to compare Turkish, Jewish, Armenian, Frank and Greek neighborhoods in one city to understand how social and cultural features shapes the physical environment. He found that spatial structure of street networks Armenian, Frank and Greek quarters do not differ significantly and the Turkish and the Jewish neighborhoods differ from these three quarters and from each other indicating the influence of religion on the formation of the spatial structure. Kut et al. [6] used graph theory based indices to compare urban pattern in three European capitals, Lisbon, Rome and Sofia to understand the relation between urban pattern and urban history. Canan et al. [7] used graph theory based indices to compare the ten most livable cities in the world and found similarities between them indicating that physical layouts of the cities are clear reflections of their social, economic, and cultural life. Cubukcu and Cubukcu [8] used graph theory based indices to compare urban pattern in informal and formal developments and found that spatial structure of "formal" and "informal"

neighborhoods differ significantly. Cubukcu et al. [9] used space syntax indices to measure walkability of street segments and neighborhoods. Kahraman et al. [10] used space syntax indices to compare the physical environmental characteristics around mosques in historical and new development areas. In brief, indices of graph theory and space syntax has been used to understand how social structure shapes the physical environment and vice a versa (how physical environment shapes the social structure). Given that, this study first aims to understand the morphological characteristics of four neighborhoods via indices of "Graph Theory" and "Space Syntax". After differentiating the urban forms via morphological analyses; physical environmental qualities in different urban forms would be compared.

Physical environmental qualities could be measured via various parameters. In this study, the objective parameters that relate to "walkability of an environment" would be used. World Health Organization's recent reports have highlighted the fact that (1) the most important health problem of the decade is obesity and overweight and (2) physical environments should be designed to encourage people to walk more. In other words, physical activity is a necessity for a sustainable future. Given that, planners and administrators should provide appropriate physical environmental qualities; which encourage all residents to be physically active. In brief it is assumed that, the physical environmental qualities in a neighborhood is determined by the extent to which a neighborhood encourages residents to walk. Although the relation between walkability and neighbourhood qualities has been studied extensively [11-15], studies rarely focus on urban morphological anayses. Studies highlight that; people tend to walk in areas that involve pop-up cafes and they escape from areas that involve empty buildings, abandoned buildings, commercial areas that are not appropriate for pedestrians (such as auto repair and hardware store) and empty parcels. Given that, this study aims to compare the density of these features in four neighborhoods with different morphological characteristics.

## 2. Material and Method

Four neighborhoods were selected in a small town (Foca) in İzmir, Turkey (third largest city) to represent (A) residential area next to the city center/ new development area, (B) residential area far from the seashore/ new development area, (C) a mixeduse area/ historical city center, (D) residential area next to the seashore/ new development area. First the spatial statistical analyses, indices of Graph Theory and Space Syntax were held for each zone to define the morphological characteristics. Then, physical environmental qualities (how far the environment supports walkability) were measured. Finally, the

relation between morphological characteristics and physical qualities were compared.

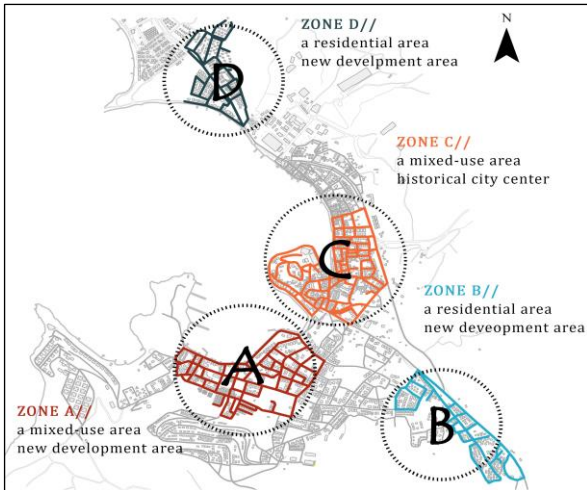


Figure 1. Study area: the selected neighborhoods

### 3. Results

#### 3.1. Morphological characteristics

In order to understand the morphological characteristics in these environments, the street network characteristics and the dominant urban landuse in each selected site was investigated via spatial statistical analyses and via indices of Graph Theory and Space Syntax.

Both the Graph Theory and Space Syntax calculations are based on geographical relations between edges (streets) and nodes (intersections). Given that, street data is obtained from the archival data of Foca Municipality and updated via Google Earth. The streets were digitized and converted into nodes (intersections) and edges (street segments) (Figure 2). Then for each zone ; the total number of edges and nodes and the the total length of edges were calculated via ArcMap10.2.



Figure 2. The nodes and edges graph

Five indices of Graph Theory was calculated for the selected 4 zones ; (1) Beta index, (2) Eta index, (3) Edge density, (4) Node density, and (5) Edge sinuosity. “Beta index”, is the average number of edge per nodes. Higher scores indicate more complicated networks, which offer high number of alternative routes. It is assumed that, higher beta index scores encourages people to walk more. “Eta index”, is the average edge length. Higher scores indicate the presence of longer street segments in the area which is not appropriate for pedestrians but preferred by motor vehicle drivers or passengers. “Edge density”, is the ratio of the total length of edges to the total area. Higher scores indicate higher ratio of street area in the whole landuse. Higher street densities are observed in dense urban areas where people tend to walk. “Node density”, is the ratio of the total number of nodes to the total area. Higher scores indicate more complicated networks with shorter street segments, which offer high number of alternative routes. Given that, higher node density scores represents areas which are desired by pedestrians. “Edge sinuosity” measures straightness. It is the ratio of the shortest distance between the two ends of an edge to its actual length. Higher values indicate lower distances between destinations. As people tend to use the shortest distances while walking, higher sinuosity values correlate with higher walkability.

Table 1 shows that; node density, beta index and sinuosity did not vary much between zones. However B and D has higher edge density (more street area among the landuse) and zone B and C has higher eta index (longer street segments in the area). Considering the fact that, higher edge densities and lower eta indexes are desired by pedestrians zone D seems to be more preferable by pedestrians based on Graph Theory Indices.

Three indices of space syntax was measured via ArcMap 10.2 and its extension Spatial Design Network Analysis (which was developed by Cardiff School of Planning & Geography and the Sustainable Places Research Institute); (1) Betweenness score, (2) Link connectivity score and (3) Centrality score (mean euc dist 400). The measures were based on Euclidean distances. “Betweenness score” measures the number of times the link lies on the shortest paths between other pairs of street segments. In other words, it measures the total number of shortest paths (between various potential destinations) that pass the street segment. Higher scores indicate that the street segment is a busy street which is preferred by pedestrians. “Link connectivity” measures the number of other street segment ends to which that street segment is connected. Higher scores indicate high number of alternative routes linked to a street segment, which is desired by pedestrians. “Centrality” score measures the difficulty (on average) of navigation to all possible destinations from each street segment. Higher scores indicate the street



segment is located in the center of the street network and which in return refers to higher walkability in the area. After calculating the “Betweenness”, “Link connectivity” and “Centrality” for each street segment the minimum, maximum and average values for each selected neighborhoods was calculated (Figure 3, Figure 4, Figure 5). Table 2 shows that zone C and zone A has the highest and zone B and D has the lowest averages for “Betweenness”, “Link connectivity” and “Centrality” scores. As higher scores indicates higher walkability, zone C and A seems to be more preferable area by pedestrians based on space syntax indices.

Next using spatial statistics; the density of each landuse in each zone was calculated using the street segment as unit of measurement. In order to that, first the location of residential areas, commercial activities, other services (such as schools, hospitals etc.) was obtained from the archival data of Foca Municipality. Next, that data was updated and corrected via Google Earth and on site visits and the function of each building and parcel along a street segment was specified. Then, the total building area along a street segment and the proportion of residential, commercial and service building (health, education, cultural activities etc.) areas along a Street segment was calculated for 15 meter buffer zone of each street segment. Finally, the average ratio of each landuse in each zone was calculated. Pedestrians tend to walk in areas with high destination variability. Given that, higher ratio of commercial and service buildings along the street scape encourages people to walk compared to higher ratios of residential buildings. As expected, residential building density was lowest for Zone C, and commercial and service building density was highest for zone C. In brief, considering the landuse, zone C is more preferable than the other zones for pedestrians.

