



GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

Gümüşhane University Journal of Science and Technology Institute

GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ YAYINI

PUBLISHED BY GÜMÜŞHANE UNIVERSITY SCIENCE AND TECHNOLOGY INSTITUTE

ISSN 2146 - 538X

CİLT / VOLUME: 10

SAYI / ISSUE : 1

YIL / YEAR : 2020

$$\text{Arf}(q) = \sum_{i=1}^n q(a_i) q(b_i) \in \mathbb{Z}_2$$

$a_i, b_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, n.$



EBS CO



ULAKBİM TR DİZİN



Gümüşhane University Journal of Science and Technology Institute
Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi
Published by Gümüşhane University Science and Technology Institute
Cilt/Volume: 10 Sayı/Issue: 1 Yıl/Year: 2020
Üç ayda bir yayımlanır/ *Published four times a year*
ISSN 2146-538X



Sahibi / Owner

Prof. Dr. Halil İbrahim ZEYBEK

Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Adına

On the behalf of Gümüşhane University Science and Technology Institute

Sorumlu Yazı İşleri Müdürü / Editor in Chief

Dr. Öğr. Üyesi Hasan Tahsin BOSTANCI

Baş Editör / Executive Editor

Dr. Öğr. Üyesi Serhat DAĞ

Editörler / Editors

Prof. Dr. Bahri BAYRAM

Prof. Dr. Hüseyin DEMİR

Prof. Dr. Ferkan SİPAHİ

Doç. Dr. Selçuk ALEMDAĞ

Doç. Dr. Emre AYDINÇAKIR

Doç. Dr. İbrahim TURAN

Dr. Öğr. Üyesi. Bülent AKAR

Dr. Öğr. Üyesi Özkan BİNGÖL

Dr. Öğr. Üyesi Lale CONA

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Ali GÜCER

Dr. Öğr. Üyesi Melih OKCU

Öğr. Gör. Salih TÜRK

Dergi Sekreteryası / Secretary

Doç. Dr. Enver AKARYALI

Dr. Öğr. Üyesi Recep ÇAKMAK

Arş Gör. Şener ALİYAZICIOĞLU

Arş. Gör. İlker ERKAN

Arş. Gör. Ömer KARPUZ

Yayın Türü / Publication Type

Yaygın süreli ve hakemli/ Common term and refereed

Yayın Tarihi / Publication Date

15 / 01 / 2020

Hakemli bir dergi olan Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi üç ayda bir çevrimiçi olarak yayımlanmaktadır. Akademik usullere uygun atıf yapmak suretiyle dergide yapılan çalışmalardan yararlanılabilir. Bu dergide yayımlanan çalışmaların bütün sorumluluğu yazarlara aittir.



Yayın Danışma Kurulu / Editorial Advisory Board

- Prof. Dr. Jose Francisco Gomez Aguilar-Cenidet
Prof. Dr. Vecihi AKSAKAL-Bayburt Üniversitesi
Prof. Dr. İsmail Hakkı ALTAŞ-Karadeniz Teknik Üni.
Prof. Dr. Gökhan APAYDIN- Karadeniz Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Zafer ASLAN-Balıkesir Üniversitesi
Prof. Dr. Charyyar Ashyralyyev-Gümüşhane Üniversitesi
Prof. Dr. Fetullah ARIK-Selçuk Üniversitesi
Prof. Dr. Mehmet ARSLAN-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Abdon ATANGANA-Free State University
Prof. Dr. Hasan BALTAŞ-Recep Tayyip Erdoğan Üni.
Prof. Dr. Bahri BAYRAM-Gümüşhane Üniversitesi
Prof. Dr. Fikri BULUT-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Kamil COŞKUNÇELEBİ-Karadeniz Teknik Üni
Prof. Dr. Çetin CÖMERT- Karadeniz Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Günay ÇAKIR-Gümüşhane Üniversitesi
Prof. Dr. Necati ÇELİK-Gümüşhane Üniversitesi-
Prof. Dr. Adem DOĞANGÜN-Uludağ Üniversitesi
Prof. Dr. Abdurrahman DOKUZ-Gümüşhane Üniversitesi
Prof. Dr. Çiğdem SAYDAM EKER-Gümüşhane Üniversitesi
Prof. Dr. Murat EKİNCİ-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Abdelhai ELAZZOZI-Sidi Mohamed Ben Abdellah U.
Prof. Dr. Saffet ERDOĞAN-Harran Üniversitesi
Prof. Dr. Yener EYÜBOĞLU-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Ertan GÖKALP-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Candan GÖKÇEĞLU-Hacettepe Üniversitesi
Prof. Dr. Levent GÜMÜŞEL-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Oğuz GÜNGÖR-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Zülfü GÜROCAK-Fırat Üniversitesi
Prof. Dr. Zakia HAMMOUCH-Moulay Ismail University
Prof. Dr. Cahit HELVACI-Dokuz Eylül Üniversitesi
Prof. Dr. Muazzez ÇELİK KARAKAYA-Selçuk Üniversitesi
Prof. Dr. Necati KARAKAYA-Selçuk Üni.
Prof. Dr. Hakan KARSLI-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Abdullah KAYGUSUZ-Gümüşhane Üniversitesi
Prof. Dr. Cemal KÖSE-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Birgül KURAL-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Murat KÜÇÜK-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Ramazan LİVAOĞLU-Uludağ Üniversitesi
Prof. Dr. Naftiz MADEN-Gümüşhane Üniversitesi
Prof. Dr. Halim MUTLU-Ankara Üniversitesi
Prof. Dr. Salim Serkan NAS-Gümüşhane Üniversitesi
Prof. Dr. Kolade M. OWOLABI-Federal Uni. of Technology
Prof. Dr. Sultan ÖZTÜRK-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Sunil PROHİT- Rajasthan Technical University
Prof. Dr. Abedallah RABABAH-Jordan Uni. Sci. and Tech.
Prof. Dr. M. Burhan SADIKLAR-Karadeniz Teknik Üni.
Prof. Dr. İsmet SEZER-Gümüşhane Üniversitesi
Prof. Dr. Zehra ŞAHİN- Karadeniz Teknik Üni.
Prof. Dr. Selim ŞEN-Gümüşhane Üniversitesi
Prof. Dr. Ahmet TUTUŞ-Kahramanmaraş Sütçü İmam Üni.
Prof. Dr. Coşkun ÜLSER-Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Prof. Dr. Mualla YALÇINKAYA-Karadeniz Teknik Üni.
Prof. Dr. Şükrü YETGİN-Gümüşhane Üniversitesi
Prof. Dr. Keewook YI-Korea Basic Science Institute
Prof. Dr. Ali Osman YILMAZ Karadeniz Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Yong WANG- University of Manchester
Prof. Dr. Emel ABDİOĞLU YAZAR-Karadeniz Teknik Üni.
Prof. Dr. Özcan YİĞİT-Çanakkale 18Mart Üniversitesi
Prof. Dr. Halil YOLCU-Gümüşhane Üniversitesi
Doç. Dr. Enver AKARYALI-Gümüşhane Üniversitesi
Doç. Dr. Bilge BAHAR-Gümüşhane Üniversitesi
Doç. Dr. Cemalettin BALTACI-Gümüşhane Üniversitesi
Doç. Dr. Tufan ÇAKIR-Gümüşhane Üniversitesi
Doç. Dr. Zafer ÇAKIR-Alaaddin Keykubat Üniversitesi
Doç. Dr. Özlem ÇAVDAR-Gümüşhane Üniversitesi
Doç. Dr. Mustafa ÇULLU-Gümüşhane Üniversitesi
Doç. Dr. Fatih DÖNER-Gümüşhane Üniversitesi
Doç. Dr. Elif Çelenk KAYA-Gümüşhane Üniversitesi
Doç. Dr. Afşin Ahmet KAYA-Gümüşhane Üniversitesi
Doç. Dr. Ayberk KAYA- Recep Tayyip Erdoğan Üni.
Doç. Dr. Emine TANIR KAYIKÇI- Karadeniz Teknik Üni.
Doç. Dr. Mustafa KUMRAL-İstanbul Teknik Üni
Doç. Dr. Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU -Karadeniz Teknik Üni.
Doç. Dr. Müdahir ÖZGÜL-Atatürk Üniversitesi
Doç. Dr. Serkan ÖZTÜRK-Gümüşhane Üniversitesi
Doç. Dr. S. Beyza Ö. SARIKAYA-Gümüşhane Üniversitesi
Doç. Dr. Ayhan TOZLUOĞLU-Düzce Üniversitesi
Doç. Dr. Osman ÜÇÜNCÜ-Gümüşhane Üniversitesi
Doç. Dr. Alaaddin VURAL-Gümüşhane Üniversitesi
Doç. Dr. Hilal YILDIZ-Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üni.
Doç. Dr. Cem YÜCEL-Gümüşhane Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Hazan ALKAN AKINCI Artvin Çoruh Üni.
Dr. Öğr. Üyesi Eda Feyza AKYÜREK-Gümüşhane Üni.
Dr. Öğr. Üyesi Yusuf AŞIK-Gümüşhane Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Hacı Alim BARAN-Batman Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet BAŞOĞLU-Gümüşhane Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi İbrahim ÇAVUŞOĞLU-Gümüşhane Üni.
Dr. Öğr. Üyesi Kemal ÇELİK-Gümüşhane Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi İbrahim DÜZGÜN-Gümüşhane Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Muhammet M. KAHRAMAN-Gümüşhane Üni.
Dr. Öğr. Üyesi Selim KAYA-Gümüşhane Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Selami KESLER-Pamukkale Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Nurçin KÜÇÜK KENT-Gümüşhane Üni.
Dr. Öğr. Üyesi Kemal KUVVET-Gümüşhane Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Abdurrahman LERMİ-N. Ömer Halisdemir Üni.
Dr. Öğr. Üyesi Seda NEMLİ- Ege Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Yasin OĞUZ-Gümüşhane Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Zuhul OKCU-Gümüşhane Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Emre ÖZKOP-Karadeniz Teknik Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Abdulveli SİRAT-Gümüşhane Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Birol ŞAHİN- Recep Tayyip Erdoğan Üni
Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Nuri URAL-Gümüşhane Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Uğur ŞİMŞEK-Iğdır Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Yener TOP-Gümüşhane Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Sefa YALVAÇ-Gümüşhane Üniversitesi
Dr. Ilyas KHAN- Majmaah University
Dr. Rizwan Ul HAQ-Bahria University
Dr. Chokka RAVICHANDRAN-Bharathiar University

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Araştırma Makalesi / Research Article

Bünyamin AYGÜN	Developed and Produced New Laterite Refractory Brick Samples Protective for Gamma and Neutron Radiation Using GEANT4 Code <i>GEANT4 Kodunu Kullanarak Gama ve Nötron Radyasyonu için Koruyucu Yeni Laterit Tuğla Örneklerinin Geliştirilmesi ve Üretilmesi</i>	1
Hasan KIR Serkan APAY	Elektrolitik Yöntemle Sert Krom Kaplanan Yapı Çeliğinde Kaplama Parametrelerinin Taguchi Metodu ile Optimizasyonu <i>Optimization of Coating Parameters in Hard Chrome Coated Structural Steel by Electrolytic Method with Taguchi Method</i>	7
Ender EMİR Erkan BAHÇE Mehmet Sami GÜLER	Diz Eklem Protezlerinde Kullanılan UHMWPE Insert Bileşeni için Aşınma Durumunun Diz Eklem Protezi Aşınma Test Simülatörü ile İncelenmesi <i>Investigation of the Wear Condition for the UHMWPE Insert Component Used in Knee Joint Prosthesis with Knee Joint Prosthesis Wear Test Simulator</i>	15
Ezgi TOPÇU	Serbest Duran ve Esnek MnO₂/Grafen Kağıt Elektrot: Dopamin Tayini İçin Yeni Tip Amperometrik Sensör <i>Free-standing and Flexible MnO₂/Graphene Paper Electrode: A Novel Amperometric Sensor for Dopamine Detection</i>	22
Ömer KASIM	Blok Zinciri Mimarisi ile Elektronik Tıp Kayıtlarının Modellenmesi Üzerine Bir Araştırma <i>A Survey on Modeling of Electronic Medical Records with Blockchain Architecture</i>	35
Ferhat YÜKSEL Büşra YAVUZ Cemalettin BALTACI	Hindistan Cevizi Unu ile Zenginleştirilmiş Dut Pestillerinin Bazı Fizikokimyasal, Renk ve Duyusal Özelliklerinin İncelenmesi <i>Investigation of Some Physicochemical, Color and Sensory Properties of Mulberry Pestils Enriched with Coconut Flour</i>	43
Oguz Kagan KOKSAL Erhan CENGİZ Ali TOZAR I. Hakki KARAHAN Gokhan APAYDIN	A Comprehensive Research on Gamma-Ray Attenuation Characteristics of The Metal-Doped Hap and Natural Animal Bone <i>Metal Katkılı Hap ve Doğal Hayvan Kemisinin Gamma-Işını Soğurma Özellikleri Üzerine Kapsamlı Bir Araştırma</i>	51
Kader D. KIRANŞAN	Askorbik Asit'in Amperometrik Tayini için Esnek, Serbest Duran Nikel Sülfür Temelli Grafen Kağıt Elektrotun Geliştirilmesi <i>Development of Flexible, Free-Standing Nickel Sulfide Based Graphene Paper Electrode for Amperometric Determination of Ascorbic Acid</i>	60
Mahmut Can ŞENEL Mevlüt GÜRBÜZ	Mikron Altı Boyutlu Alümina Katkısının ve Soğuk Deformasyon İşleminin Üretilen Alüminyum Kompozit Yapının Mekanik Özellikleri ve Mikroyapısına Etkisi <i>Effect of Submicron-Sized Alumina Addition and Cold Working Process on Mechanical Properties and Microstructure of Aluminum Based Composite Structure</i>	76
Neşe K. ÇAKMAK Gamze T. CANBAZ	TiO₂ Nanopartikülü ve TiO₂/Aktif Çamur Sentezi ile Sulu Çözeltilerden Cu (II) İyonlarının Adsorpsiyonu <i>Removal of Cu(II) ions from Aqueous Solution by Synthesis of TiO₂ nanoparticles and TiO₂/Activated Sludge</i>	86
Yiğit MAHMUTOĞLU Kadir TÜRK	Sualtı Doğalgaz Boru Hatlarındaki Sızıntıların Eğri Uydurma Tabanlı Alınan Sinyalin Gücü Yöntemiyle Konumlandırılması <i>Locating Leakages In The Underwater Natural Gas Pipelines Using Curve Fitting Based Received Signal Strength Method</i>	99
Metin Mutlu AYDIN Sevil KÖFTECİ	Koridor Ortalama Hız İhlal Tespit Sistemlerinin (KOHİTS) Tasarımdan İşletmeye Genel Yapısı ve Çalışma Prensipleri Üzerine Bir Araştırma: Toprakkale Örneği <i>An Investigation on General Structure and Working Principle of Corridor Average Speed Enforcement Systems (KOHİTS) from Design to Operation: Toprakkale Case</i>	109