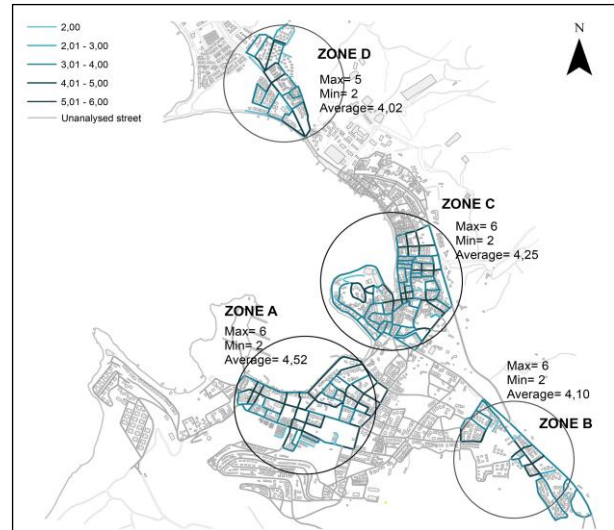


Figure 4. Link connectivity score

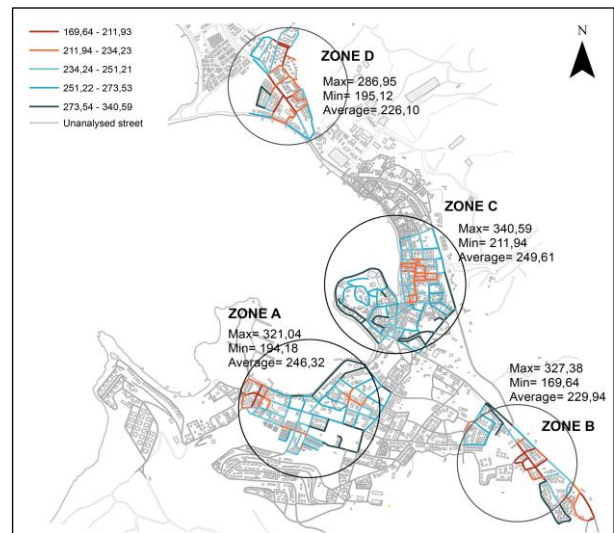


Figure 5. Centrality score (Mean Euc R 400)



Figure 3. Betweenness score (Euc R 400)

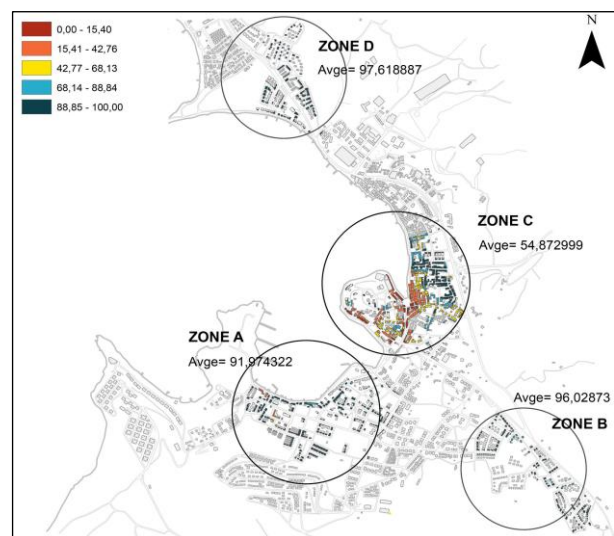


Figure 6. Residential building density

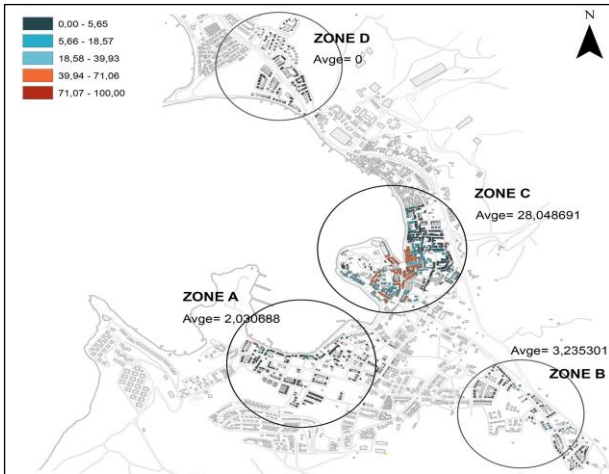


Figure 7. Commercial building density

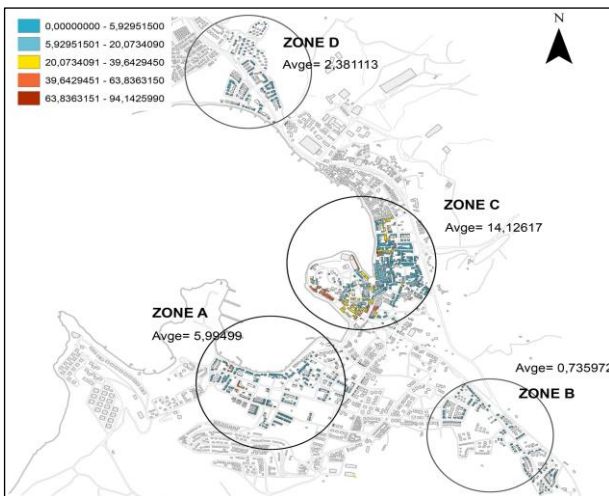


Figure 8. Service building density

3.2. Physical environmental qualities:

In order to understand the physical environmental qualities in 4 zones, four indices were calculated using spatial statistics ; (1) Proportion of buildings that pedestrians escape (empty buildings, abandoned buildings, commercials such as auto repair or hardware store). (2) Proportion of parcels that pedestrians escape (empty parcels, parcel that include abandoned buildings, parcels that include commercials such as auto repair or hardware store). (3) Proportion of pop of cafes on the street that attract pedestrians (4) proportion of green areas that attract pedestrians. In order to that, first the location of green areas and empty parcels were obtained from the archival data of Foca Municipality. Next, that data was developed and corrected via on site visits and the empty and abandoned building and parcels along a street segment was specified. Similarly the location of nice green areas (green space, sports court, playground), pop up cafes and the commercial areas that encourage (e.g. textile stores and resturants) and discourage (e.g. hardware stores) pedestrians were identified. Then, the total area along a street segment and the proportion of recreational areas, pop up cafes

as well as buildings and parcels that pedestrians escape along a street segment were calculated for 15 meter buffer zone of each street segment. Pedestrians are willing to visit areas that involve pop-up cafes and green areas and escape from areas that involve empty buildings, abandoned buildings, commercial areas that are not appropriate for pedestrians (such as auto repair and hardware store) and empty parcels.

Table 4 shows that; Zone C involves the building types that pedestrians escape more than other zones, and Zone A, B and C involves the parcel types that pedestrians escape more than Zone D. Pop-up cafes that attract pedestrians are highest in zone C and recreational areas that attract pedestrians are highest in zone B. Given that, parcels and buildings that push pedestrians out of the area are concentrated in zone C. On the contrary the pop-up cafes that invite pedestrians into the area are also concentrated in zone C. In other words both the negative and the positive physical environmental qualities are concentrated in zone C which is the center of a small town.