Esma AKYILDIZ Ayşegül SARAL Tuba KÖSE Azer ÖZAD DÜZGÜN	Klinik <i>E.coli</i> İzolatlarında Virülans Faktör Genlerinin ve Genişlemiş Spektrumlu Beta Laktamazların Araştırılması <i>Investigation of Virulence Factor Genes and Extended Spectrum Beta Lactamases in Clinical <i>E.coli</i> Isolates</i>	122
Lütfiye K. DALKILIÇ Semih DALKILIÇ İsmail KORKMAZ	Geleneksel Kahvaltılık Zahterin Antimikrobiyal Etkisi <i>Antimicrobial Effect of Traditional Breakfast Zahter</i>	128
Oğuz OĞUR Sezgin DEMİR	Newtonyen Olmayan Lebesgue Ölçüsü <i>Non-Newtonian Lebesgue Measure</i>	134
Selim KARAHAN Arif KARADEMİR	Kâğıt Fabrikası Arıtım Suyu Çamurunun Diğer Atık Kâğıtlarla Birlikte Ambalaj Kartonü Üretiminde Değerlendirilmesi <i>Evaluation of Paper Mill Treatment Water Sludge in Container Box Cardboard Production with Other Waste Papers</i>	140
Kazım KUMAŞ Mustafa AYAN Ali Özhan AKYÜZ Afşin GÜNGÖR	Antalya İli Meteorolojik Verileri Yardımıyla Hava Sıcaklığının Yapay Sinir Ağları Metodu ile Tahmini <i>Estimation of Air Temperature by Artificial Neural Networks with Meteorological Data for Antalya Province</i>	146
Lina İSRAEL İSRAİL Kemal KÖSEOĞLU	Fosfojips Katkısının Duvar Karosu Opak Sır Fiziksel Özelliklerine Etkisi <i>The Effect of Phosphogypsum Addition on Physical Properties of Wall Tile Opaque Glaze</i>	155
Tunç UZLU Ediz ŞAYKOL	Evaluating a Player's Network Class in a Multiplayer Game with Fuzzy Logic <i>Video Oyunlarında Bulanık Mantık ile Ağ Sınıfı Değerlendirilmesi</i>	163
Aynur BÜYÜKUTKU Aylin GEÇER	Trakya Havzası Kuzeybatısında Hamitabat Formasyonu Denizaltı Yelpeze Kumtaşlarının Rezervuar Potansiyeli <i>Reservoir Potential of the Hamitabat Formation Submarine Fan Sandstones, Northwest of Thrace Basin</i>	174
N. E. AKMAN GÜNDÜZ Sevcan MERCAN Özgür ÖZCAN	Effect of Cadmium and Lead on Total Hemocyte Count of <i>Achroia grisella</i> Fabr. (Lepidoptera: Pyralidae) <i>Kadmiyum ve Kurşunun <i>Achroia grisella</i> Fabr. (Lepidoptera: Pyralidae)'nın Toplam Hemosit Sayısına Etkisi</i>	190
Habib DOĞAN	Nem ve Frekans Bağlı Olarak Kayısı ve Erik Yapraklarının Dielektrik Özelliklerinin Dalga Kılavuzu İletim Hattı Yöntemiyle Belirlenmesi <i>Determination of Dielectric Properties of Apricot and Plum Leaves by Waveguide Transmission Line Method depending on Moisture Content and Frequency</i>	195
Mehmet MERDAN Özge ALTAY Zafer BEKİRYAZICI	Investigation of the Behaviour of Volterra Integral Equations with Random Effects <i>Volterra İntegral Denklemlerinin Rastgele Etkilerle Davranışlarının İncelenmesi</i>	205
Nusret KAYA	Konfokal Raman Mikroskobu ile Bilinmeyen Polimer Tabanlı Bir Kompozit Malzemenin Tanımlanması ve Kemometrik Yöntem Kullanarak Karışım Oranlarının Belirlenmesi <i>Defining an Unknown Polymer Based Composite Material by Confocal Raman Microscopy and Determination of Mixing Ratios Using Chemometric Method</i>	217
Burcu HASANÇEBİ Yüksel TERZİ Zafer KÜÇÜK	Madde Güçlük İndeksi ve Madde Ayırt Edicilik İndeksine Dayalı Çeldirici Analizi <i>Distractor Analysis Based on Item Difficulty Index and Item Discrimination Index</i>	224
Fatma Buğlem YALÇIN Nurgül OKUR	General Convexity of Multidimensional Functions and Related Hermite-Hadamard Type Integral Inequalities <i>Çok Boyutlu Fonksiyonların Genelleştirilmiş Konveksliği ve İlgili Hermite-Hadamard Tipi İntegral Eşitsizlikleri</i>	241
Süleyman ŞENYURT Kemal EREN	Smarandache Curves of Spacelike Anti-Salkowski Curve with a Spacelike Principal Normal According to Frenet Frame <i>Spacelike Asli Normalli Spacelike Anti-Salkowski Eğrisinin Frenet Çatısına Göre Smarandache Eğrileri</i>	251
Fahrettin KOYUNCU Asım SOYLU	Z= 122 İzotoplarının Alfa Bozunum Zincirleri ve Kendiliğinden Fisyon Yarı-Ömür Hesapları <i>Alpha Decay Chains and Spontaneous Fission Half-Life Calculations of Z=122 Isotopes</i>	261

- Selçuk ÖZYÜREK **Investigation of Relationship between Udder Morphology, Lactation Traits and Milk Components in Morkaraman and Awassi** **268**
Morkaraman ve İvesi Koyunlarında Meme Morfolojisi, Laktasyon Özellikleri ve Süt Bileşenleri Arasındaki İlişkinin Araştırılması
- Derya ÜNLÜ **Biyoyakıt Bütanolün Metal Organik Kafes (MOF) içeren Karışık Matrisli UiO-66/PVA Membranlar Kullanılarak Pervaporasyon Prosesi ile Dehidrasyonu** **275**
Dehydration of Biofuel Butanol Using Mixed Matrix PVA/UiO-66 Membranes Containing Metal Organic Framework By Pervaporation Process

Derleme Makalesi / Review Article

- Mustafa YILDIZ **Kuraklık Stresi ve Bitki Proteomiği** **286**
Fadimana KAYA *Drought Stress and Plant Proteomics*
Hakan TERZİ
-

Developed and Produced New Laterite Refractory Brick Samples Protective for Gamma and Neutron Radiation Using GEANT4 Code

GEANT4 Kodunu Kullanarak Gama ve Nötron Radyasyonu için Koruyucu Yeni Laterit Tuğla Örneklerinin Geliştirilmesi ve Üretilmesi

Bünyamin AYGÜN*

Department of Electronics and Automation, Vocational School, Ağrı İbrahim Çeçen University, Ağrı, Turkey

• Geliş tarihi / Received: 29.05.2019 • Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 10.09.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 23.09.2019

Abstract

In this study, high performance for radiation shielding, new type brick samples have been designed and produced, these containing in different percentages materials such as silicon dioxide, chromium oxide, aluminium oxide, hematite, bismuth oxide, manganese oxide, barium titanate oxide, titanium oxide calcium oxide, nickel oxide, zirconium oxide, lead oxide. Fast neutron shielding parameters, such as total macroscopic cross section effect, mean free path and transmission number have been calculated by using Monte Carlo Simulation Geant4 code. Neutron absorbed dose experiments have been carried out by using 4.5 MeV energy ^{241}Am -Be fast neutron source and BF_3 gas neutron detector. The obtained results have been compared with paraffin and conventional concrete, to determine the radiation shielding capacity of new brick samples. Some interaction parameters for gamma radiation, such as the mass attenuation coefficient and half-value layer (HVL) have been calculated by using WinXCom software, the results have been compared with conventional and basalt heavy concrete. It is found that, the new type brick samples show good shielding capacity for both neutron and gamma radiation. These new type brick samples can use has been determined for shielding material, in nuclear medicine, in the storage of radioactive waste and nuclear power plants.

Keywords: Geant4, Gamma and Neutron, Laterite Brick, Shielding

Öz

Bu çalışmada, radyasyon zırhlamak için farklı yüzdelerde silikon dioksit, krom oksit, alüminyum oksit, hematit, bizmut oksit, mangan oksit, baryum titanat oksit, titanyum oksit kalsiyum oksit gibi malzemeler içeren yüksek performanslı yeni tip tuğla numuneleri tasarlandı ve üretildi. Toplam makroskobik tesir kesit, ortalama serbest yol ve transmisyon sayıları gibi hızlı nötron zırhlama parametreleri, Monte Carlo Simulation Geant4 kodu kullanılarak hesaplandı. Nötron soğurma deneyleri 4.5 MeV enerji ^{241}Am -Be hızlı nötron kaynağı ve BF_3 gazlı nötron dedektörü kullanılarak yapıldı. Yeni tuğla örneklerinin radyasyon kalkını kapasitesini belirlemek için elde edilen sonuçlar, parafin ve geleneksel beton ile karşılaştırıldı. Gama radyasyonu için kütle zayıflatma katsayısı ve yarı değer kalınlığı (HVL) gibi bazı etkileşim parametreleri WinXCom yazılımı kullanılarak hesaplandı, sonuçlar geleneksel ve basalt ağır beton ile karşılaştırıldı. Yeni tip tuğla numunelerinin hem nötron hem de gama radyasyonu için iyi zırhlama kapasitesi gösterdiği tespit edildi. Bu yeni tip tuğla numunelerinin, nükleer tıpta, radyoaktif atıkların depolanmasında ve nükleer enerji santrallerinde zırhlama malzemesi olarak kullanılabilceği belirlendi.

Anahtar kelimeler: Geant4, Gama ve Nötron, Laterit Tuğla, Zırhlama

*Bünyamin AYGÜN; baygun35@hotmail.com, Tel: (0505) 825 57 26, orcid.org/0000-0002-9384-1540

1. Introduction

Radiation use in many areas, for example, in the agriculture, to mutate seeds for more fertility, to detect water leaks in the dams, in nuclear medicine, diagnosis and treatment of diseases, in industry for material radiography, in the nuclear power plants for energy production (US. NRC, 2017). During these applications, radiation may leak, so protection from radiation is the most important topic to be investigated in nuclear studies. One of the most widely used materials for against emitted radiation is heavy concrete and it has been improved (Singh et al., 2008; Ne ville, 1989). When the radiation interacts with the heavy concrete shield material, high temperature occurs in the material which causes stress and crack on the concrete. This may lead to radiation leaks (Wandschneider et al., 1982). So high temperature resistance is needed for the new shielding materials in the nuclear application. Bricks are the most widely used basic structural materials in the building sector, for its high temperature and corrosion resistant. The brick's main material is natural clay minerals include kaolin and shale (TBPO., 1992). To increase their chemical and heat resistance, different ratios of manganese, barium, chromite, iron oxide, barium carbonate and other additive minerals are added to the structure. These types of refractory brick samples are able to withstand high temperatures at 1800-2000 °C. Bricks can be produced with different content and various mineral to use in radiation shielding. For example, in a study new refractory brick have been produced using high ratio, fly ash and clay for gamma and neutron radiation shielding (Harjinder et al., 2016). In another study, a brick sample designed and produced to be used to store gamma radiation source (van der Graaf et al., 2011). Shielding properties of some brick samples for gamma irradiation have been researched by Awadallah and Imran. It has been reported that gamma ray attenuation coefficient of brick is higher than concrete (Awadallah et al., 2007). Kharitonov developed a new brick sample and performed it at the thermal neutron shielding experiments. It is found that, thermal neutron absorption capacity of new brick samples is greater than graphite which used shielding thermal neutron commonly. (Kharitonov., 2002).

Laterite is a red colored soil with abundant iron and aluminium hydroxide and this is used for making bricks commonly. However, it might be improved with different mineral additives to be used in the radiation shielding study.

In the present paper, four new laterite refractory brick samples with different ratios of Cr₂O₃ and other minerals which have high thermal and radiation resistance, have been developed for biological protection at the radiation applications. Total macroscopic cross section (cm⁻¹) for neutron radiation, mass attenuation coefficients (MACs), linear attenuation coefficients, mean free path (MFP), half value layer (HVL) values for gamma radiation were theoretically calculated and experimental equivalent dose rate measurements have been carried out for 4.5 Me V energy, fast neutron radiation.

2. Materials and Method

2.1. Monte Carlo simulation codes Geant4

Geant4 is a kit that can simulate the interactions of particles and radiation through matter. This kit is used for studies in different areas such as high energy, nuclear and accelerator physics, medicine and space sciences. In addition to, it is also used in tracking, geometry, physics models, electromagnetic, hadronic and optical processes, over a wide energy range from 250 eV to the TeV energy range (Agostinelli et al 2003). Comprehensive information can be found at www.Geant4.org.

2.2 Theoretical basis

Microscopic cross-section (σ) refers to the possibility of a neutron particle to interact with a single nucleus, which can be expressed as an equivalent interaction effective area. According to the energy of the neutron, this cross section may vary. The neutron interaction probability with a certain volume of target material depends not only on the microscopic cross section of the individual nuclei, but also on the number of nuclei of target material. Therefore, this interactions probability can be defined the macroscopic cross section (Σ) (Murray et al., 2014).

$$N = \frac{\rho}{A} N_A \quad (1)$$

Where, N atomic density of interaction material (atoms/cm³), ρ is the density of interaction material (g/cm³), N_A is the Avogadro number, A is the interaction area (cm²).

$$\Sigma = \sigma N (1/cm) \quad (2)$$

$$\sigma t = \sigma_{scattering} + \sigma_{absorption} = \sigma_{scattering} + (\sigma_{capture} + \sigma_{fission}) \quad (3)$$

$$\Sigma_{Total} = \Sigma_{scattering} + \Sigma_{absorption} +$$

$$\Sigma_{capture} + \Sigma_{fission} \quad (4)$$

The transmission is defined neutron numbers which penetrate, passing from the target material. The low number of neutrons indicates that the material has a high neutron capturing capacity. In this paper, to find the number of neutrons passing through the samples, all samples have been interacted with 100000 neutron by using Monte Carlo simulation the Geant4 code. The obtained results are shown in Table 2.

When mono energetic gamma ray interaction with a material, energy of gamma rays decreases, this is depending on the thickness of the material and according to, the exponentially Lambert Beer law.

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)t} \quad (5)$$

Where, I_0 and I are the coming and transmitted energy of photons respectively. μ (cm^{-1}) and $\frac{\mu}{\rho}$ (cm^2g^{-1}) are the linear and mass attenuation coefficients (MACs), ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) is the density and t (cm) is the thickness of the target material.

The mean free path (MFP) is defined, with a target material the radiation interaction properties and this is expressed as the average distance between the two interactions of radiation and this is given as follows:

$$MFP = \frac{1}{\mu} \quad (6)$$

Where, μ is the linear attenuation coefficients of the target materials.

The HVL is a thickness of material require to reduce the coming energy of the gamma ray to its half and it can be defined as follows:

$$HVL = \frac{\ln(2)}{\mu} = \frac{0.639}{\mu} \quad (7)$$

The theoretical mass attenuation coefficient, linear attenuation coefficients, half value layer, mean free path has been calculated by using Win XCOM software for gamma radiation of the samples (Gerward et al., 2004).

2.3. Sample Preparation

Materials used in production of the laterite refractory brick samples and mixing ratios have been determined by using Monte Carlo simulation Geant4 code. As shown in Table 1, in the

production of samples, materials such as hematite (Fe_2O_3), Nickel oxide (NiO), aluminium oxide (Al_2O_3), chrome oxide (Cr_2O_3), silicon dioxide (SiO_2), bismuth oxide (Bi_2O_3), zirconium oxide (ZrO_2), barium titanate oxide (BaTiO), calcium oxide (CaO) and manganese oxide (MnO) have been used. Determined materials and cement, at the calculated mass ratios with dry powder form was homogeneous mixed with the selected additives. The water has been added and mortar made, this was poured into moulds, air has been removed from the moulds with vibration movement. The moulds have been kept to get rid of at room temperature of 22-24 °C. Then produced samples have been kept in throughout at 50 °C for 12 h, at 100 °C for 24h and at 900 °C, for 2h by using laboratory-type electric furnace. Weight loss and thickness changes of the samples have been measured after drying process, thus temperature resistance has been determined. Many simulation trials were carried out by using GEANT4 simulation code to define the mass component ratios of the laterite refractory brick samples and they have been given in Table 1.