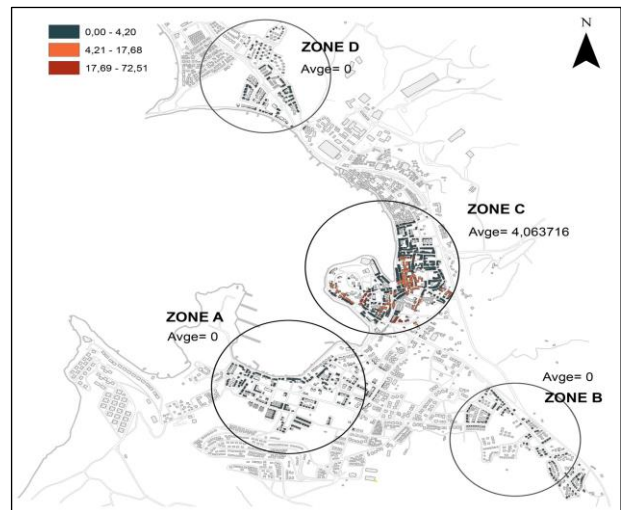


Figure 9. Proportion of buildings that pedestrians escape

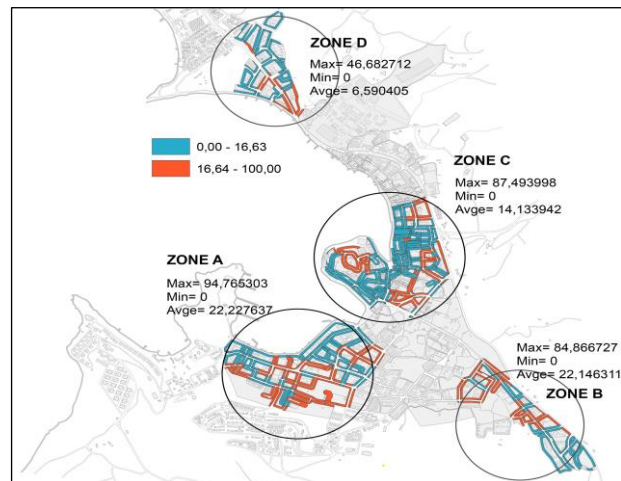


Figure 10. Proportion of parcels that pedestrians escape

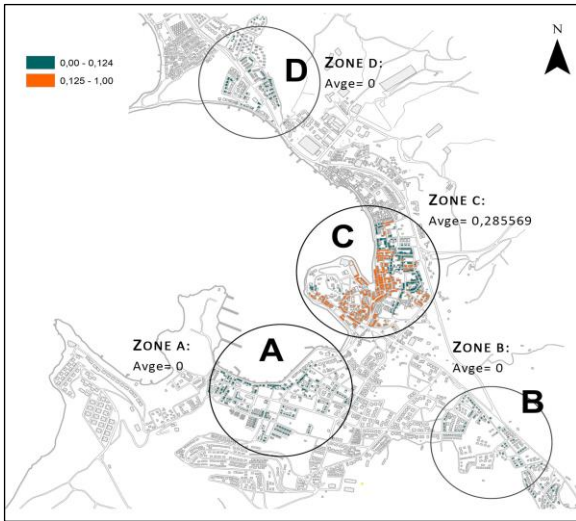


Figure 11. Proportion of pop-up cafes

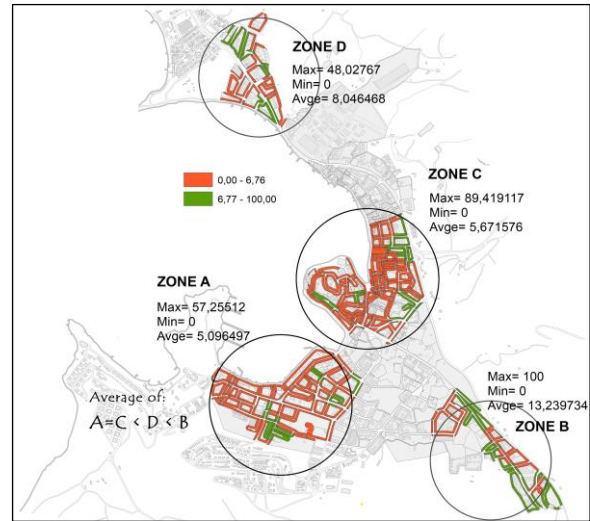


Figure 12. Proportion of recreational areas

Table 1. Results for Graph theory indices

Zone	Edge Density	Node Density	Eta Index	Beta Index	Sinuosity		
	Average	Average	Average	Average	Minimum	Maximum	Average
Zone A	0,0282	0,0003	75,08	1,40	0,719	1,000	0,979
Zone B	0,0341	0,0003	102,75	1,27	0,314	1,000	0,950
Zone C	0,0151	0,0003	102,75	1,46	0,331	1,000	0,971
Zone D	0,0325	0,0003	86,80	1,34	0,356	1,000	0,962

Table 2. Results for Space syntax indices

Zone	Betweenness			Link Connectivity			Centrality		
	Minimum	Maximum	Average	Minimum	Maximum	Average	Minimum	Maximum	Average
ZoneA	23,333	595,333	255,809	2,000	6,000	4,524	194,177	321,040	246,319
ZoneB	13,333	264,333	80,428	2,000	6,000	4,095	169,642	327,380	229,936
ZoneC	3,333	1766,330	536,141	2,000	6,000	4,253	211,935	340,588	249,609
ZoneD	21,333	328,333	121,120	2,000	5,000	4,021	195,123	286,953	226,095

Table 3. Spatial statistical analyses for landuse density

Zone	Residential Building Density			Commercial Building Density			Service Building Density		
	Minimum	Maximum	Average	Minimum	Maximum	Average	Minimum	Maximum	Average
ZoneA	7,596	100	91,974	0,000	87,930	2,031	0,000	92,404	5,995
ZoneB	54,513	100	96,029	0,000	45,487	3,235	0,000	15,842	0,736
ZoneC	0,000	100	54,873	0,000	100,000	28,049	0,000	94,143	14,126
ZoneD	10,026	100	97,619	0,000	0,000	0,000	0,000	89,974	2,381

Table 4. Spatial Statistical Analyses for physical environmental quality

Zone	Proportion of Buildings that Pedestrians Escape			Proportion of Parcels that Pedestrians Escape			Proportion of Pop-up Cafes that Attract Pedestrians			Recreational Parcel Density		
	Min	Max	Avge	Min	Max	Avge	Min	Max	Avge	Min	Max	Avge
ZoneA	0,000	0,000	0,000	0,000	94,765	22,228	0,000	0,000	0,000	0,000	57,255	5,096
ZoneB	0,000	0,000	0,000	0,000	84,867	22,146	0,000	0,000	0,000	0,000	100,00	13,240
ZoneC	0,000	72,51	4,064	0,000	87,494	14,134	0,000	1,000	0,286	0,000	89,419	5,672
ZoneD	0,000	0,000	0,000	0,000	46,683	6,590	0,000	0,000	0,000	0,000	48,028	8,046

**Table 5.** General results

			Zone A	Zone B	Zone C	Zone D
Morphological Characteristics	Graph Theory Indices	Edge Density				
		Node Density				
		Eta Index				
		Beta Index				
Space Syntax Indices	Betweenness					
	Link Connectivity					
	Centrality					
Landuse Parameters	Residential Building Density					
	Commercial Building Density					
	Service Building Density					
Physical Environmental Quality Parameters	Recreational Parcel Density					
	Proportion of Buildings that Pedestrians Escape					
	Proportion of Parcels that Pedestrians Escape					
	Proportion of Pop-up Cafes that Attract Pedestrians					

“Black” cells indicate walking is supported and “white” cells indicate walking is not supported based on the measurement.

#### 4. Discussion and Conclusion

This study aims to compare the density of physical environmental qualities in four neighborhoods with different morphological characteristics. Table 5 shows how each zone is evaluated considering the extent to which the morphological characteristics and physical design qualities supports walking in the area. For example, in zone A walking is supported based on eta index, space syntax indices and one parameter for physical environmental quality (low proportion of buildings that pedestrians tend to escape from). However, the pattern in Table 5 is vague. In other words, considering the morphological characteristics Zone C seems to be superior than other zones in supporting walking in the neighborhood. Considering the fact that, zone C is

mainly a commercial zone and other zones are dominated with residential buildings this is an expected result. Space syntax indices support that finding and show that street network character in zone C and A is different than other zones (this is an expected result as zone C and A are adjacent to each other). However, graph theory indices fail to show this difference. Why one measure of street network (space syntax indices) shows parallel results with landuse differentiation but other measure of street network (graph theory indices) fail to capture this differentiation deserves to be investigated in further studies with larger data sets from different sizes of cities, towns and villages. Investigating the reasons behind this difference is beyond the scope of this study.