Table 1. Mass combination ratio of new laterite brick samples (%)

Component	NLB1 ($\rho=4.62$ g/cm^3)	NLB2 ($\rho=4.8$ g/cm^3)	NLB3 ($\rho=3.4$ g/cm^3)	NLB4 ($\rho=4.1$ g/cm^3)
Cement	10	20	17	17
Water (H ₂ O)	5	10	8	8
Hematite (Fe ₂ O ₃)	58	35	20	40
Aluminum oxide (Al ₂ O ₃)	10	10	15	10
Silicon dioxide (SiO ₂)	5	2	10	5
Nickel oxide (NiO)	-	5	-	-
Chrome oxide (Cr ₂ O ₃)	10	15	12	15
Bismuth oxide (Bi ₂ O ₃)	2	-	-	-
Zirconium oxide (ZrO ₂)	-	3	-	-
Barium titanate oxide (BaTiO)	-	-	5	5
Calcium oxide (CaO)	-	-	8	-
Manganese oxide (MnO ₂)	-	-	5	-

2.1. Neutron Dose Transmission Experiments

The properties shown in Table 2, the ²⁴¹Am/Be alpha-beryllium neutron source and Canberra NP100B proportional neutron counter have been used for neutron equivalent dose measurements. Firstly, source background (D₀) has been determined, without the sample between the source and detector. The samples have been placed between the source and detector. After

measurements, D values have been determined for each sample. Then absorbed dose values have been detected in all samples, by using ($D_s=D-D_0$) equation. Experimental measurement system is shown in Figure 1 (a-b).

Table 2. Radiation properties of $^{241}\text{Am-Be}$ neutron source

Physical half-life: 432.2years Specific activity: 127GBq/g			
Principle Emissions	E_{max} (keV)	E_{eff} (keV)	Dose rate ($\mu\text{Sv/h} / \text{GBqat1m}$)
Gamma/X-rays	13.9(42.7) 59.5(35.9)	-	-
Alpha	5.443 (12.8%) 5.486 (85.2%)	-	85
Neutron	-	4.5MeV	2

<http://stuarthunt.com/pdfs/Americium 241Beryllium.pdf>

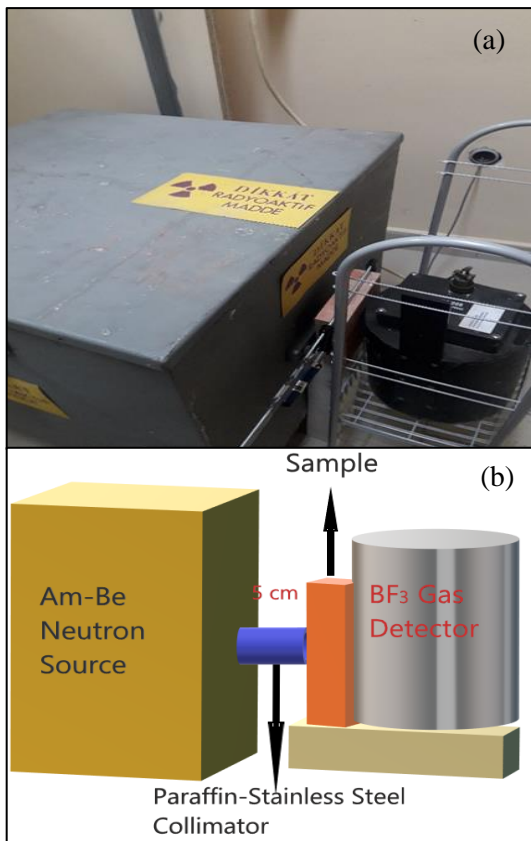


Figure 1. (a-b).Experimental measurement system

3. Results and Discussion

In this paper, four different new types of hematite (Fe_2O_3) based new laterite refractory brick samples are designed and produced; the chemical components are shown in Table 1. Both experimental and theoretically (Total macroscopic cross section, mean free path and transmission numbers) fast neutron shielding parameters have been determined for each sample, by using Monte Carlo simulation Geant4 code and obtained results

have been compared with paraffin and conventional concrete.

Table 3. Mean free path, Transportation values of the samples 4 cm thick

Sample code	Mean Free Path (mm)	Transmission Number
Paraffin	1.7223 ± 0.0135	44014
CC	1.7783 ± 0.1429	50662
NLB1	1.6945 ± 0.0136	39031
NLB2	1.6553 ± 0.0125	34158
NLB3	1.7141 ± 0.0113	41801
NLB4	1.6852 ± 0.0132	39240

NLB: New laterite brick, CC: Conventional concrete

Considering at the results of Table 3, both number of neutrons passing through new materials and mean free path values are low according to reference samples. The lower of these two parameters mean that the neutron absorption forces of the new materials are high.

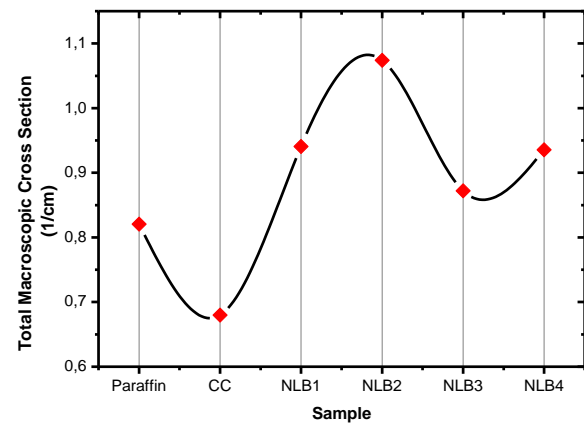


Figure 2. Total Macroscopic Cross Section (cm^{-1})

As shown in Fig. 2. Total Macroscopic Cross Sections values of new brick samples are bigger than paraffin and conventional concrete. So new brick materials have high possibility of neutrons interaction. As a result, new brick samples have good moderator ability.

Neutron equivalent absorbed dose measurements

As shown in Fig. 1 (a-b), the geometrical arrangement of the neutrons, all samples have been placed between the source and detector source, has been exposed to neutron bombardment. The dose values of the samples have been determined and the results have been given in Table 3.

Table 3 clearly shows, absorbed, equivalent dose rates of all new brick samples are bigger than paraffin and conventional concrete. Especially,

according to others samples NLB 2 sample has high total macroscopic cross section and neutron absorption ability, because this sample is both high bulk density and contains nickel oxide (NiO) and bismuth oxide (Bi₂O₃) minerals that have big neutron total macroscopic cross section. These results are evidence that all NBL samples possess highest shielding ability better than the paraffin and conventional concrete.

Table 3. Equivalent absorbed dose results

Sample	Equivalent Dose Rates Absorbed by Samples (µSv/h)	Absorbed Dose Rate (%)
Background	1.2036	-
Paraffin	0.4815	40%
CC	0.3672	30%
NLB1	0.7203	59%
NLB2	0.8048	66%
NLB3	0.6201	51%
NLB4	0.7495	62%

Gamma-Ray shielding parameter calculations

Theoretically the most important gamma-ray shielding parameters such as mass attenuation coefficient (MAC), and half value layer (HVL) of the samples have been calculated by using the Beer-Lambert law and Win-XCOM software in the continuous energy range from 0.015 to 15 MeV. (Madbouly, et. al., 2016; Berger, et.al., 1987). Obtained results have been compared with conventional concrete and basalt magnetite concrete, as shown in Table 4 and in Figure 3.

According to Table 4 theoretical mass attenuation coefficient values of all NLB are bigger than conventional concrete and basalt magnetite heavy concrete. Furthermore, the MAC values are bigger in the low energy regions, whereas smaller in the high energy regions. These results mostly depend on the chemical compositions of material and the mass component percent ratio of the samples and incoming gamma ray energy. In the low energy region, it can be understand that the MAC values drop, according to the increase in gamma ray energy of all the samples. This situation has been caused by the photoelectric absorption and the effective cross section which inversely proportional to the gamma-ray energy in this region. In the middle energy region (about 1 MeV) Compton scattering is dominant, but no sharp decrease occurs in MAC values depending on increasing gamma ray energy. When Table 4 is examined, it is seen that the NLB1 and NLB2 samples have big MAC values for almost all energies compared with other materials. This events may depend on contains a different type mineral concentration of these samples. Also, this

clearly shows, the samples of NLB1 and NLB2 have both high effective atomic number and electron, bulk density.

Table 4. Mass attenuation coefficient (cm²/g) values of samples

Mass Attenuation Coefficient (MAC)						
Energy (MeV)	CC	BMC	NLB1	NLB2	NLB3	NLB4
0.015	7.054	20.575	31.343	26.423	22.621	27.415
0.02	3.105	9.208	14.744	12.937	10.131	12.315
0.03	1.048	2.974	4.7821	4.187	3.2738	3.970
0.04	0.541	1.376	2.180	1.911	2.191	2.495
0.05	0.358	0.790	1.217	1.071	1.245	1.403
0.06	0.275	0.526	0.779	0.691	0.805	0.897
0.08	0.204	0.310	0.420	0.380	0.436	0.475
0.1	0.175	0.228	0.3620	0.264	0.295	0.315
0.15	0.143	0.157	0.201	0.167	0.178	0.184
0.2	0.127	0.132	0.151	0.136	0.141	0.143
0.3	0.109	0.109	0.114	0.109	0.111	0.111
0.4	0.097	0.096	0.097	0.096	0.096	0.096
0.5	0.088	0.087	0.087	0.086	0.087	0.086
0.6	0.081	0.080	0.080	0.079	0.080	0.079
0.8	0.071	0.070	0.069	0.069	0.069	0.069
1	0.064	0.063	0.068	0.064	0.062	0.065
1.5	0.052	0.051	0.050	0.051	0.051	0.050
2	0.045	0.044	0.043	0.044	0.044	0.043
3	0.037	0.037	0.036	0.036	0.036	0.036
4	0.030	0.031	0.032	0.032	0.032	0.032
5	0.029	0.030	0.031	0.030	0.030	0.030
6	0.027	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028
8	0.024	0.026	0.027	0.026	0.026	0.026
10	0.023	0.025	0.026	0.025	0.025	0.025
15	0.021	0.024	0.025	0.025	0.024	0.025

CC: Conventional concrete, BMC: Basalt magnetite concrete, NLB: New laterite brick

The half-value layer (HVL) indicates, thickness of target material where half of the incident energy has been attenuated. As it is photon energy dependant, increasing the penetrating energy of photons leads to an increase in material's HVL. For four new laterite brick samples between at 0.015-15 MeV photon energies have been calculated, then the results are given in Fig 3. Have been compared with conventional concrete and basalt magnetite heavy concrete.

It has been determined that, the all NLB samples have HVL values smaller than in the conventional concrete and basalt heavy concrete. When a material has small HVL value the material has high gamma ray absorption ability (Ott et al., 1989). These results showed that all new laterite samples have high gamma-ray absorption capacity

between 0.15-15 MeV energy, according to conventional concrete and basalt heavy concrete.

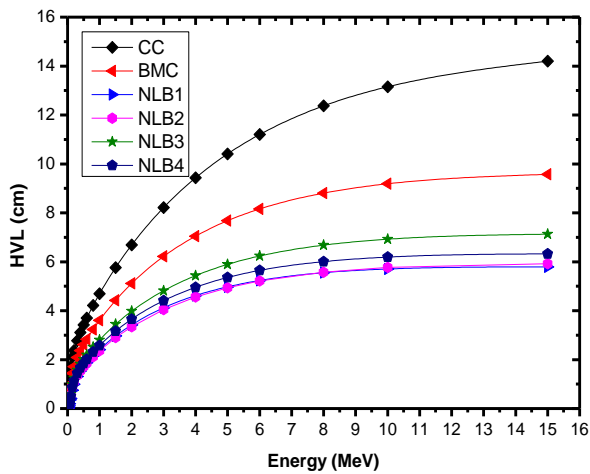


Figure 3. Half value layer at continuous energy range (HVL)

4. Conclusion

In this study, high temperature resistant new laterite brick samples have been designed and produced in four different types. For 4.5 MeV fast neutron particles shielding parameters such as total macroscopic cross section, mean free path and transmission number have been calculated theoretically. Furthermore, experimental the equivalent absorbed dose rates have been determined for fast neutron radiation. It has been determined both the total macroscopic cross section, mean free path, transmission number values and absorption ability for fast neutron particles, better than the paraffin and conventional concrete.

Mass attenuation coefficients (cm^2/g) and half value layer (HVL) have been calculated all of the samples for the gamma-ray energy range of 0.015 MeV to 15 MeV. All results have been compared with conventional concrete and basalt heavy concrete, it is seen that, all NLB samples have gamma-ray shielding capacity higher than conventional concrete and basalt heavy concrete. Both the experimental and the theory results prove, new laterite brick samples have very superior protection ability for both neutron and gamma radiation applications fields in determining energies. In this study, new shield materials have been developed to advance the field of nuclear technology the availability of these materials has been tested in nuclear applications for radiation safety.

References

- Agostinelli, S. et al., 2003. Geant4 simulation toolkit Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 506, 250-303.
- Awadallah M.I. and Imran, M.M.A., 2007. Experimental investigation of γ -ray attenuation in Jordanian building materials using Science and Technology of Nuclear Installations 5 HPGe-spectrometer. Journal of Environmental Radioactivity, 94, 129-136.
- Berger, M.J. and Hubbell, J.H. 1987. XCOM: Photon Cross Sections Database, NBSIR.
- Gerward, G., Guilbert, L., Jensen, N., Leyring, K.B. H., 2004. WinXCom-a program for calculating X-ray attenuation coefficients, Radiat. Phys. Chem., 71-653.
- Harjinder, S.M., Gurdarshan, S.B., Kulwinder, S.M. and Gurmel, S.M., 2016. Experimental Investigation of Clay Fly Ash Bricks for Gamma-Ray Shielding, Nuclear Engineering and Technology, 48, 1230-1236.
- Kharitonov, V.I., 2002. Radiation shielding bricks from metallurgical products, Industrial Ceramics, 22, 169-174.
- Madbouly, A.M. and Atta, E.R., 2016. Comparative Study between Lead Oxide and Lead Nitrate Polymer as Gamma-Radiation Shielding Materials. Journal of Environmental Protection 7, 268-276.
- Murray, R.L. and Holbert, K.E., 2014. Nuclear Energy: An Introduction to the Concepts, Systems, and Applications of Nuclear Processes, 7th ed., Elsevier Butterworth-Heinemann.
- Neville, A.M., 1989. Properties of Concrete. ELBS.
- Ott, K.O., Bezella, W.A., 1989. Introductory Nuclear Reactor Statics. American Nuclear Society, Revised edition ISBN: 0 894, 48033-2.
- Singh, K.J., Singh, N., Kaundal, R.S. and Singh, K., 2008. Gamma-ray shielding and structural properties of PbO-SiO_2 glasses. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 266, 944-948.
- TBPO (Trends in Brick Plant Operations), 1992. The American Ceramic Society Bulletin. pp. 69-74.
- USNRC (United States Nuclear Regulatory Commission), 2017. Uses of Radiation.
- van der Graaf, E.R., Limburg, J., Koomans, R.L. and Tijs, M., 2011. Monte Carlo based calibration of scintillation detectors for laboratory and in situ gamma ray measurements. Journal of Environmental Radioactivity, 102, 270-282.
- Wandschneider, R. and Pick, R., 1982. Ver Concrete, Masonry, Screed and Plaster, Radiation Protection Techniques Concrete Information Verlag, 22, 47-50.

Elektrolitik Yöntemle Sert Krom Kaplanan Yapı Çeliğinde Kaplama Parametrelerinin Taguchi Metodu ile Optimizasyonu

Optimization of Coating Parameters in Hard Chrome Coated Structural Steel by Electrolytic Method with Taguchi Method

Hasan KIR^{1,a}, Serkan APAY^{*2,b}

¹EAE Technology A.Ş., İkitelli Organize Sanayi Bölgesi, 34490, İstanbul

²Düzce Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Makine ve İmalat Mühendisliği Bölümü, 81620, Düzce

• Geliş tarihi / Received: 14.03.2019

• Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 17.09.2019

• Kabul tarihi / Accepted: 23.09.2019

Öz

Sert krom kaplama, metallere aşınma direnci, korozyon direnci ve dekoratif görüntü kazandırmak amacıyla yapılan bir yüzey kaplama işlemidir. Kaplama işlemi metallere birçok farklı kaplama metodu ile uygulanabilmektedir. Bunlar; kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), diğer plazma kaplama yöntemleri, yüksek hızda oksijen-yakıt püskürtme (HVOF) ve elektrolitik kaplama yöntemleridir. Elektrolitik sert krom kaplamada kaplama parametreleri büyük önem taşımaktadır. Akım yoğunluğu, elektrolitik banyo sıcaklığı, anot katot arası mesafe, banyo pH oranı ve kaplama süresi önemli parametrelerdir. Bu çalışmada, yapı çeliğinin sertlik özelliklerine, elektrolitik yöntemle sert krom kaplama parametrelerinden akım yoğunluğu, banyo sıcaklığı ve anot katot mesafe değerleri incelenmiş ve optimum sertlik değerleri tespit edilmiştir. Taguchi L_{18} ortogonal dizin sıralamasına göre uygulanmış deneysel çalışma sonucunun değerlendirilmesinde Sinyal/Gürültü (S/N) oranı temel alınmıştır. Kontrol faktörlerinin sonuçlara etkisi Varyans analizi (ANOVA) kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, Taguchi yöntemi ile hesaplanan optimizasyon değerleri ile deneysel çalışmada kullanılan aynı değerlerde en yüksek sertlik değerine ulaşıldığı görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Elektrolitik Yöntem, Sertlik, Sert Krom Kaplama, Taguchi Metodu

Abstract

Hard chrome plating is a surface coating process to give metals wear resistance, corrosion resistance and decorative appearance. The coating process can be applied to metals with many different coating methods. These; chemical vapor deposition (CVD), physical vapor deposition (PVD), other plasma coating methods, high-speed oxy-fuel injection (HVOF) and electrolytic coating methods. Plating parameters are very important in electrolytic hard chromium plating. Current density, electrolytic bath temperature, distance between anode cathode, bath pH ratio and coating time are important parameters. In this study, hardness properties of structural steel, current density, bath temperature and anode- cathode distance values of hard chrome plating parameters were investigated by electrolytic method and optimum hardness values were determined. Signal/Noise (S/N) ratio was used in the evaluation of Taguchi L_{18} orthogonal sequence. The effect of control factors on the results was calculated using Variance Analysis (ANOVA). As a result, it was observed that optimization values calculated with Taguchi method and highest hardness values were reached in the same values used in the experimental study.

Keywords: Electrolytic Method, Hardness, Hard Chrome Plating, Taguchi Method

*^bSerkan APAY; serkanapay@duzce.edu.tr, Tel: (0380) 542 11 33/2252, orcid.org/0000-0003-4624-9082

^aorcid.org/0000-0001-5526-8467

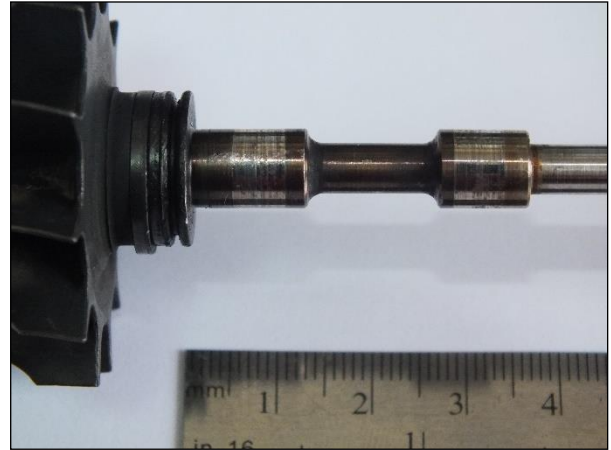
1. Giriş

Makine imalat endüstrisinde çelik malzemeler sahip oldukları özelliklerden dolayı yoğun olarak tercih edilmektedir. Bu malzemeler ya sahip olduğu mekanik özelliklerle ya da mekanik özellikleri iyileştirme sonrasında makine parçası olarak kullanılmaktadırlar. Mekanik özelliklerin değiştirilmesi sertlik, aşınma ve korozyon direncinin iyileştirilmesi olarak gerçekleştirilmektedir. İyileştirme işlemleri yüzey işlemleri olarak da bilinen kaplama yöntemleri ile yapılmaktadır. Bazı durumlarda yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi ısıl işlemler ile yapılmaktadır. Hem ısıl işlemlerde hem de yüzey kaplamalarında amaç imalatı yapılacak parçanın çalışacağı ortama uygun hale getirilmesi amaçlanmaktadır. Dekoratif amaçlı olarak yapılan kaplamalarda bulunmaktadır (Saraç, 1995; Perianu, 2016). Kaplama işlemleri, kimyasal çöktürme yöntemleri (PVD ve CVD), termal yöntemler (Plazma kaplama, HVOF vb.) ve sıcak daldırma ve elektrolitik olarak uygulanmaktadır (Lausmann, 1996; Bozyazı vd., 2004; Bolelli vd., 2006). Kimyasal ve termal kaplama yöntemleri ile kıyaslandığında elektrolitik kaplama yöntemi daha ekonomiktir (Borisenko vd., 2017).

Elektrolitik kaplama yöntemlerinden sert krom kaplama, makine parçaları, otomotiv araç gereçleri ve takım malzemelerinin ve aşınma karakteristiklerini iyileştirmek için kullanılmaktadır (Browning, 1994; Chen vd., 1996; Rebholz vd., 1999). Aşınma, makine parçalarında ve birbirleri ile temas halinde çalışan otomobil parçalarında yüzeylerde oluşan, malzeme kaybı olarak görülen bir problemdir (Lindsay, 1999; Schlesinger vd., 2014). Yeterli yağlamanın olmadığı durumlarda, motor parçalarında bu aşınma türleri sıkça görülebilmektedir (İpek vd., 2006). Şekil 1'de yeterli yağlama olmadığı için aşınan turbo şarj mili görülmektedir. Turbo şarj mili gibi çeliklerde, geleneksel yöntemleri (ısıl işlemler vb. yöntemler) ile aşınma direnci kazandırılmaya çalışıldığında parçalarda boyut toleranslarını kaybolması ve istenen yeterlilikte sertlik değerlerine ulaşamaması gibi sorunlar ortaya çıkacaktır (Kahraman vd., 2013). Aşınan parçalarla ilgili olarak malzemenin tokluk ve sertlik gibi mekanik değerleri önemli unsurlardır (Doubek vd., 2011; Demirsöz vd., 2018).

Aşınma problemini en aza indirmek için genellikle uygulanan işlem aşınan yüzeyi, aşınmaya karşı dirençli hale getirmektir. Elektrolitik sert krom kaplama yapılan önceki çalışmalarda, numunelerde artan yüzey sertliği ile

aşınma direncinin de arttığı görülmüştür (Fedrizzi vd., 2002). Barbato ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, elektrolitik sert krom kaplanan 1045 çelik malzemede sertliğin arttığını görmüşlerdir (Salvador Barbato vd., 2008). Karuppasamy ve arkadaşları, 50CrMo4 şaft mili üzerine yapmış oldukları sert krom kaplama ile aşınma direncinin ve sertlik değerlerinin arttığını tespit etmişlerdir (Karuppasamy vd., 2018). Almotairi ve arkadaşları, 416 kalite paslanmaz çelik mil üzerine sert krom kaplama yapmışlar ve milin korozyon direnci ile aşınma direncinde artış olduğunu görmüşlerdir (Almotairi vd., 2016).



Şekil 1. Yetersiz yağlama sonucu aşınmış turbo şarj mili

Bir ürün geliştirme işlemlerinde ön deneysel çalışmalar yapmak, üretim esnasındaki birçok problemi önceden görüp önlemini alma ve ürün kalitesini daha iyi hale getirmek için yapılmaktadır. Deneysel çalışmaları gerçekleştirmek için iyi bir deney tasarımına ihtiyaç duyulmaktadır. Bazı çalışmalarda deneysel parametrelerin çokluğu çalışma maliyetlerinde ciddi artışlara da neden olmaktadır. Bu maliyetler, Genichi Taguchi tarafından geliştirilen ortogonal dizileriyle birçok parametre içeren deneylerde kullanılan Taguchi yöntemi, daha az deneme ile daha iyi neticeler elde ederek azaltılmıştır (Gür vd., 2017). Taguchi yönteminin amacı, kontrol edilebilen değişkenlerin seviyeleri aktif, kontrol edilemeyen değişkenlerin seviyelerini pasif (deney harici) tutarak deneysel prosesler bütünü hazırlamaktır (Gür, 2013). Taguchi yöntemi ile hazırlanan deneysel düzeneklerde birçok deneyi yapmadan sonuçları görmek mümkündür. Ayrıca Taguchi yöntemi ile istenen deneysel sonuçlar, çalışmadaki deneysel parametreler optimize edilerek daha hızlı ve daha az deneme ile elde edilebilmektedir. Taguchi yöntemi, deneysel parametreleri optimize etmek için kullanılan uygun maliyetli ve güçlü bir metottur (Emre, 2015; Yıldırım vd., 2019).

Bu çalışmada, elektrolitik yöntemle sert krom kaplanan yapı çeliğinde kaplama parametrelerinin Taguchi metodu ile optimizasyonu incelenmiştir. Optimizasyon işleminde sertlik değeri “en büyük-en iyi” kontrol karakteristiğine göre yapılmıştır. Kaplama parametrelerinin deneysel çalışmada etki değerleri Varyans analizi (ANOVA) kullanılarak saptanmıştır.

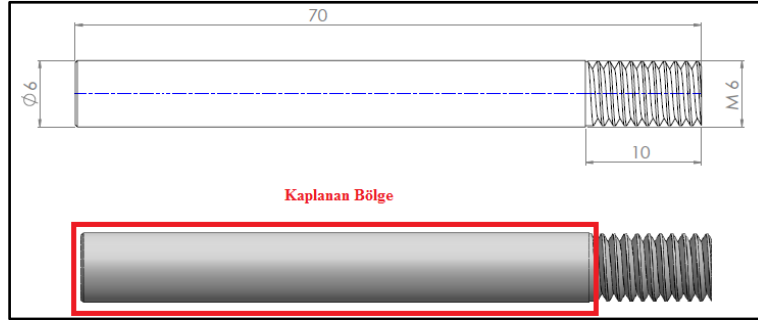
2. Deneysel Çalışmalar

Elektrolitik yöntemle sert krom kaplanan silindirik numunelerde kaplama parametrelerinin etkisini incelemek için endüstride kolaylıkla

bulunan, mekanik özellikleri düşük, 6 mm çapında yapısal düşük karbonlu mil kullanılmıştır. Mil numuneleri deneysel kaplama işlemine hazırlamak için CNC torna tezgâhı ile Şekil 2’de verilen ölçülere getirilmiştir. Bu ölçüler otomobillerde kullanılan turbo şarj mili ölçülerine yakındır. Deneylerde kullanılan yapı çeliğine ait kimyasal bileşim Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Yapı çeliğinin kimyasal analizi (% Ağırlık)

C	Mn	Si	S	P	Fe
0.11	0.66	0.19	0.033	0.028	Kalan



Şekil 2. Elektrolitik sert krom kaplanan numune

Krom kaplama tankı polimerden olup içerisine elektrikli titan muhafazalı ısıtıcı yerleştirilmiş anot ve katot çubukları için lama kesitli bakır malzeme kullanılmıştır. Anotlarda ise % 7 kalay, %93 kurşun uzun şerit malzeme ve güç kaynağı olarak Mersan marka 15 volt 300 amperlik redresör kullanılmıştır. Sert krom kaplama banyosuna ait kimyasal değerler; Kromik asit (CrO_3) 250 gr/lit Sülfürik asit (H_2SO_4) 25 gr/lit gaz kesici 100 cc’lik köpük malzeme şeklindedir.

Elektrolitik sert krom kaplama öncesinde, kaplanacak malzeme, polisajlama işlemiyle üzerindeki pislik ve kirden arındırılıp temiz bir yüzey elde edilmiştir. Polisaj işleminden sonra elektrolitik yağ alma işlemi ile yüzeydeki yağ kalıntıları temizlenmiştir. Yağ alma işleminden çıkan malzemeler sırayla daldır-çıkart yöntemiyle önce saf suya sonra % 5 sülfürik asitli suya ve sonrasında da tekrar saf suya daldırılıp kaplama banyosuna girmeye hazır hale getirilmiştir. Numunelerin yağ alma temizle işlemlerinde, kaplama öncesi kaplamaya hazırlama işlemlerinde ve sert krom kaplama işlemlerinde Şekil 3’te görülen numune bağlama aparatı kullanılmıştır. Sert krom kaplama işlemlerinde değişken parametre olarak; akım yoğunluğu, anot- katot arası mesafe ve banyo sıcaklığı kullanılmıştır.

Numunelerin banyo içinde bekleme süreleri 1 saat olarak, ayrıca banyo pH değeri 5.1 olarak sabit tutulmuştur.

Deneylerde kullanılan numuneler, kaplama açısından sorun olmayan ve hatasız kaplanmış parçalardan seçilmiş ve tüm deneysel çalışmalar bu numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan parametreler Tablo 2’de verilmiştir. Sert krom kaplama işleminden sonra banyodan çıkan numuneler iki aşamalı su ile yıkama ve su ile durulama aşamasından geçirilerek kurutma işlemine geçilmiştir.

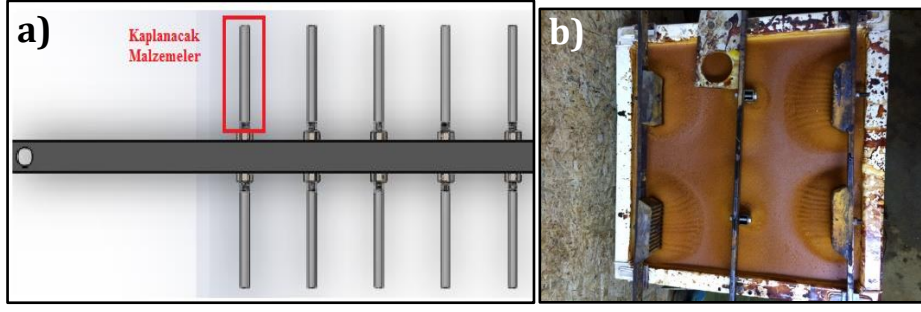
Tablo 2. Deneylerde kullanılan sert krom kaplama parametreleri

Akım Yoğunluğu (Amp/dm^2)	Kaplama Banyo Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Anot-Katot Arası Mesafe (mm)
25	40	100
40	50	200
55	60	

Doğru deney tasarımının kurulması, deneysel çalışmalarda elde edilecek sonuçların doğruluğu için önem arz etmektedir. Elektrolitik yöntemle sert krom kaplamanın gerçekleştirildiği bu çalışmada, deneysel düzenek ve sonuç analiz

yöntemi olarak Taguchi L₁₈ ortogonal dizin kullanılmıştır. Bu yaklaşımda, sonuçları analiz edebilmek için Sinyal/Gürültü (S/N) oranı olarak

bilinen bir istatistiksel performans ölçüsü kullanılmaktadır. Bu orandaki “S” Sinyal oranını, “N” ise gürültü oranını ifade etmektedir.