Considering the relation between morphological characteristics and physical design qualities, table 5 suggest that; zone C inherits different morphological characteristics (commercial activities concentrated and street network shows centrality for this area). In addition, both the negative and the positive physical environmental qualities can be observed in zone C. In parallel, Zone B and Zone D; which can be defined as residential areas, differ in both street network characteristics and in presence of positive and negative environmental qualities. For example the residential area which is at the periphery (zone B) has more recreational attractions for pedestrians and the residential area at the periphery and by the sea shore (Zone D) has more empty and abandoned buildings and parcels that pedestrians escape from. In conclusion, the results provide partial support for the main hypothesis (physical environmental quality differs by environmental morphological characteristics). More research are on call to expand the findings for different size of cities.




### Acknowledgment

We would like to thank Burak Nalbant who took URD 5125 and URD 5126 courses and help the data collection.

### References

- [1] Kropf, Karl. "Ambiguity in the definition of built form." *Urban morphology* 18.1 (2014): 41-57.
- [2] Oliveira V, Pinho P, Batista L and Patatas T (eds.) (2014) *Our common future in Urban Morphology*, FEUP, Porto.
- [3] Erin, I., Fusco, G., Cubukcu, E., Araldi, A. 2017. Quantitative methods of urban morphology in urban design and environmental psychology. *City and territory in the Globalization Age Conference Proceedings, 24th ISUF International Conference, 27-29 September 2017, Valencia, 1391-1400.*
- [4] Cubukcu, M. 2015. Examining the Street Patterns in Izmir in the 19th Century: A network based spatial analysis. *Procedia - Social and Behavioral Sciences* 202: 436-441.
- [5] Kut Gorgun, E., Canan, F.T, Cubukcu, M. 2016. Examining the relation between the urban pattern and urban history using graph theory-based indices. *17th IPHS Conference: History - Urbanism - Resilience, 17-21 July, Delft, Netherlands.*
- [6] Canan, F.T, Kut Gorgun, E., Cubukcu, M. 2016. Application of graph theory in livable cities, *Designing Urban Design: Towards a holistic perspective, International Symposium, 4-6 October, Ankara, Turkey, 104-109.*
- [7] Cubukcu, E., Cubukcu, KM. 2017. The urban patterns in informal and formal neighborhoods: A graph theory based study. *International Journal of Architecture and Urban Studies, Volume2, Issue 2 (2017), 42-47.*
- [8] Cubukcu, E., Hepguzel, B., Onder, Z., & Tumer, B. 2015. Active Living For Sustainable Future: A model to measure "walk scores" via Geographic Information Systems. *Procedia-Social and Behavioral Sciences, 168 (2015), 229-237.*
- [9] Kahraman, E.D., Cubukcu, E., Karasu, B., Tasci, M. 2017. Mosque use density and physical environmental characteristics around the mosques in historical and new development areas of Izmir, Turkey. *Aksos Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 1(2017), 94-108.*
- [10] Oliveira, Vítor. "The study of urban form: Different approaches." *Urban morphology*. Springer, Cham, 2016. 87-149.
- [11] Frank, Lawrence D., et al. "The development of a walkability index: application to the Neighborhood Quality of Life Study." *British journal of sports medicine* 44.13 (2010): 924-933.
- [12] Montemurro, G. R., Berry, T. R., Spence, J. C., Nykiforuk, C., Blanchard, C., & Cutumisu, N. (2011). "Walkable by willpower": Resident perceptions of neighbourhood environments. *Health & place, 17(4), 895-901.*
- [13] Leslie, E., Saelens, B., Frank, L., Owen, N., Bauman, A., Coffee, N., & Hugo, G. (2005). Residents' perceptions of walkability attributes in objectively different neighbourhoods: a pilot study. *Health & place, 11(3), 227-236.*
- [14] Chaudhury, Habib, et al. "Use of a systematic observational measure to assess and compare walkability for older adults in Vancouver, British Columbia and Portland, Oregon neighbourhoods." *Journal of Urban Design* 16.4 (2011): 433-454.
- [15] Lee, S., & Talen, E. (2014). Measuring walkability: A note on auditing methods. *Journal of Urban Design, 19(3), 368-388.*

## Eriyik Yığıma Modellemesi Esaslı Üç Boyutlu (3B) Eklemeli Üretim Tekniği Kullanılarak Poliüretan Malzemeden Bir Yapay İnsan Kulak Kepçesi Üretimi

Hurşit Sefa AYDIN<sup>1</sup> , Ömer Yunus GÜMÜŞ<sup>2</sup> , İsrail KÜÇÜK<sup>\*3,4</sup> 

<sup>1</sup> Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bilim Dalı, 16290, Bursa, Türkiye

<sup>2</sup>Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Lif ve Polimer Mühendisliği Bölümü, 16290, Bursa, Türkiye

<sup>3</sup>Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 16290, Bursa, Türkiye

<sup>4</sup>Gebze Teknik Üniversitesi, Nanoteknoloji Enstitüsü, Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı, 41400, Gebze, Türkiye

(Alınış / Received: 14.03.2019, Kabul / Accepted: 20.08.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.08.2019)

### Anahtar Kelimeler

3B baskı,  
EYM,  
Yapay organ,  
Poliüretan

**Özet:** Son yıllarda 3B baskı teknolojileri sahip olduğu yüksek üretim hızı, uygun maliyeti ve biyoyumlu malzeme üretimine imkan veren özellikleriyle yapay organ geliştirme alanına önemli yenilikler getirmiştir. Bu çalışmada, eriyik yığıma modellemesi (EYM) özelliğine sahip bir 3B yazıcı kullanarak poliüretan (PU) polimeriyle hacimsel olarak farklı doluluk oranlarında (%25, %50, %75 ve %100) yapay insan kulak kepçesi üretimi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal yapı analizleri için Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, termal analizler için termogravimetrik analiz (TGA) cihazı, yüzey görüntülerini incelemek için stereomikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM), mekanik ölçümler için sertlik ve çekme testi cihazları kullanılmıştır. Geliştirilen yapay kulak kepçelerinden en uygun tasarımın %50 doluluk oranına sahip olan kulak tasarımı olduğu belirlenmiştir.

## Production of an Artificial Human Auricle from Polyurethane by Using Three Dimensional (3D) Additive Manufacturing Technique Based Fused Deposition Modelling

### Keywords

3D printing,  
FDM,  
Artificial organ,  
Polyurethane

**Abstract:** In recent years, 3D printing technologies have brought significant innovations in the field of artificial organ development due to their properties such as high production speed, cost effective and enabling fabrication of biocompatible materials. In this study, artificial human auricles were produced in different infill rates (25%, 50%, 75% and 100%) volumetrically with polyurethane (PU) polymer by using a 3D printer based on fused deposition modelling (FDM). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, thermogravimetric analyzer (TGA), stereomicroscope, scanning electron microscope (SEM), hardness tester and tensile test machine were used for chemical structure analysis, thermal analysis, surface images and mechanical measurements respectively. It was determined that the most suitable design among the developed artificial auricles is the auricle having 50% infill rate.

### 1. Giriş

Yapay organ kullanımı sayesinde kaza sonucu veya genetik deformasyondan kaynaklı fiziksel engelli bireylerin yaşam kalitesinde olumlu yönde gelişmeler (kendini eksik hissetmeme, toplum içerisindeyken özgüven artışı) meydana gelmektedir [1]. Son yıllarda estetiksel ve fonksiyonel olarak deri, kulak, burun

gibi protezlerin kullanımını geliştirme çalışmaları yapılmaktadır [3]. Özellikle doku mühendisliği, ileri eczacılık gibi çeşitli alanlarda kullanılan 3B baskılama teknolojileri yapay organ elde edilmesine hızlı ve yüksek hassasiyette üretim, ek işlemlerin ortadan kaldırılması ve uygun maliyet gibi önemli avantajlar sağlamaktadır [1-3]. 1980'li yıllarda yaygın kullanımlarıyla büyük ilgi gören eklemeli imalat (Eİ)



yöntemleri; eriyik yiğma modelleme (EYM), seçici lazer eritme (SLE), seçici lazer sinterleme (SLS), stereolitografi (SLA) gibi başlıca üretim teknikleri olarak listelenebilir [4]. Esnek yapıların tasarımında malzeme kusurlarını azaltma özelliğiyle öne çıkan EYM, polimer ve polimer esaslı kompozit malzemeler için geliştirilmiş en yaygın kullanılan 3B eklemeli imalat yöntemidir [5]. Özellikle polilaktik asit (PLA), akrilonitril butadien stiren (ABS), polikarbonat (PC) ve poliüretan (PU) gibi polimerler düşük ergime sıcaklıklarına sahip olduklarından baskı malzemesi olarak tercih edilmektedir [6, 7].