Şekil 3. a) Numune bağlantı aparatı ve b) kaplama banyosu

Deney sonucuna etki eden oranlardan, sinyal oranı sistemde gerçek değeri, gürültü oranı ise deney düzeneğine katılamayan fakat deney sonucuna etki eden oranları tanımlamaktadır. Gürültü kaynakları, elde edilmek istenen performans karakteristiklerinin hedef değerden sapmasına sebep olan tüm değişkenlerdir (Kara vd., 2017). S/N oranlarının hesaplanmasında karakteristik tipine bağlı nominal en iyi, en büyük en iyi ve en küçük en iyi metotları kullanılmaktadır (Masmıati vd., 2015). Bu çalışma, kalite karakteristiği olarak ele alınan kaplama sertlik değerinin yüksek olması arzu edildiğinden S/N oranlarının hesaplanmasında “en büyük en iyi” yaklaşımı dikkate alınmıştır. S/N oranlarının hesaplanmasında eşitlik 1’de verilen denklem kullanılmıştır. Burada; “y_i” ölçülen sertlik değerini, “i” gözlem değerini, “n” bu çalışma için geçerli deneyleri ifade etmektedir.

$$\frac{S}{N} = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (1)$$

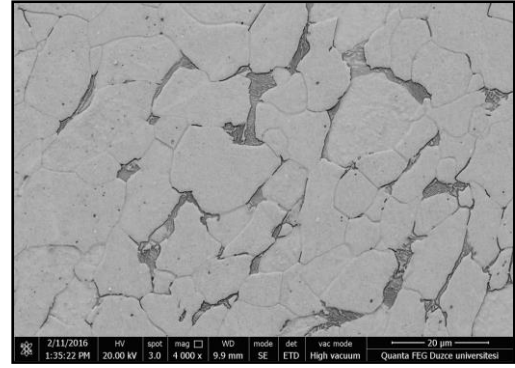
Yapısal çeliğin elektrolitik yöntemle yapılan sert krom kaplanmasında kontrol faktörleri ve seviyeleri Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 3. Kontrol faktörleri ve seviyeleri

Sembol	Kontrol Faktörleri	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
A	Anot Katot Mesafesi (mm)	100	200	-
B	Akım Yoğunluğu (Amp/dm ²)	25	40	55
C	Banyo Sıcaklığı (°C)	40	50	60

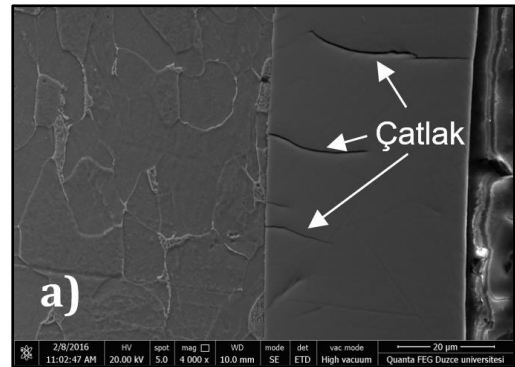
3. Bulgular ve Tartışma

Deneylerde kullanılan yapı çeliğine ait mikroyapı görüntüsü Şekil 4’te verilmiştir. Yapı incelendiğinde, düşük karbonlu çeliklerde görülen ferrit + sementit yapıdan oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4. Yapı çeliği malzemesi içyapısı

Mikro yapılarda kaplama bölgesinde oluşan mikro çatlaklara ait görüntüler ise Şekil 5’de verilmiştir. Yapılan literatür çalışmaları göstermiştir ki sert krom kaplama yapılan numunelerde kaplama bölgesinde mikro çatlaklar oluşmaktadır. Bu çatlak oluşumunun başlıca nedeni kaplama işlemi sonrasında meydana gelen, kaplamada ani sertlik artışıdır. Bu neden benzer çalışmalardaki bulgular ile paralellik göstermektedir.



Şekil 5. Numunelere ait mikro çatlak görüntüsü

3.1. Sertlik Optimizasyonu

Yapısal düşük karbonlu çeliğe elektrolitik yöntemle yapılan sert krom kaplama işleminin

Taguchi L_{18} deneysel tasarımına göre gerçekleştirilen optimizasyon deneyi sertlik ve aşınma sonuçları ve hesaplanan S/N oranları tahmin değerleri Tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 4. Deney tasarımı, sertlik ve S/N oranları

No	(A) Anot Katot Mesafesi (mm)	(B) Akım Yoğunluğu (Amp/dm ²)	(C) Banyo Sıcaklığı (°C)	Sertlik (HV _{0.1})	S/N Oranı (dB)	Tahmin Edilen Sertlik Değeri (HV _{0.1})
1.	100	25	40	743.0	57.4198	743.01
2.	100	25	50	751.6	57.5197	752.01
3.	100	25	60	765.1	57.6744	764.66
4.	100	40	40	860.2	58.6920	862.21
5.	100	40	50	869.5	58.7854	871.21
6.	100	40	60	887.6	58.9643	883.86
7.	100	55	40	789.2	57.9437	785.95
8.	100	55	50	797.3	58.0324	794.95
9.	100	55	60	802.0	58.0835	807.60
10.	200	25	40	738.2	57.3635	740.11
11.	200	25	50	748.8	57.4873	749.11
12.	200	25	60	764.0	57.6619	761.76
13.	200	40	40	855.6	58.6454	858.85
14.	200	40	50	866.7	58.7574	867.85
15.	200	40	60	884.9	58.9379	880.50
16.	200	55	40	788.3	57.9338	784.35
17.	200	55	50	794.6	58.0030	793.35
18.	200	55	60	800.8	58.0705	806.00

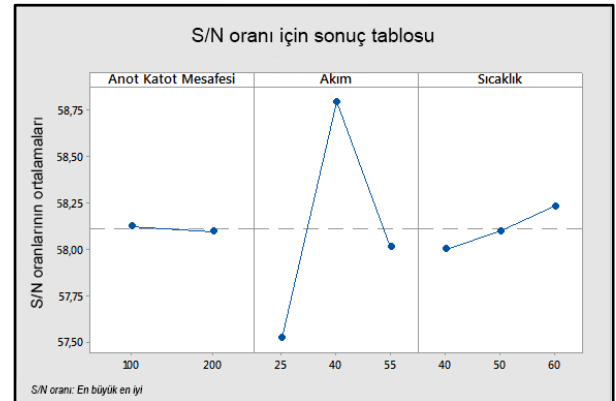
Taguchi metodunda, kalite karakteristiklerine ait optimum faktörler ve bu faktörlere ait seviyelerin belirlenmesinde S/N yanıt tablosu kullanılmakta olup sertlik üzerinde her kontrol faktörünün etkisini gösteren S/N yanıt tablosu Tablo 5’de verilmiştir. Tablodaki S/N içerisindeki en yüksek değer o faktöre ait optimum seviyeyi göstermektedir.

Tablo 5. Deney tasarımı, sertlik ve S/N oranları

Seviye	(A)Anot Katot Mesafesi (mm)	(B) Akım Yoğunluğu (Amp/dm ²)	(C) Banyo Sıcaklığı (°C)
1	58.12	57.52	58.00
2	58.10	58.80	58.10
3	-	58.01	58.23
Delta	0.03	1.28	0.23
Sıralama	3	1	2

Tablo 5’de verilen değerler dikkate alındığında, optimum kaplama sertliğine ait seviyeleri veren S/N oranları **A1B2C3** olmuştur. Diğer bir ifadeyle anot-katot mesafesi, akım yoğunluğu ve banyo sıcaklığı için sırasıyla 58.12 (Seviye 1), 58.80 (Seviye 2) ve 58.23 (Seviye 3) optimum değerler olmuştur. Bu tablo seviye değerleri kullanılarak

oluşturulan ana etki grafiği Şekil 6’da verilmiştir. Deney tasarımı, sertlik ve S/N oranları tablosunda (Tablo 4) olduğu gibi Şekil 6’da verilen ana etki grafiğinde de en büyük S/N değerleri, kaplamada kullanılan parametrelere ait optimum seviyeleri göstermektedir. Bu değerlere göre elektrolitik sert krom kaplama işleminde, anot-katot mesafesi, akım yoğunluğu ve banyo sıcaklığı için sırasıyla optimum değerler 100 mm mesafede, 40 amper değerinde ve 60 °C sıcaklığında yapılan işlem olarak belirlenmiştir.



Şekil 6. S/N oranları için ana etki grafiği

3.2. Varyans Analizi (ANOVA)

Bu deneyde kullanılan bütün kontrol faktörlerinin, birbirleri ile olan etkileşimleri, bu faktörlerin performans karakteristiğini ne kadar etkilediği, deneysel çalışmadaki parametreler farklılıkların performans karakterini ne ölçüde değiştirdiği ve bu değişim sebeplerinin belirlenebilmesi için istatistiksel Varyans analizi (ANOVA) uygulanmaktadır (Kara vd., 2017). Tablo 6'da, kaplama sertliği üzerine etki eden kontrol faktörlerinin, etki seviyelerini belirlemek amacıyla uygulanan ANOVA sonuçları verilmiştir. Bu tablo üzerinde deneysel çalışmadaki değişkenlerin önem seviyesini gösteren F değerleri ve katkı oranları yüzdesi (PCR) görülmektedir. ANOVA işlemi %95 güvenirlilik ve %5 önem seviyelerinde uygulanmıştır. Deneyde kullanılan kontrol

faktörlerin etki düzeylerinin belirlenmesinde, etki değeri en fazla olan F değeri sonuca en çok etki eden değer olarak belirlenir. Bu değer belirlenmesinde F değeri sonuçları birbirleri ile kıyaslanmaktadır. ANOVA sonuçları incelendiğinde kaplama sertliğini etkileyen en önemli parametre % 96.44 oranla akım yoğunluğu olmuştur. Banyo sıcaklığı ise % 3.18'lik oranla akım yoğunluğundan sonra ikinci etkili parametredir. Kaplama sertliği üzerinde diğerlerine göre daha düşük etkiye sahip parametre % 0.07 oranla anot katot arası mesafe olarak görülmüştür. Burada, her bir değişkenin sonuçlar üzerindeki serbestlik derecesini gösteren DF değerleriyle, kareler toplamı (SS), kareler ortalaması (MS), F değerleri ve yüzde katkı oranları (PRC) görülmektedir.

Tablo 6. Sertlik Değeri S/N oranları için Varyans analizi(ANOVA) sonuçları

Kaplama Parametreleri	(DF) Serbestlik Derecesi	(SS) Kareler Top.	(MS) Kareler Ort.	F-Değeri	(PRC) Katkı Oranı
Anot Katot Mesafesi	1	0.000000	0.000000	2.76	% 0.07
Akım Yoğunluğu	2	0.000020	0.000010	1882.58	% 96.44
Banyo Sıcaklığı	2	0.000001	0.000000	62.13	% 3.18
Hata	12	0.000000	0.000000	-	% 0.31
Toplam	17	0.000021			% 100.00

3.2. Doğrulama Testi

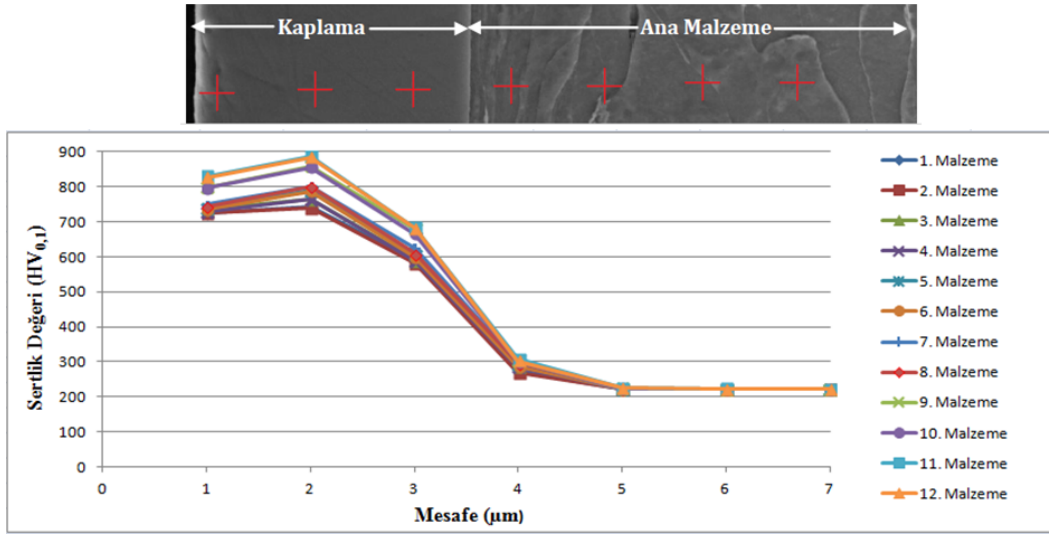
Taguchi tekniği ile optimizasyonda son aşama, optimum kaplama parametre seviyelerini kullanarak kaplama karakteristiklerinin gelişimini tahmin etme ve sonuçların karşılaştırılmasıdır. Taguchi metodu ile hesaplanan optimum değerler yapılan deney tasarımında yer aldığı için doğrulama deneyleri yapılmamıştır. Doğrulama deneyi yerine hesaplanan ve doğrulanan kaplama seviyelerinin deneysel sonuçları karşılaştırılması Tablo 7'de verilmiştir. Bu çalışma ile yapı çeliği üzerine elektrolitik yöntemle sert krom kaplamada, kaplama sertlik miktarının kaplama parametrelerinin değişimi ile değiştiği Taguchi deneysel tasarım ve optimizasyon metodu kullanılarak ispat edilmiştir. Taguchi optimizasyonunun kaplama çıktılarının performans karakteristiklerinin belirlenmesinde uygulanan basit ve güvenilir bir yöntem olduğu bir kez daha kanıtlanmıştır.

Tablo 7. Doğrulama deney sonuçları

Tahmin Edilen Sonuçlar	Deneysel Sonuçlar	Fark
A1B2C3	A1B2C3	-
Sertlik 883.8 HV _{0.1}	Sertlik 887.6 HV _{0.1}	3.8
S/N 58.9362 dB	S/N 58.9643 dB	0.0281

3.3. Kaplama Sertliği Sonuçları

Kaplanan numunelerin yüzey sertliği DIGIROK marka cihazda, Vickers sertlik ölçüm metoduyla ölçülmüştür. Ölçme işlemi için, piramit şeklindeki elmas uca tatbik edilecek yük 100g olarak belirlenmiştir. Bu yük, 10 saniye kaplama üzerine uygulanarak piramit ucun kaplama üzerine iz bırakması sağlanıp, bırakılan izlerin mesafeleri mikroskopta incelenip sertliği ölçülmüştür. Ölçümler kaplama üst noktasından başlamış ve ana malzemeye doğru her 10 mikronluk mesafelerde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara ait veri grafiği ve değerleri Şekil 7'de verilmiştir. Sertlik diyagramı sonuçları incelendiğinde ana malzemedeki, kaplamaya doğru gidildikçe sertlikte artış olduğu görülmektedir. Bunun nedeni olarak, ana malzeme içerisinde bulunan karbon atomlarının kaplama içine doğru nüfuz etmesi ve o noktalarda krom karbür çökelekleri oluşturabileceği ve kaplamanın hızlı soğumasının neden olduğu düşünülmektedir. Kaplama en uç noktasına doğru gidildikçe ise sertlik miktarında çok az bir azalma olduğu görülmektedir.