Poliüretan türlerinden biri olan termoplastik poliüretan (TPU), sahip olduğu biyouyumluluk özelliğiyle tıbbi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır[3, 8]. Sert ve yumuşak bölgelerden oluşan iki fazlı mikroyapısından dolayı kopolimer olarak adlandırılan TPU, mekanik özellikler açısından termoplastik malzemelere kıyasla yüksek uzama değerlerinin yanı sıra oldukça iyi çekme dayanımlarıyla ön plana çıkmaktadır [3, 6, 8]. Ayrıca TPU malzemeler düşük çapraz bağlanma derecelerine sahip olduklarından EYM sistemlerinde 3B yapı modelleri olarak üretilebilirler. Üstün elastisite ve termoplastik işlenebilirlik özelliklerinden dolayı, EYM teknolojilerinde kullanılan plastikleştirme etkisine dayalı fenomenlerden biri olan ekstrüzyonla katılaştırma tekniğiyle de üretilmeye uygun malzemelerdir [9].

EYM esaslı 3B yazıcıların üretim tekniğinin kolaylığı, üretimdeki yüksek hızı, düşük maliyet ve 3B yazıcılara erişilebilirliği, 3B baskı tekniğinin eklemeli imalat yöntemlerinde en çok tercih edilen teknoloji haline gelmesi üretim sürecinin avantajlarıdır[10]. Karmaşık yapıları yüksek kalitede üretimine imkan sağlayan EYM yazıcılar, yüksek boyutsal hassasiyet gerektiren tıbbi implant, telekomünikasyon, elektronik ve havacılık gibi modern imalat endüstrisinde kullanılan malzemelerin elde edilmesini kolaylaştırmıştır. Bu 3B teknoloji sayesinde, imal edilen parçaların boyutsal stabilitesinin korunması ve tekrarlanabilirliği de sağlanmıştır [11]. EYM yöntemiyle elde edilen ürünlerin kalitesi büyük ölçüde seçilen üretim parametrelerine bağlıdır. SLS gibi eklemeli imalat yöntemlerine göre daha çeşitli üretim parametrelerine sahip olan EYM prosesi, üretilecek nihai ürünlerin boyutsal doğruluğunu da arttırmaktadır. Bu nedenle, üretim parametreleri ile boyutsal doğruluk arasında etkili bir ilişki kurmak ve optimum parametre ayarlarının belirlenmesi son derece büyük bir öneme sahiptir [12]. Yapılan çalışmalarda da son ürünlerin mekanik özellikleri; dolgu içeriği, baskı deseni, baskı hızı, tabaka kalınlığı ve doluluk oranı gibi baskı parametreleri ile düzenlenerek optimum değerlerde elde edilmiştir [6, 7, 13]. Ayrıca ülkemizde, EYM prosesi kullanılarak yapay organ üretimine yönelik yerli çalışmalar da gerçekleştirilmeye başlamıştır[14].

Bu çalışmada, esneklik ve biyobozunur özelliklere sahip olan TPU malzemesiyle EYM üç boyutlu yazıcısı kullanılarak yapay insan kulak kepçesi üretimi gerçekleştirilmiştir. Protez kullanımına yönelik geliştirilen kulak kepçeleri çeşitli doluluk oranlarında üretilmiştir. Elde edilen yapay insan kulak kepçelerinin yüzey ve mekanik özellikleri çeşitli karakterizasyon yöntemleriyle analiz edilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal

#### 2.1.1. Kullanılan filaman malzemeler

Bu çalışmada Ultimaker firması tarafından üretilen ve ticari adı TPU 95A (Geldermalsen, Hollanda) olan termoplastik poliüretan (TPU) filamanı (yoğunluk = 1.22 gr/cm<sup>3</sup>, ergime sıcaklığı = 220°C, çap = 2.85 mm) ile eSUN marka (Shenzhen, Çin) polilaktik asit (PLA) filamanı (yoğunluk = 1.20-1.25 gr/cm<sup>3</sup>, ergime sıcaklığı = 190-220°C, çap = 2.85 mm) kullanılmıştır.

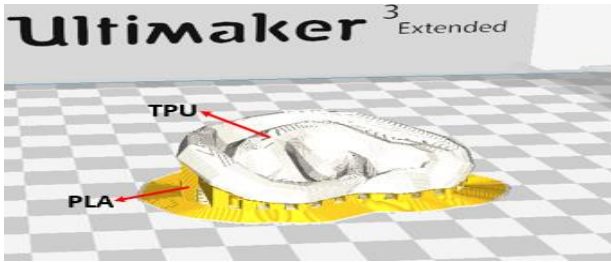
#### 2.1.2. Kullanılan 3B yazıcı

Ayrıca üretilecek ana yapı baskısı ile destek yapı baskısına imkan veren çift püskürtme baskı ucuna sahip, katman kalınlığı minimum 20 µm olan baskıları gerçekleştirebilen, eriyik yiğma modellemesi teknolojisine sahip, ticari ismi Ultimaker 3 Extended (Geldermalsen, Hollanda) olan üç boyutlu yazıcısı kullanılmıştır.

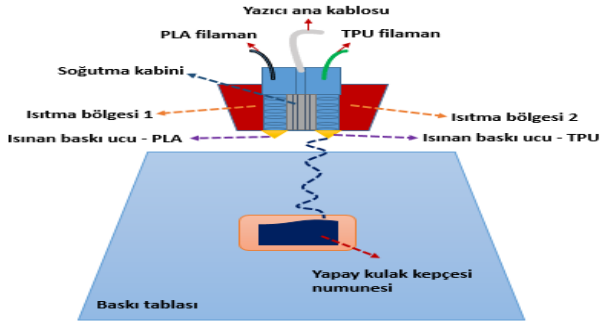
### 2.2. Metot

#### 2.2.1. 3 Boyutlu baskılama ve parametreleri

Bu çalışmada, AUTODESK (Kaliforniya, ABD) yazılım firmasının bilgisayar destekli tasarım (CAD) programından geliştirdiği 3DS MAX yazılım modelleme programına aktarılarak hazırlanan insana özgü yapay kulak kepçesi modeli üretimi amaçlanmıştır. 3B baskı için (stl.) formatına dönüştürülen model dosyası da Cura (sürüm 2.7, Ultimaker, Geldermalsen, Hollanda) dilimleme yazılım programına aktarılmıştır. Şekil 1' de programa aktarılan 3B model geometrisi destek yapısı ile birlikte gösterilmiştir. Model ve destek malzemesinin baskı parametreleri ile 3B yazıcının çalışma parametreleri belirlenerek baskılama işlemi başlatılmıştır. Şekil 2' de gerçekleştirilen üç boyutlu baskılama üretimine ait şematik gösterim görülmektedir. Baskı işlemi gerçekleştirilecek olan TPU ve destek malzemesi olan PLA filamanlar ısıtma bölgesine kadar 25 mm/sn hızıyla beslenmiştir. Belirlenen baskılama sıcaklığı ile filamanlar eriyik hale getirilmiş ve ısıtılan püskürtücü uca iletilerek baskılama tablası üzerinde tabaka tabaka ilerleyen 3B baskı üretimi gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 1.** Deneysel çalışmada kullanılan yapay insan kulak kepçesinin yazılım programına aktırılmış model görüntüsü



**Şekil 2.** Bu çalışmada kullanılan 3B baskılama işlemi ve yazıcı tasarımının şematik gösterimi

Bu çalışmada yapay kulak kepçelerinin çeşitli doluluk oranlarında (%25, %50, %75 ve %100) üç boyutlu baskılama işlemi gerçekleştirilmiş olup kullanılan baskılama parametreleri Tablo 1’de sergilenmiştir. Tablo 2’de ise kulak kepçesi numunelerine ait değişen baskılama süreleri gösterilmiştir. Doluluk oranının artmasıyla birlikte 3B baskı üretimi için gereken süre de artmaktadır.

**Tablo 1.** 3B baskılama parametreleri

Baskı sıcaklığı	228°C
Tabla sıcaklığı	60°C
Baskı hızı	25 mm/sn
Duvar kalınlığı	0,2 mm
Tabaka kalınlığı	0,1 mm

**Tablo 2.** Farklı doluluk oranlarındaki TPU kulak kepçesi numunelerine ait baskılama süreleri

Doluluk oranı	Baskılama süresi
%25	2 sa. 5 dak.
%50	2 sa. 20 dak.
%75	2 sa. 40 dak.
%100	2 sa. 55 dak.

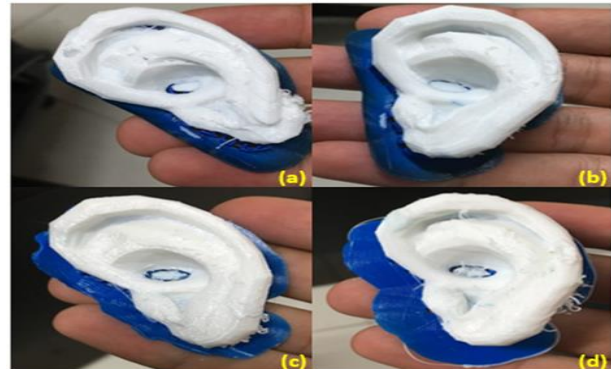
### 2.3. Filaman ve elde edilen kulak yapılarının karakterizasyon çalışmaları

Bu çalışmada, geliştirilen yapay insan kulağı kepçesi üretimi sürecinde TPU filaman, 3B baskılama ile üretilen kulak numuneleri ve kulak numunelerine ait çekme test numuneleri üzerinden çeşitli karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kimyasal yapı analizleri için Bruker marka Optics Tensor37 (Massachusetts, ABD) model Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi kullanılmıştır. Termoplastik poliüretana ait farklı karakteristik pik değerleri 500 ile 4000  $\text{cm}^{-1}$

dalgaboyu aralığında gözlemlenmiştir. Termal analizler için PERKIN ELMER marka STA6000 (Massachusetts, ABD) model termogravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılmıştır. Alümina kroze içerisinde yerleştirilen TPU numune  $10^\circ/\text{dk}$  hız ile  $900^\circ\text{C}$ ’ye kadar ısıtılmıştır. Yüzey görüntülerini incelemek için Leica marka M125 (Wetzlar, Almanya) model stereomikroskop ve JEOL marka JSM-6390LV (Tokyo, Japonya) model taramalı elektron mikroskobu (SEM) 10 kV voltaj değerinde kullanılmıştır. Ayrıca mekanik ölçümler, AMITTARI (Guangzhou, Çin) marka sertlik test cihazı ve SHIMADZU marka AGS-X (Kyoto, Japonya) model çekme testi makinası ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan TPU polimerinin sertlik ölçümü ASTM D2240 standartlarına göre yapılmıştır. Farklı doluluk oranlarına sahip TPU kulak kepçelerinin çekme testlerini gerçekleştirmek için TS EN ISO 527-2 standardına uygun olacak şekilde çekme numuneleri üretilmiştir. Üç boyutlu baskılama ile üretilen test numuneleri, oda sıcaklığında ve 1 kN yük kuvveti altında 300 mm/dk’lık çekme hızına maruz bırakılmıştır.

### 3. Bulgular

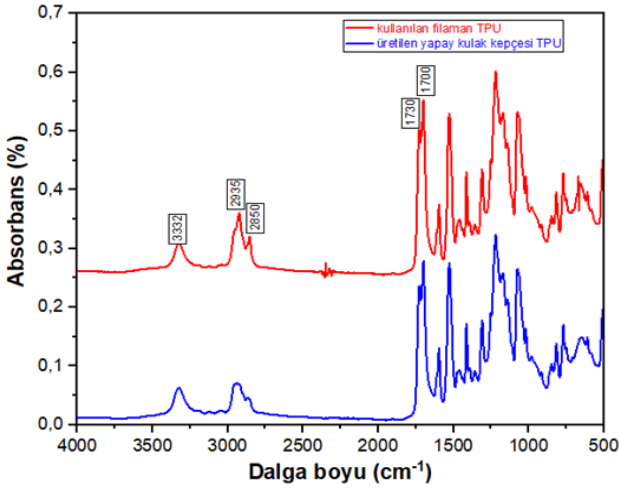
Ultimaker 3 Extended üç boyutlu yazıcı ile baskılama işlemi gerçekleştirilmiş çeşitli doluluk oranlarında (%25, %50, %75 ve %100) elde edilen nihai TPU kulak kepçesi numuneleri yapısal bütünlüğünü sağlayan PLA destek altlık malzemesiyle Şekil 3’te fotoğraflanarak sergilenmiştir. Değişen doluluk oranları üç boyutlu baskılamada görsel olarak yapısal bütünlüğü sağlayamama ve baskı hataları gibi farklılıklara sebep olmuştur. Yazılım programına aktarılan model geometrisi göz önünde bulundurulduğunda yapay insan kulak kepçesi formuna yüzey görünümü olarak en yakın baskılama %50 doluluk oranına sahip olan numunede gözlemlenmiştir.



**Şekil 3.** Farklı doluluk oranlarında elde edilen TPU kulak kepçesi numunelerinin görüntüsü. (a) %25, (b) %50, (c) %75 ve (d) %100

3B yazıcıda baskılama işlemi gerçekleştirilecek olan TPU filaman ve baskılama sonucu üretilen yapay kulak kepçesine ait FTIR analizleri Şekil 4’te gösterilmiştir. Poliüretana ait olan  $3332 \text{ cm}^{-1}$

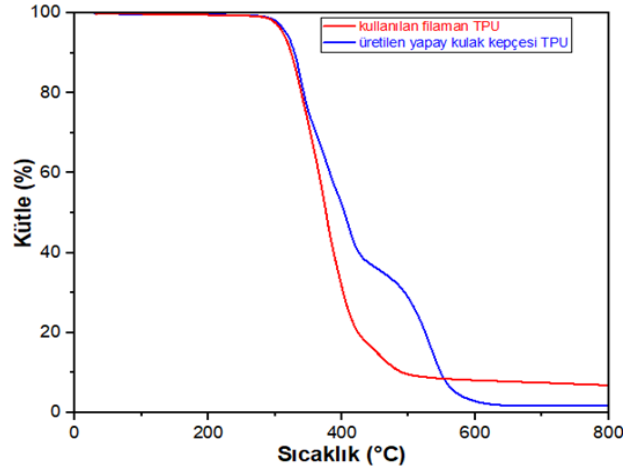
dalgaboyundaki pik, üreandaki N-H grubunu (-NHCOO-) temsil etmektedir. 2935  $\text{cm}^{-1}$  dalgaboyundaki pik metilen grubunda (-CH<sub>2</sub>) meydana gelen asimetric titreşimleri ifade ederken, 2850  $\text{cm}^{-1}$  dalgaboyuna ait olan pik -CH<sub>2</sub> grubunda meydana gelen simetric titreşimleri temsil etmektedir [15]. 1700 ve 1730  $\text{cm}^{-1}$  dalgaboyunda bulunan pikler ise ürean bağına ait ve sırasıyla serbest ve hidrojen bağı (H-) yapmış karbonil grubuna (C=O) aittir [16]. Ayrıca kullanılan TPU filaman içerisindeki 2329  $\text{cm}^{-1}$  dalgaboyu ve civarındaki pikler, karbondioksit (CO<sub>2</sub>) safsızlıkları olup 3B üretimin gerçekleştirilmesiyle ortadan kaldırılmıştır. FTIR analizleri ile belirlenen TPU'ya ait bu piklerin şiddeti polimer yoğunluğuna bağlı olarak artış göstermektedir [15]. Dolayısıyla elde edilen yapay insan kulak keşeslerinin kimyasal olarak üretime uygun olduğu FTIR analizleriyle anlaşılmaktadır.