Şekil 7. Numunelerde mikro sertlik ölçümü sonuçları

4. Sonuçlar

Deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

1. Deneysel çalışmalarda, Taguchi L_{18} deney tasarımı ve optimizasyonu düşük karbonlu yapı çeliğinin elektrolitik sert krom kaplanması işlemi için başarılı bir şekilde uygulanmıştır.
2. En iyi kaplama sertlik değerine, 40 Amp/dm² akım yoğunluğu, 60 °C sıcaklık ve 100 mm anot-katot arası mesafede ulaşılmıştır.
3. Kaplama banyo sıcaklığının artması ile birlikte numunelerde sertlik değerinin ve aşınma değerinin arttığı tespit edilmiştir.
4. ANOVA sonuçlarına göre, sertlik değeri üzerindeki en etkili parametrenin % 96.44 oranla akım yoğunluğu olduğu % 3.18'lik oranla banyo sıcaklığı ve % 0.07 oranla anot katot arası mesafe parametrelerinin bunu takip ettiği görülmüştür.
5. Optimum sert krom kaplama şartlarındaki sertlik değeri, sırasıyla tahmin edilen ve deneysel çalışma sonucu 883.8 HV_{0.1} ve 887.6 HV_{0.1} olarak bulunmuştur.

Teşekkür

Yazarlar bu çalışmayı, 2015.07.04.392 nolu projesi ile destekleyen Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (DÜBAP) birimine teşekkür eder.

Kaynaklar

Almotairi, A., Warkentin, A. ve Farhat, Z., 2016. Mechanical damage of hard chromium coatings

on 416 stainless steel. Engineering Failure Analysis, 66, 130-140.

Bolelli, G., Cannillo, V., Lusvarghi, L., ve Ricco, S., 2006. Mechanical and tribological properties of electrolytic hard chrome and HVOF-sprayed coatings, 200, 2995-3009.

Borisenko, N., Zein El Abedin, S. ve Endres, F., 2017. Electrodeposition from Ionic Liquids. Electrodeposition from Ionic Liquids. Wiley, doi: 10.1002/9783527622917.

Bozyazı, E., Ürgen, M., ve Çakır, A.F., 2004. Comparison of reciprocating wear behaviour of electrolytic hard chrome and arc-PVD CrN coatings. Wear, 256, 832-839.

Browning, M.E., 1994. ASM Handbook, Volume 5: Surface Engineering. American Society for Metals, 118p.

Chen, A., Qiu, X., Sridharan, K., Horne, W.G., Dodd, R.A., Hamdi, A.H., Conrad, J.R., 1996. Chromium plating pollution source reduction by plasma source ion implantation. Surface and Coatings Technology, 82, 305-310.

Demirsöz, R., Polat, R., Türk, A. ve Erdoğan, G., 2018. Yüksek fırın granüle cürufunun sert kaplama uygulanmış ve uygulanmamış çeliklere karşı erozif aşındırma davranışının incelenmesi. Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 34 (1), 103-114.

Doubek, P. ve Filípek, J., 2011. Abrasive and erosive wear of technical materials. Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis, 59, 13-21.

Emre, H.E., 2015. Taguchi Yöntemi ile Nokta Direnç Kaynaklı TWIP Çeliklerin Dayanım

- Optimizasyonu. Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 4, 293-304.
- Fedrizz, L., Rossi, S., Bellei, F. ve Deflorian, F., 2002. Wear–corrosion mechanism of hard chromium coatings. *Wear*, 253, 1173-1181.
- Gür, A.K., 2013. Investigating the Wear Behaviour of FeCrC/B4C Powder Alloys Coating Produced by Plasma Transferred Arc Weld Surfacing Using the Taguchi Method. *Materials Testing*, 55, 462-467.
- Gür, A.K. ve Kaya, S., 2017. PTA Kaplamalarda Abrasive Aşınma Davranışının Değerlendirilmesinde; Bir Taguchi Yaklaşımı. *Fırat Üniv. Müh. Bil. Dergisi*, 29 (2), 195-202.
- İpek, R. ve Erdoğan, M., 2006. Motor yağı takviyelerinin, aşınma mekanizmalarına etkisinin deneysel araştırılması. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12, 67-78.
- Kahraman, F., Genç, G.M. ve Karadeniz, S., 2013. Plazma nitrürlenmiş X40CrMoV5-1 yüksek alaşımlı çeliğin aşınma davranışının incelenmesi. *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, 28(1), 7-14.
- Kara, F., Özbek, O., Kam, M. ve Saruhan, H., 2017. AISI 4140 ıslah çeliğinin tornalanmasında yüzey pürüzlülüğü ve titreşimin Taguchi metodu ile optimizasyonu, *International Academic Research Congress*, Ekim 2017, Antalya, Türkiye, s. 1132-1140.
- Karuppasamy, S., Sivan, V., Natarajan, S., Kumares Babu, S.P., Duraiselvam, M. ve Dhanuskodi, R., 2018. Establishment of Wear Resistant HVOF Coatings for 50CrMo4 Chromium Molybdenum Alloy Steel as an Alternative for Hard Chrome Plating. *J. Inst. Eng. India Ser. C*, 100 (4), 635-645.
- Lausmann, G.A., 1996. Electrolytically deposited hardchrome. *Surface and Coatings Technology*, 86, 814-820.
- Lindsay, J.H., 1999. Decorative and Hard Chromium Plating. *Plating & Surface Finishing*, 1, 46-48.
- Masmiati, N. ve Sarhan, A.A.D., 2015. Optimizing cutting parameters in inclined end milling for minimum surface residual stress – Taguchi approach. *Measurement*, 60, 267-275.
- Perianu, I.A., 2016. HVOF Thermal Spray Alternative for Hard Chrome Plating Process. *Advanced Materials Research*, 1138, 139-146.
- Rebholz, C., Ziegele, H., Leyland, A. ve Matthews, A., 1999. Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 115, 222-229.
- Salvador Barbato, R., Jilberto Ponce, F., Marcelo Jara, L., Jacqueline Cuevas, S. ve Rodrigo Egana, A., 2008. Study of the effect of temperature on the hardness, grain size, and yield in electrodeposition of chromium on 1045 steel. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 53, 1429-1432.
- Saraç, A.S., 1995. *Metal Kaplama ve Elektrokimyasal Teknolojiler*, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 83s.
- Schlesinger, M. ve Paunovic, M., 2014. *Modern Electroplating*, Fifth Edition, Wiley. ISBN: 978-0-470-16778-6, New York, 205p.
- Yıldırım, M.S., Gülenç, B., Kahraman, N., Durgutlu, A., Kaya, Y. ve Çakıroğlu, R., 2019. Nokta Direnç Kaynağı ile Birleştirilen Titanyum Levhaların Çekme-Makaslama Dayanımlarının Taguchi Metoduyla Optimizasyonu. *Journal of Polytechnic*, 22 (2), 567-573.

Diz Eklem Protezlerinde Kullanılan UHMWPE Inset Bileşeni için Aşınma Durumunun Diz Eklem Protezi Aşınma Test Simülatörü İle İncelenmesi

Investigation of the Wear Condition for the UHMWPE Inset Component Used in Knee Joint Prosthesis with Knee Joint Prosthesis Wear Test Simulator

Ender EMİR^{*1,a}, Erkan BAHÇE^{2,b}, Mehmet Sami GÜLER^{3,c}

¹Kahramanmaraş İstiklal Üniversitesi, Elbistan MYO, Otomotiv Teknolojileri Programı, Kahramanmaraş

²İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Malatya

³Ordu Üniversitesi, TBMYO, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Ordu

• Geliş tarihi / Received: 29.03.2019 • Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 19.09.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 27.09.2019

Öz

Günümüzde bireylerin diz eklemde trafik kazaları, spor yaralanmaları ve kırık yapıda meydana gelen deformasyon sonucunda cerrahi operasyonlarda diz eklem protezleri yoğun olarak kullanılmaktadır. Ancak kullanım şartlarına bağlı olarak protez bileşenlerinde oluşabilecek hataların belirlenebilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada kullanım esnasında diz eklem protez bileşenlerinden biri olan yüksek moleküler yoğunluklu ultra hafif polietilen (UHMWPE) inset bileşeninde meydana gelen hata durumlarının gözlemlenebilmesi amaçlandı. Bu nedenle diz simülatörü ile aşınma testi 1×10^6 , 2×10^6 ve 3×10^6 olmak üzere üç farklı çevrim sayısında gerçekleştirildi. Testlerin sonunda UHMWPE inset medial ve lateral kondillerden mikroskop görüntüleri ve kütle kaybı ölçümleri alındı. Elde edilen bulgularda çevrim sayısının artışına bağlı olarak UHMWPE inset bileşeni üzerinde farklı eksenlerdeki tekrarlı kuvvetler sonucunda çukurcuk aşınmalarının, kılcal çatlakların, çiziklerin, yığılmış partiküllerin ve kütle kayıplarının belirgin bir şekilde oluştuğu görüldü.

Anahtar kelimeler: Diz Eklem Protezi, Kütle Kaybı, UHMWPE Inset, Yüzey Kalitesi

Abstract

Today, knee joint prosthesis is used extensively in surgical operations as a result of traffic accidents, sports injuries and in the deformation of the cartilage structure in the knee joint of individuals. However, depending on the conditions of use, it is necessary to determine the defects that may occur in the prosthetic components. In this study, it is aimed to observe the error mechanisms of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) inset component which is one of the knee joint prosthesis components during use. Therefore, the wear test with knee simulator was carried out in three different cycles; 1×10^6 , 2×10^6 and 3×10^6 . At the end of the tests, microscop images and mass loss measurements were taken from the medial and lateral condyles of the UHMWPE inset. According to the results, it is seen that due to the increase in the number of cycles, it is seen that pitting wear, capillary cracks, scratches, agglomerated particles and mass losses occur as a result of repetitive forces on different axes on UHMWPE inset component.

Keywords: Knee Joint Prosthesis, Mass Loss, UHMWPE Inset, Surface Quality

*^a Ender EMİR; enderemir.inonu@gmail.com, orcid.org/0000-0003-4972-5064

^b orcid.org/0000-0001-5389-5571

^c orcid.org/0000-0003-0414-7707

1. Giriş

Vücudun en büyük eklemi olma özelliğini taşıyan diz eklemi vücut ağırlığı başta olmak üzere, günlük aktivitelere bağlı olarak dinamik kuvvetlere maruz kalmaktadır. Etkisi altında kaldığı kuvvetler sonucunda belli bir süre sonra diz eklemde problemler meydana gelmektedir. Bu problemlerin en başında diz eklemine birbiri ile uyumlu bir şekilde hareket etmesine yardımcı olan eklem kıkırdağının yapısının bozulmasıdır. Eklem kıkırdağındaki bu bozulma sonucunda kemik yüzeyleri birbirini aşındırmaya başlamaktadır. Kemik yüzeylerindeki aşınma ile birlikte diz eklemi eski işlevini yitirir ve bireylerde yürüme kaybına kadar giden problemler ortaya çıkmaktadır. Bu problemlerin giderilebilmesi için hasar görmüş eklem yerine; eklem geometrik yapısını taklit edecek şekilde tasarlanmış, biyouyumluluğu yüksek, metal ve polietilen malzemelerden imal edilmiş diz eklem protezleri kullanılmaktadır.

Günümüzde protez kullanım ömürlerinin yaklaşık olarak 20-25 yıl arasında olması beklenmektedir. Ancak kullanım şartları ve cerrahi operasyonun başarı oranına göre bu süre 10-12 yıla kadar düşmektedir. Bu nedenle diz eklem protez bileşenlerinde meydana gelen aşınmaların boyutlarının kullanım şartlarına göre belirlenebilmesi protez ömürlerinin tahmini açısından önemlidir. Literatürde diz eklem protezlerinin ömürlerinin belirlenmesinde üç farklı yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlar in-vivo testler, in-vitro testler ve sonlu elemanlar analizi ile gerçekleştirilen testlerdir. In-vivo testler vücut ortamında gerçekleştirildiğinden dolayı hem

maliyetli hem de hazırlanması zor bir test yöntemidir. Sonlu elemanlar analizi ile gerçekleştirilen testlerde ise protezlerde meydana gelebilecek beklenmedik hataların gözlemlenmesi mümkün olmamaktadır. In-vitro testleri ise vücut ortamını taklit eden ortamlarda gerçekleştirilen testlerdir. Literatürde de yaygın olarak in-vitro ortamında gerçekleştirilen aşınma testlerinin yapıldığı görülmektedir (Tablo 1).

Literatürde UHMWPE insert bileşeninde meydana gelen yüzey kusurlarının araştırılması üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde genel olarak partikül yığılmaları, çizikler, çukurcuk aşınmaları, delaminasyon ile karşılaşıldığı görülmüştür (Lancin vd., 2007; Flannery vd., 2008; Schwenke vd., 2009; Willing ve Kim, 2009; Affatato vd., 2011; Abdel-Jaber vd., 2015). Gerçekleştirilen testlerin bir kısmı ISO 14243 aşınma test standardına uygun olarak gerçekleştirildiği görülmektedir (Lancin vd., 2007; Affatato vd., 2011; Abdel-Jaber vd., 2015). Diğer çalışmalarda ise standart hareketlerinin dışına çıkılarak testler gerçekleştirilmiştir (Flannery vd., 2008; Willing ve Kim, 2009). Ancak aşınma testleri için kullanılan diz simülatörlerinde çoğunlukla eklem hareketine yardımcı kas, tendon ve bağların etkisi göz ardı edilerek çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yumuşak doku davranışı sergileyen simülatör çalışmalarında ise diz eklemine sadece tek bir hareket çiftine uygulandığı görülmektedir (Lancin vd., 2007; Schwenke vd., 2009). Bu durum sonucunda da elde edilecek aşınma verileri tam olarak esas diz eklem hareketine uygun olmayan testler sonuçları elde edilmekte ve protez ömürlerinin tespitinde hatalar meydana gelmektedir.

Tablo. 1 Literatür çalışmaları

Yazar	Simülatör hareketleri*	Çevrim (milyon)	Yumuşak doku davranışı	Aşınma tipi	Kütle kaybı (mg)
Lancin vd. (2007)	İ/D, Ö/A, T.D., E.K.	2.5	Ö/A	Çukurcuk	32
Flannery vd. (2008)	Ö/A, İ/D, E.K.	2	-	Çizik Delaminasyon	5.4
Schwenke vd. (2009)	İ/D, T.D., Ö/A, S/S, V/V	5	T.D.	Çukurcuk Delaminasyon Çizik	70
Willing ve Kim (2009)	Ö/A, İ/D, S/S, T.D., A/A	3.5	-	Çukurcuk Çizik	50
Affatato vd. (2011)	İ/D, Ö/A, T.D., E.K.	3	-	Çukurcuk	4.5
Abdel-Jaber vd. (2015)	Ö/A, İ/D, T.D., E.K.	5	-	Çizik	20.2

*İ/D: İç/Dışa, Ö/A: Öne/Arkaya, T.D.: Tibial Dönme, S/S: Sağa/Sola, E.K.: Eksenel Kuvvet

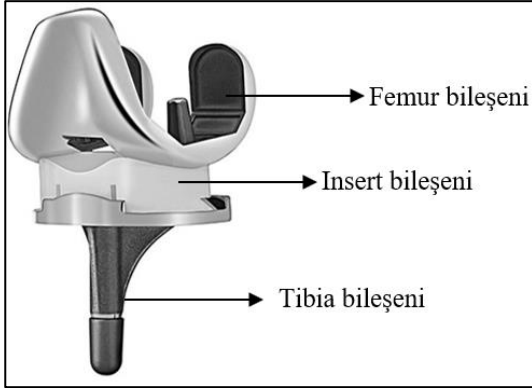
Bu çalışmada da ISO 14243 test standardına uygun olarak üretilen tek istasyonlu diz eklem aşınma test simülatörü ile UHMWPE materyalinde tekrarlı yükler altında meydana gelen aşınma durumları incelendi. Testler

gerçekleştirilirken literatürden farklı olarak eksenel kuvvet ve öne-arkaya hareketinde kas, tendon ve yumuşak doku davranışı sergileyebilmesi için yay kullanıldı.