Şekil 4. Deneysel çalışmada kullanılan polimere ve üretilen kulak keşesine ait karakteristik FTIR pikleri

3B baskılama üretiminde kullanılan TPU filaman ve baskılama sonucu üretilen yapay kulak keşesine ait TGA analizleri Şekil 5' te gösterilmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte TPU filamanda meydana gelen termal bozunmalar grafikte gösterildiği gibi iki aşamada kütle kaybına neden olmuştur. İlk aşama, 300°C-400°C aralığında ürean bağlarının poliyol ve izosiyana ayrışmasıyla gerçekleşmiştir. Ayrıca bu aşama en yoğun kütle kaybının yaşandığı bölgedir. İkinci aşamada ise 400°C-535°C aralığında poliyol bozunmaları meydana gelerek ağırlıkça yaklaşık %15 kütle kayıpları yaşanmıştır [17-19]. Üretilen yapay kulak keşesinde ise sıcaklık artışıyla birlikte üç aşamada kütle kayıpları gözlemlenmiştir. İlk olarak 300°C-425°C aralığında ürean bağlarının ayrışmasıyla en fazla kütle kayıpları meydana gelmiştir. Daha sonra, ester bağlarının 425°C-575°C aralığında bozunmasıyla birlikte kütle kayıpları devam etmiştir [20]. Son aşamada ise 575°C-635°C aralığında meydana gelen poliyol bozunmalarıyla kütle kayıpları yaşanmıştır [19]. TGA analizinde görüldüğü gibi gerçekleşen bu kütle kayıpları,

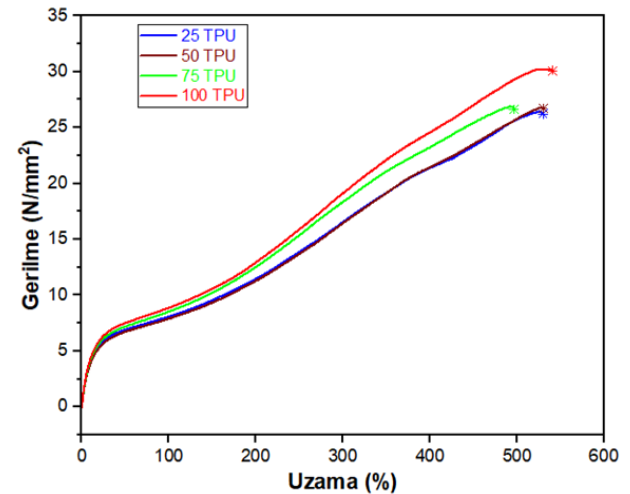
üretilen yapay insan kulak keşeslerinin termal olarak 3B baskılamaya uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. Üç boyutlu baskılamada kullanılan polimere ve üretilen kulak keşesine ait TGA grafiği

Kullanılan TPU filamanın sertlik değeri 50 Shore D, üretilen kulak keşesinin sertlik değeri ise 63,5 Shore D olarak belirlenmiştir. Ölçüm için alınan numune parçalarının üç farklı noktasından alınan sertlik değerlerinin ortalamaları hesaplanmış ve standartlara uygun termoplastik malzemesi kullanıldığı belirlenmiştir [21]. 3B baskı üretimiyle sertlikte meydana gelen artış, baskı esnasında polimerin erime-soğuma döngüsü sonucunda yapısındaki kristalin bölgelerin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

TPU kulak keşelerine ait çekme numunelerinin çekme testi sonuçları Şekil 6' da gösterilen gerilme-uzama eğrisinde sunulmuştur. Kalınlığı yaklaşık 2 mm olan çekme numunelerine ait gerilme - yüzde uzama grafiği oluşturulurken, farklı doluluk oranlarına sahip her bir kulak keşesi örneği için üç ayrı çekme numunesi üretilerek ortalama sonuçları hesaplanmıştır. Elde edilen çekme dayanımı değerleri Tablo 3' te gösterilmiştir.



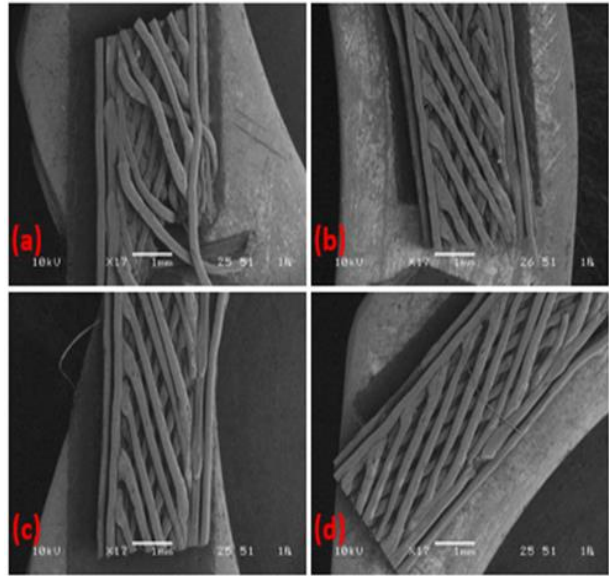
Şekil 6. Üç boyutlu yazıcı kullanılarak üretilen kulak keşesi numunelerinin çekme testi grafiği

**Tablo 3.** Elde edilen kulak kepçesi numunelerine ait çekme dayanımları

Farklı doluluk oranındaki çekme numuneleri	Çekme dayanımı
%25	26,2 N/mm <sup>2</sup>
%50	26,7 N/mm <sup>2</sup>
%75	26,6 N/mm <sup>2</sup>
%100	30,1 N/mm <sup>2</sup>

Şekil 6 ve Tablo 3' te görüldüğü gibi %100 doluluk oranına sahip olan TPU en fazla çekme dayanımı sergilerken, %25 doluluk oranındaki TPU en düşük çekme dayanımına sahiptir. Rastgele dağılmış sert ve yumuşak bölgelerden oluşan iki fazlı yapısı sayesinde kopolimer gibi mekaniksel özelliğe sahip TPU, FTIR sonuçlarından da görüldüğü üzere mikro yapısındaki H-bağlarından ileri gelen fiziksel çapraz bağlara da sahiptir. Sert ve yumuşak bölgeler arasındaki bu bağlar malzemenin çekme dayanımı ve uzaması üzerinde önemli etkiye sahiptir [22,23]. 3B baskılama işleminde doluluk oranını arttırmak, TPU tabakaları arasındaki boşluğu azalttığı için katmanlar arası fiziksel birleşme eğilimi artmaktadır [6]. Yapılan testlerde doluluk oranı arttıkça çekme dayanımında az da olsa artış gözlemlenmiştir. Artan dolgu oranı ile çekme dayanımı değerlerinde kayda değer artışların olmaması, dolgu kısımların basma açılarının uygulanan kuvvet yönünde olmamalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Eğer dolgu basma açıları çekme kuvveti yönünde ya da yakın açıyla seçilirse mekanik özelliklerde daha fazla artışlar beklenebilir. Ayrıca, yapay kulak numunelerine ait elde edilen çekme değerleri 3B baskılama işleminin tekrarlanabilirliğini de vurgulamaktadır.

Çekme testi uygulanan numunelerin enine ve boyuna kesitlerini görüntülemek için stereomikroskop kullanılmıştır. Farklı büyütmelerde ölçeklendirilen test numunelerinin kırık yüzeyleri Şekil 7' de gösterildiği gibi incelenmiştir. Numunelere ait bütün stereomikroskop görüntülerinde 3B baskılamanın tabaka tabaka oluşturulduğu doğrulanmıştır. Kırılmanın gerçekleştiği bölgelerin, TPU yapısındaki yumuşak (amorf) polimer zincirlerinin yoğunlaştığı tabakalarda gerçekleştiği düşünülmektedir. Şekil 8' de ise aynı test numunelerinin yüzey görüntüleri SEM ile sergilenmiştir. Farklı doluluk oranlarına sahip TPU çekme örneklerinin katman kalınlıkları taramalı elektron mikroskobu görüntüleriyle desteklenmektedir. Ayrıca doluluk oranının artmasıyla birlikte, daha yoğun bir yapının ortaya koyulduğu, yapı içerisindeki boşluk miktarının azaldığı ve dolayısıyla kopma için gerekli çekme kuvvetinin daha yüksek olduğu SEM fotoğraflarından anlaşılabilir. Dolayısıyla yapay kulak kepçelerine ait çekme test numunelerinin mikroskop görüntüleriyle protez kulak kullanımından ziyade, EYM prosesinde gerçekleşen üretimin tabaka tabaka yapıldığı vurgulanmıştır.

**Şekil 7.** 3B baskılama ile hazırlanan farklı doluluk oranlarındaki çekme numunelerinin stereomikroskop görüntüleri. (a) %25, (b) %50, (c) %75 ve (d) %100**Şekil 8.** 3B baskılama ile hazırlanan farklı doluluk oranlarındaki çekme numunelerinin SEM görüntüleri. (a) %25, (b) %50, (c) %75 ve (d) %100

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, geliştirilen yapay insan kulak kepçesi numuneleri EYM 3 boyutlu yazıcı tekniği kullanılarak başarılı bir şekilde üretilmiştir. Farklı doluluk oranlarında (%25, %50, %75 ve %100) üretilen kulak kepçesi numuneleri uygun proses parametreleri belirlenerek elde edilmiştir. 3B baskılama için kullanılacak olan TPU polimer malzemesinin kimyasal, termal ve mekanik olarak üretime uygun olduğu ve üretilen kulak kepçesi numunelerinin literatür bilgileriyle örtüştüğü FTIR, TGA ve sertlik analizleriyle tespit edilmiştir. Üretilen TPU kulak kepçelerinin görüntüleri incelendiğinde



şekil ve dış yüzey görünümüne bakılarak en uygun tasarımın doluluk oranı %50 olan numuneye ait olduğu anlaşılmıştır. Kulak kepçesi numunelerinin çekme dayanımlarını belirlemek için kulak üretiminde kullanılan proses parametreleri kullanılarak üç boyutlu baskılama tekniği ile üretilen test numuneleri kullanılmıştır. Artan doluluk oranıyla numunelerin çekme dayanımlarının arttığı gözlemlenmiştir. Aynı numunelerin stereomikroskop ve SEM görüntüleriyle 3B baskılamanın, belirlenen tabaka kalınlığı parametrelerinde katman katman gerçekleştiği kanıtlanmıştır. Bu çalışmanın devamında, elde edilen yapay insan kulak kepçesi numunelerin protez olarak kullanımı belirlemek için toksisite ölçümleri ile antibakteriyel etki testleri yapılması düşünülmektedir.

### Kaynakça

- [1] Suaste-Gómez, E., Rodríguez-Roldán, G., Reyes-Cruz, H., Terán-Jiménez, O. 2016. Developing an Ear Prosthesis Fabricated in Polyvinylidene Fluoride by a 3D Printer with Sensory Intrinsic Properties of Pressure and Temperature. *Sensors*, 16(3), 332-342.
- [2] Park, C., Yoo, Y-S., Hong, S-T. 2010. An update on auricular reconstruction: Three major auricular malformations of microtia, prominent ear and cryptotia. *Current Opinion in Otolaryngology & Head and Neck Surgery*, 18(6), 544-549.
- [3] Mi, H-Y., Salick, M. R., Jing, X., Jacques, B. R., Crone, W. C., Peng, X-F., Turng, L-S. 2013. Characterization of thermoplastic polyurethane/polylactic acid (TPU/PLA) tissue engineering scaffolds fabricated by microcellular injection molding. *Materials Science and Engineering C*, 33(8), 4767-4776.
- [4] Ngo, T. D., Kashani, A., Imbalzano G., Nguyen, K. T. Q., Hui, D. 2018. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*, 143, 172-196.
- [5] Bakar, N. S. A., Alkahari, M. R., Boejang, H. 2010. Analysis on fused deposition modelling performance. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A (Applied Physics & Engineering)*, 11(12), 972-977.
- [6] Hohimer, C., Christ, J., Aliheidari, N., Mo, C., Ameli, A. 2017. 3D printed thermoplastic polyurethane with isotropic material properties. *Proceeding of SPIE, Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites*, 10165(11), 277-286.
- [7] Brenken, B., Barocio, E., Favaloro, A., Kunc, V., Pipes, R. B. 2018. Fused filament fabrication of fiber-reinforced polymers: A review. *Additive Manufacturing*, 21, 1-16.
- [8] Zeng, W., Lin, F., Shi, T., Zhang, R., Nian, Y., Ruan, J., Zhou, T. 2008. Fused deposition modelling of an auricle framework for microtia reconstruction based on CT images. *Rapid Prototyping Journal*, 14(5) 280-284.
- [9] Przybytek, A., Gubańska, I., Kucińska-Lipka, J., Janik, H. 2018. Polyurethanes as a Potential Medical-Grade Filament for Use in Fused Deposition Modeling 3D Printers - a Brief Review. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 26, 6(132), 120-125.
- [10] Chohan, J. S., Singh, R., Boparai, K. S., Penna, R., Fraternali, F. 2017. Dimensional accuracy analysis of coupled fused deposition modeling and vapour smoothing operations for biomedical applications. *Composites Part B*, 117, 138-149.
- [11] Mohamed, O. A., Masood, S. H., Bhowmik, J. L. 2016. Optimization of fused deposition modeling process parameters for dimensional accuracy using I-optimality criterion. *Measurement*, 81, 174-196.
- [12] Mohamed, O. A., Masood, S. H., Bhowmik, J. L. 2015. Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects. *Additive Manufacturing*, 3(1), 42-53.
- [13] Chung, M., Radacsi, N., Robert, C., McCarthy, E. D., Callanan, A., Conlisk, N., Hoskins, P. R., Koutsos, V. 2018. On the optimization of low-cost FDM 3D printers for accurate replication of patient-specific abdominal aortic aneurysm geometry. *3D Printing in Medicine*, 4(2), 1-10.
- [14] Ulaş, S., Kalkandelen, C., Oktar F. N., Uzun, M., Şahin, Y. M., Karademir, B., Arslan, S., Kılıç, O., Ekren, N., Gündüz, O. 2018. 3 Boyutlu Yazıcı ile Polikaprolakton/Kitosan/Hidrojel Bazlı Küçük Çaplı Yapay Damar Üretimi. 23. Biyomedikal Bilim ve Teknoloji Sempozyumu, 15-16 Aralık, İstanbul, 34.
- [15] Dong, Z., Li, Y., Zou, Q. 2009. Degradation and biocompatibility of porous nano hydroxyapatite/polyurethane composite scaffold for bone tissue engineering. *Applied Surface Science*, 255(12), 6087-6091.
- [16] Lee, M., Koo, J., Ki, H., Lee, K. H., Min B. H., Lee, Y. C., Kim, J. H. 2017. Phase Separation and Electrical Conductivity of Nanocomposites Made of Ether-/Ester-based Polyurethane Blends and Carbon Nanotubes. *Macromolecular Research*, 25(3), 231-242.
- [17] Han, B., Cheng, A., Ji, G., Wu, S., Shen, J. 2004. Effect of Organophilic Montmorillonite on Polyurethane/Montmorillonite Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(4), 2536-2542.

- [18] Petrović, Z. S., Javni, I., Waddon, A., Bánhegyi, G. 2000. Structure and Properties of Polyurethane-Silica Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(2), 133-151.
- [19] Xia, H., Song, M. 2005 Preparation and characterization of polyurethane-carbon nanotube composites. *Soft Matter*, 1(5), 386-394.
- [20] Cangemi, J. M., Neto, S. C., Chierice, G. O., dos Santos, A. M. 2006. Study of the Biodegradation of a Polymer Derived from Castor Oil by Scanning Electron Microscopy, Thermogravimetry and Infrared Spectroscopy. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16, (2), 129-135.
- [21] ASTM International. 2017. D2240-15 Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness, Planning Technology Inc, 13s. New Hampshire, ABD.
- [22] Qi, H. J., Boyce, M. C. 2005. Stress-strain behavior of thermoplastic polyurethanes. *Mechanics of Materials*, 37(8), 817-839.
- [23] Petrovic, Z. S., Ferguson, J. 1992. Polyurethane Elastomers. *Progress in Polymer Science*, 16(5), 695-836.