2. Materyal ve Metot

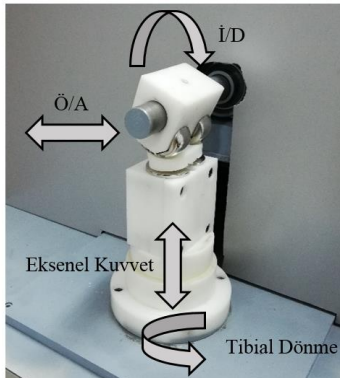
2.1. Materyal

Diz eklem protezi kendi içerisinde üç ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar CoCrMo alaşımından döküm yoluyla üretilen femur ve tibia bileşenleri ve UHMWPE polimer malzemesinden üretilen insert bileşenidir (Şekil 1). Bu çalışmada da yaygın olarak tercih edilen size beş bağ koruyan diz eklem protez bileşenleri kullanıldı.



Şekil. 1 Diz eklem protezi

Aşınma testlerinin gerçekleştirilmesi için ISO 14243 aşınma test standardında yer alan içe-dışa (İ/D) bükülme, öne-arkaya (Ö/A) hareket, eksenel kuvvet ve tibial dönme olarak adlandırılan dört farklı zıt hareket çiftini uygulayabilen tek istasyonlu diz eklem protezi aşınma test simülatörü kullanıldı (Şekil 2). Simülatörde Ö/A ve eksenel kuvvet hareketlerinin uygulanabilmesi için dairesel hareketi doğrusal harekete çeviren lineer aktüatörler kullanıldı. Ö/A hareketinde maksimum 5.7mm'lik yer değiştirme, eksenel kuvvette ise maksimum 2600N kuvvet değeri elde edilecek şekilde sınırlandırıldı. İ/D bükülme ve tibial dönme hareket çiftlerinde ise servo motor kullanılarak İ/D hareketinin açısal yer değiştirme değeri maksimum 58°, tibial dönme hareketinin ise 5.2° olarak sınırlandırıldı.



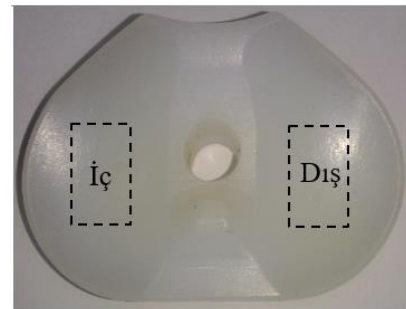
Şekil. 2 Tek istasyonlu diz eklem protezi aşınma simülatörü

2.2. Metot

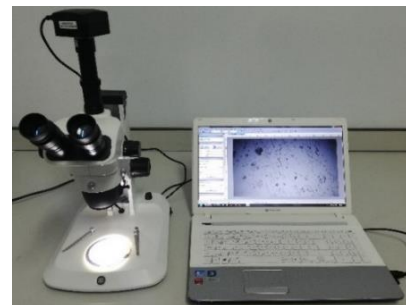
Aşınma testleri literatürde gerçekleştirilen çalışmalar dikkate alınarak üç milyon çevrim için gerçekleştirildi. Test için uygulanan dört farklı zıt hareket çifti için kuvvet ve yer değiştirme değerleri Tablo.2'de verildiği gibidir. Testler gerçekleştirilirken her bir milyon çevrim sonucunda literatürde yapılan çalışmalara uygun olarak UHMWPE insert bileşenin iç (medial) ve dış (lateral) kondillerinden taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile 500x-1000x-2500x-5000x büyütmede Şekil 3'de gösterilen bölgelerden görüntüler alındı. Ayrıca meydana gelen belirgin aşınmaların görüntülenmesi için makro görüntü elde edilebilen Euromex marka mikroskop ile görüntüler alındı (Şekil 4). Ayrıca elde edilen aşınma verilerinin doğruluğunun desteklenebilmesi için sonlu elemanlar analizi gerçekleştirildi. Elde edilecek sonuçların hassasiyetinin artırılabilmesi için iki mm boyutunda tetragonal mesh (element sayısı 84122, düğüm sayısı 129473) atıldı. Her bir hareket için gerekli olan açısal ve doğrusal yer değiştirme değerleri Tablo.2'de verilen diz eklem aşınma test simülatöründe uygulanan değerler ile aynı belirlendi.

Tablo. 2 Aşınma test değerleri

Hareket Varyasyonları	Test Değerleri (max)
Öne-Arkaya Hareketi (mm)	5.7
İçe-Dışa Bükülme Hareketi (°)	58
Eksenel Kuvvet (N)	2600
Tibial Dönme (°)	5.2



Şekil. 3 SEM ölçüm bölgeleri



Şekil. 4 Makro görüntülerinin alınması

Diz eklem protezlerinde kullanım ömrünün belirlenmesinde protez bileşeninde meydana gelen yüzeysel kusurların yanı sıra aşınmaya bağlı olarak ortaya çıkan kütle kayıpları da önemli bir referans oluşturmaktadır. Bu nedenle test esnasında her bir milyon çevrim sonucunda hassas terazi ile UHMWPE insert bileşenindeki kütle kayıplar ölçüldü (Şekil 5).



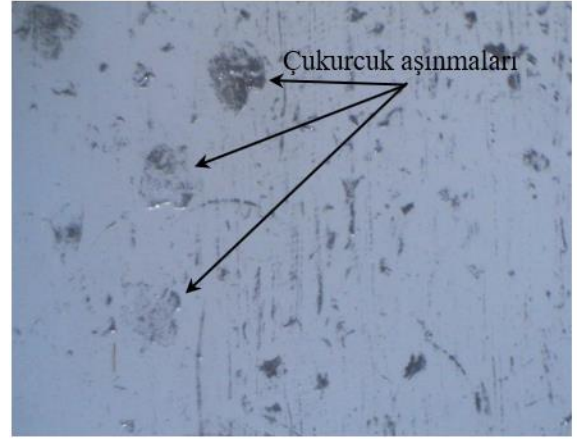
Şekil. 5 Hassas terazi ile kütle kayıplarının ölçümü

3. Sonuçlar ve Tartışma

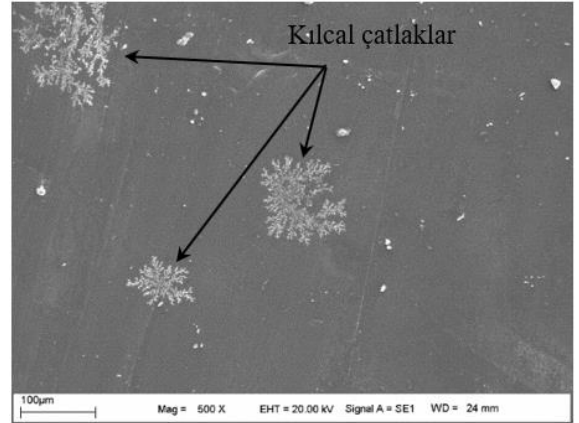
Bu bölümde tek istasyonlu diz eklem protezi aşınma test simülatörü ile gerçekleştirilen testler sonucunda UHMWPE insert numunesinde farklı çevrim sayılarında meydana gelen yüzey kusurları protez ömrü üzerinde önemli etkileri olduğu belirlendi. Elde edilen mikroskop görüntülerinde benzer sonuçların ortaya çıkmasından dolayı üç milyon çevrim sayısı sonucunda ortaya çıkan aşınma görüntüleri verildi.

3.1. Yüzey Kusurları

İnsert kondillerinden alınan mikroskop görüntülerinde belirgin bir şekilde çukurcuk aşınmalarının meydana geldiği görüldü (Şekil 6). Kendi içerisinde üç aşamalı olarak gerçekleşen bu aşınma tipinde ilk olarak yüzey altında Hertz basıncı olarak adlandırılan küçük boyutlu basınçlar oluşmaktadır. Meydana gelen değişken basınç değerleri sonucunda yüzeye yakın bölgelerde kılcal çatlaklar oluşmaktadır. Alınan SEM görüntülerinde de kondil yüzeylerinde kılcal çatlakların oluştuğu görüldü (Şekil 7). Kılcal çatlakların oluşum aşamasından sonra farklı yönlerde insert bileşenine etki eden çok yönlü ve değişken kuvvetler sonucunda kılcal çatlaklar giderek büyümekte ve son aşamada da yüzeyden tabaka halinde parçacıklar kopmaya başlamaktadır (Lombardi vd., 2008; Wright ve Goodman, 2001; Shi, 2007).



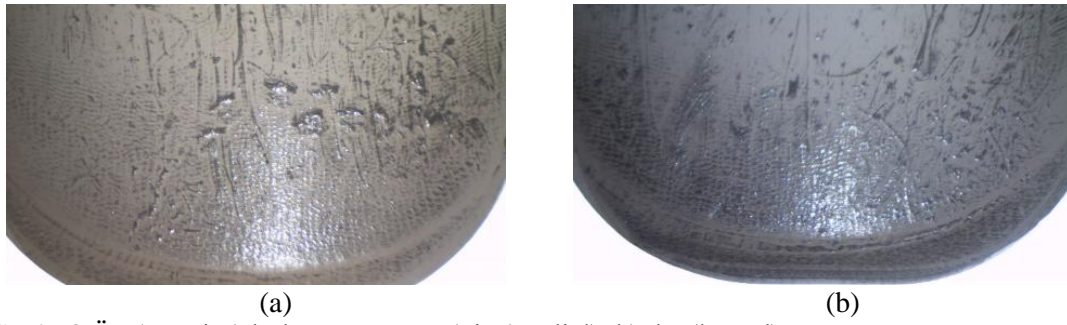
Şekil. 6 Çukurcuk aşınması



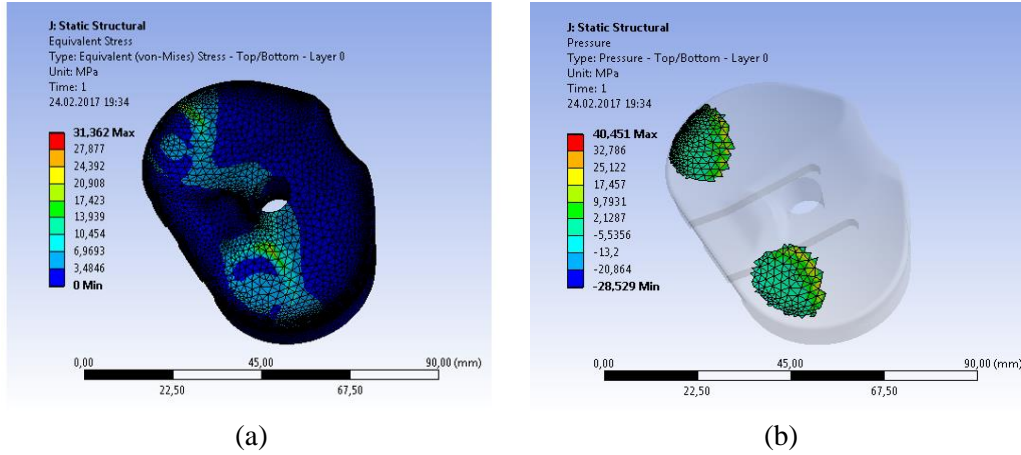
Şekil. 7 Kılcal çatlaklar

UHMWPE insert bileşeninin iç ve dış kondillerinin ön (anterior) bölgelerinden alınan mikroskop görüntülerinde belirgin aşınma izlerinin oluşumuna rastlandı (Şekil 8). Diz eklemine biyomekaniğinden kaynaklı olarak içe-dışa bükülme hareketi esnasında tibia eklemi geriye doğru kayma eğilimi göstermektedir. Bu davranış literatürde "femoral geri yuvarlanma" hareketi olarak adlandırılmaktadır. İçe-dışa bükülme hareket aralığının artışı ile aksel kuvvet ve öne-arkaya hareketinden kaynaklı olarak anterior bölgelere daha fazla yük binmektedir. Literatürde UHMWPE insert bileşeninin aşınması üzerine yapılan çalışmalarda da iç ve dış kondillerin ön bölgelerinde deformasyonların meydana geldiği görülmektedir (Abdelgaied vd., 2011; Cheng ve Hsiao, 2010). Nitekim diz eklem protezlerinin sonlu elemanlar analizi sonucunda elde edilen verilerde de insert bileşeninin ön (anterior) bölgesinde eş değer gerilmelerin ve kontak basınç dağılımlarının yoğunlaştığını gösterdi (Şekil 9).

UHMWPE malzemesinin kondil yüzeylerinde yığılmış granül partiküllerinin Ö/A hareket yönünde yoğun olarak oluştuğu görüldü (Şekil 10).



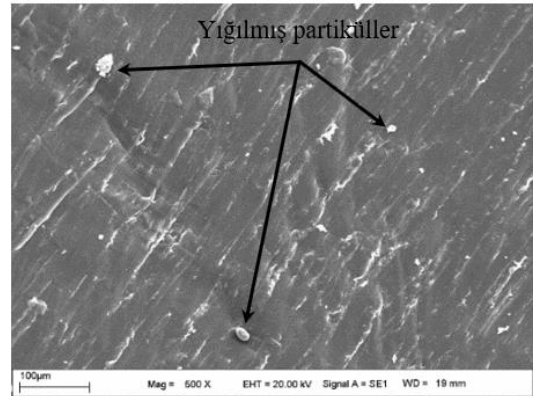
Şekil. 8 Ön (anterior) bölge aşınması; a) iç (medial), b) dış (lateral)



Şekil. 9 Diz eklem protezi sonlu elemanlar analizi; a) eş değer gerilemeler, b) kontak basınç değerleri

Bu yapı birbiri ile etkileşime giren ve birbiri üzerinde biriken iki veya daha fazla partikülün bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır (Liu vd., 2015). Kullanıma bağlı olarak deforme olabilirliğinin sürekli artması ile partikül-alt katman (UHMWPE polimer matris) ara yüzünde oluşan bu yapının temel sebebi polimer matrislerinin bir araya toplanması ile açıklanabilir. Sonuç olarak bu durum üniform olmayan özellikle bir oluşum ile sonuçlanmaktadır. Nitekim literatürde de UHMWPE aşınması üzerine yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlarda benzer durumun oluştuğunu görülmektedir (Liu vd., 2015; Villa vd., 2004).

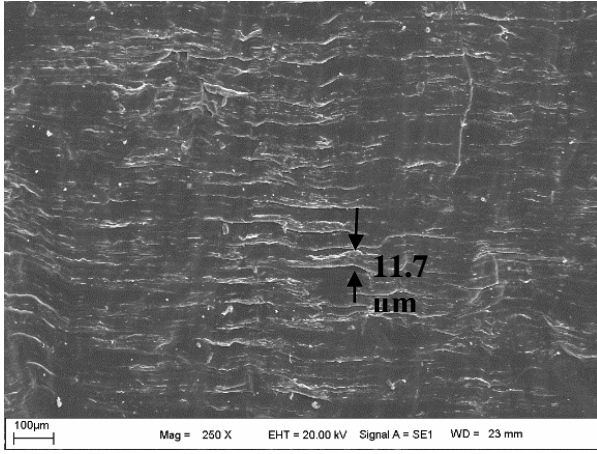
Alınan SEM görüntülerinde Ö/A hareketi ile aynı yönlü çiziklerin oluştuğu görüldü (Şekil 11). Çizik oluşumunda polietilen ve metal malzemelerden kopan partiküllerin yanı sıra tekrarlı yük ile gevşeyen kemik çimentosundan ayrılan partiküller insert ve femur bileşeninin arasına girerek Ö/A ve İ/D hareketinin birleşimi ile ortaya çıkan bileşke kuvvet ile yüzey üzerinde hem baskıya hem de sürtünmeye maruz kaldığından belirgin çizikler oluşturmaktadır. Ayrıca SEM görüntülerinde de insert bileşeninin iç ve dış kondillerinde de farklı boyutlarda çiziklerin oluştuğu görüldü. Çiziklerin kalınlıkları ölçüldüğünde lateral bölgede ortalama 7.1 μm iken medial bölgede ortalama 11.7 μm olduğu görülmektedir (Şekil 11a-11b).



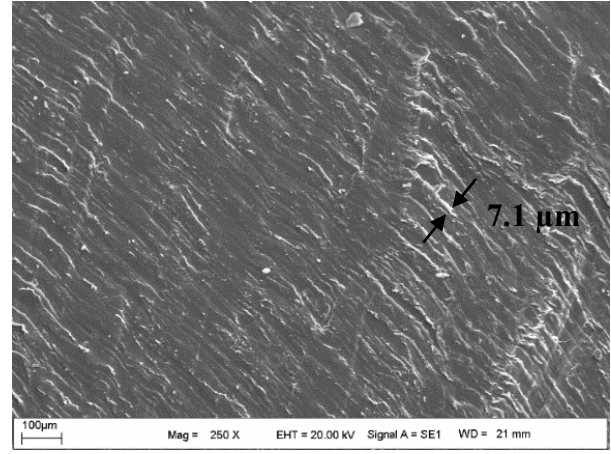
Şekil. 10 Yığılmış granül partikülleri

Meydana gelen bu fark vücut mekanik aksından kaynaklı yük dengesizliğinden kaynaklı olarak oluşmaktadır. Nitekim UHMWPE malzemesinde meydana gelen çizik oluşumları ile ilgili yapılan çalışmalarda da bu durum desteklenmektedir (Flannery vd., 2008).

Femur bileşen kondillerinden alınan SEM görüntülerinde de doğrusal ve çok yönlü çiziklere rastlandı (Şekil 12a-12b). Böylece insert kondillerinde oluşan çiziklerin femur bileşeni ile ilişkili olarak meydana geldiği görüldü. Femur bileşeninde oluşan doğrusal çizikler içe-dışa bükülme hareketi ile çok yönlü çiziklerin ise hem öne-arkaya hareketi hem de tibial dönme hareketinden kaynaklı olarak oluştuğu belirlendi.

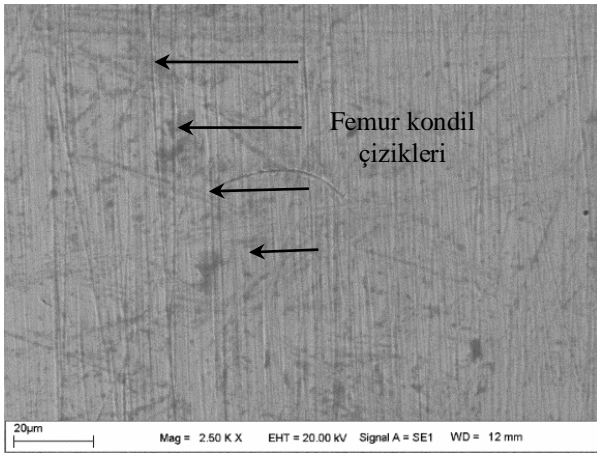


(a)

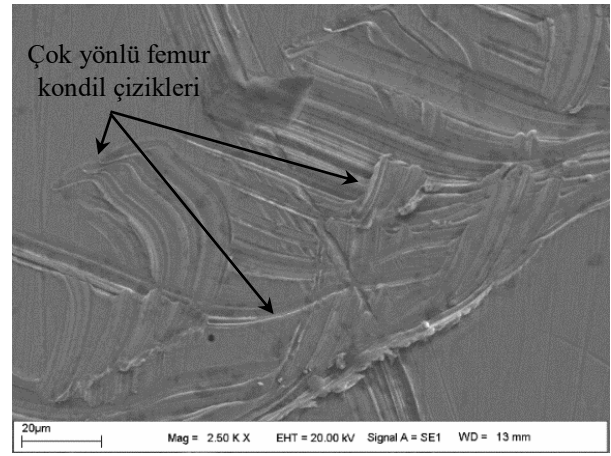


(b)

Şekil. 11 Çizikler: a) iç (medial) kondil, b) dış (lateral) kondil



(a)



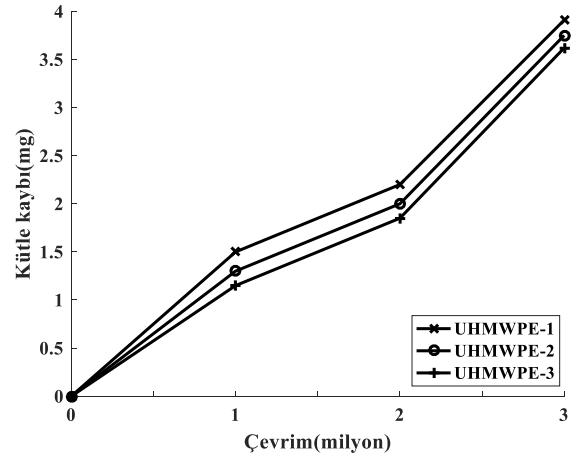
(b)

Şekil. 12 Femur bileşen çizikleri, a) doğrusal, b) çok yönlü

3.2. Kütle Kaybı

Diğer yandan meydana gelen partikül kopmaları sonucunda UHMWPE malzemesinde kütle kayıpları oluşmaktadır. Kütle kayıplarının bilinmesi de protez ömrünün belirlenmesinde önemli bir parametredir. Bu nedenle üç farklı UHMWPE malzemesinden, üç farklı çevrim sayısı sonucunda hassas teraziden alınan ölçümler sonucunda kütle kaybı maksimum 3.91 mg olarak ölçüldü (Şekil 13). Aşınmanın birinci aşamasında kütle kaybı ani ve değişken yükler ve bu yüklerle bağlı olarak oluşan yorulma ile hızlı bir şekilde artmaktadır. İkinci aşamada ise aşınan bölgelerdeki hem çukurcuk aşınmaların hem de çukurcuk aşınmasının oluşumunda önemli rol oynayan kılcal çatlakların giderek büyümesi sonucunda kütledeki kaybın giderek artışına sebep olmaktadır.

Son aşamada ise tekrarlı yüklerle bağlı yorumların artışı yüzey kusurlarındaki artışı daha fazla tetiklemekte ve kütle kaybı birinci ve ikinci aşamaya göre daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil. 13 UHMWPE insert bileşen kütle kaybı

Sonuç olarak bu durum değişken olarak farklı eksenlerde sürekli uygulanan kuvvetlerin etkisi ile gerilmeler sonucunda kopan partiküllerin sayısında artış sonucunu ortaya çıkılmaktadır (Willing ve Kim, 2009; Wright ve Goodman, 2001).

4. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada diz eklem protezlerindeki UHMWPE malzemesinin periyodik yükler altında aşınma performanslarını gözlemek için testler gerçekleştirilerek, UHMWPE malzemesindeki hata mekanizmaları incelendi. Elde edilen deneysel veriler aşağıda sıralandığı gibidir:

1. Test çevrim sayısının artmasına bağlı olarak UHMWPE malzemesinden aşınma sonucunda meydana gelen kütle kaybının arttığı görülmüştür.
2. Çevrim sayısının artmasına bağlı olarak UHMWPE malzemesinin yüzeylerinde yorulma aşınmalarının giderek belirginleştiği görüldü. Ayrıca, femoral geri yuvarlanma hareketinden dolayı ön (anterior) bölgedeki aşınmaların arka (posterior) bölgeye oranla daha yoğun gerçekleştiği görüldü.
3. İç (medial) bölgede meydana gelen yorulma aşınmalarının dış (lateral) bölgeye göre daha fazla olduğu görüldü.
4. Ö/A hareket yönünde yığılmış granül partiküllerinin oluştuğu görüldü.
5. İ/D bükülme hareket aralığının artışı ile yüzeyde meydana gelen aşınmaların arttığı görüldü.
6. Çevrim sayısının artışına bağlı olarak insert numunelerinde kütle kayıplarının arttığı görüldü.

Sonuç olarak, UHMWPE insert bileşeninin aşınma testleri ile cerrahi operasyon öncesinde aşınma bölgeleri net bir şekilde anlaşılabilir. Böylece protez bileşenlerinde farklı tasarımlar ve üretim yöntemleri ile gerçekleştirilecek imalat aşamaları sayesinde protezlerin kullanım ömürleri arttırılabilmektedir. Ayrıca, cerrahi operasyonun başarısı arttırılarak hasta sağlığı açısından olumlu sonuçlar elde edilebilecektir.

Kaynaklar

- Abdelgaied, A., Liu, F., Brockett, C., Jennings, L., Fisher, J. ve Jin, Z., 2011. Computational wear prediction of artificial knee joints based on a new wear law and formulation. *Journal of Biomechanics*. 44, 1108–1116.
- Abdel-Jaber, S., Belvedere, C., Leardini, A. ve Affatato, S., 2015. Wear simulation of total knee prostheses using load and kinematics waveforms from stair climbing. *Journal of Biomechanics*. 48, 3830–3836.
- Affatato, S., Spinelli, M., Lopomo, N., Grupp, T. M., Marcacci, M. ve Toni, A., 2011. Can the method of fixation influence the wear behaviour

of ZrN coated unicompartmental mobile knee prostheses. *Clinical Biomechanics*. 26(2), 152–158.

- Cheng, H., J. ve Hsiao, S., S., 2010. The study of granular agglomeration mechanism. *Powder Technology*. 199, 272–283.
- Flannery, M., McGloughlin, T., Jones, E. ve Birkinshaw, S., 2008. Analysis of wear and friction of total knee replacements: Part I. Wear assessment on a three station wear simulator. *Wear*. 265, 999-1008.
- ISO (2014). Loading and displacement parameters for wear-testing machines with displacement control and corresponding environmental conditions for test, ISO 14243-3: International Organization for Standardization
- Lancin, P., Essner, A., Yau, S., S. ve Wang, A., 2007. Wear performance of 1900 direct compression molded, 1020 direct compression molded, and 1020 sheet compression molded UHMWPE under knee simulator testing. *Wear*. 263, 1030–1033.
- Liu, A., Richards, L., Bladen, C., L., Ingham, E., Fisher, J. ve Tipper, J., L., 2015. The biological response to nanometer sized polymer particles. *Acta Biomaterialia*. 23, 38–51.
- Lombardi, A., V., Ellison, B., S. ve Berend, K., R., 2008. Polyethylene Wear Is Influenced by Manufacturing Technique in Modular TKA. *Clinical Orthopaedics and Related Research*. 466.
- Schwenke, T., Orozco, D., Schneider, E. ve Wimmer, M., A., 2009. Differences in wear between load and displacement control tested total knee replacements. *Wear*. 267, 757–762.
- Shi, J., 2007. Finite Element Analysis Of Total Knee Replacement Considering Gait Cycle Load and Malalignment, Ph.D. Thesis, Wolverhampton University England, 142s.
- Villa, T., Migliavacca, F., Gastaldi, D., Colombo, M. ve Pietrabissa, R., 2004. Contact stresses and fatigue life in a knee prosthesis: comparison between in vitro measurements and computational simulations. *Journal of Biomechanics*. 37 45–53.
- Willing, R. ve Kim, I., Y., 2009. A holistic numerical model to predict strain hardening and damage of UHMWPE under multiple total knee replacement kinematics and experimental validation. *Journal of Biomechanics*, 42(15), 2520–2527.
- Wright, T., M. ve Goodman, S., B., 2001a. What design factors influence wear behavior in total knee replacement. *American Academy of Orthopaedic Surgeons (Ed.). Implant Wear in Total Joint Replacement*. p.224.

Serbest Duran ve Esnek MnO₂/Grafen Kağıt Elektrot: Dopamin Tayini İçin Yeni Tip Amperometrik Sensör

Free-standing and Flexible MnO₂/Graphene Paper Electrode: A Novel Amperometric Sensor for Dopamine Detection

Ezgi TOPÇU*

Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 25240, Erzurum

• Geliş tarihi / Received: 09.05.2019 • Düzeltilek geliş tarihi / Received in revised form: 20.09.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 30.09.2019

Öz

Bu çalışmada, serbest duran, yüksek esneklik ve dayanıklılık özelliğine sahip, yüzeyi MnO₂ kaplı indirgenmiş grafen oksit (MnO₂/rGO) kağıt hazırlanmıştır. Elde edilen MnO₂/rGO kağıt, taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM-EDS), X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD), X-ışını foto elektron spektroskopisi (XPS) ve Raman spektroskopisi gibi teknikler ile karakterize edilmiştir. Dopaminin (DA) elektrokimyasal davranışı, esnek MnO₂/rGO kağıt üzerinde, dönüşümlü voltametri ve amperometri metotları ile incelenmiştir. Elektrokimyasal sonuçlar, esnek MnO₂/rGO kağıt elektrotun yüksek spesifik yüzey alanına sahip olmasından dolayı, DA'ya karşı mükemmel elektrokatalitik aktivite sergilediğini göstermiştir. Ayrıca, elde edilen esnek elektrokimyasal sensör, DA'nın amperometrik tayininde; geniş bir doğrusal aralık, düşük tayin sınırı ve oldukça hassas tepki göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Amperometrik Sensör, Dopamin, Grafen Kağıt, MnO₂

Abstract

In this study, free-standing MnO₂ coated reduced graphene oxide (MnO₂/rGO) paper with high flexibility and durability was prepared. As-prepared MnO₂/rGO paper was characterized by scanning electron microscopy-energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), X-ray diffraction spectroscopy (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy. The electrochemical behavior of dopamine (DA) was investigated on flexible MnO₂/rGO paper with cyclic voltammetry and amperometry methods. Electrochemical results have shown that the flexible MnO₂/rGO paper electrode exhibits excellent electrocatalytic activity to DA due to its high specific surface area. In addition, the obtained flexible electrochemical sensor showed a wide linear range, a low detection limit and a very sensitive response for the amperometric determination of DA.

Keywords: Amperometric Sensor, Dopamine, Graphene Paper, MnO₂

*Ezgi TOPÇU; ezgitopcu@atauni.edu.tr; Tel: (0442) 231 4114; orcid.org/0000-0003-1506-9089

1. Giriş

Sinir sistemine sahip organizmalarda nörolojik bilgi habercisi olarak çalışan sinir iletiler (nörotransmitter maddeler), hücreler arasındaki iletişimi sağlayan ve organizmaların davranışlarını düzenleyen endojen moleküllerdir (Bromberg-Martin vd., 2010; Volkow vd., 2017). Çeşitli sinir iletiler arasında, biyojenik bir amin olan dopamin (DA) [4-(2-aminoetil) benzen-1,2-diol], hastalık patogenezinin yanı sıra fizyolojik fonksiyonları sürdürmede önemli rol oynar (Volkow vd., 2017). Örneğin DA; şizofreni, kardiyovasküler hastalıklar ve Parkinson hastalığı gibi çeşitli durumlar için klinik bir biyobelirteç olarak kullanılmaktadır (Kriks vd., 2011; Li vd., 2013). Bu bağlamda, yüksek duyarlılık ve seçicilikle DA tayini, temel ve uygulamalı bilimler için çok önemlidir.

DA tayini için, kemilüminesans (Lan vd., 2019), floresans (Wang ve He, 2017), kolorimetri (Wen vd., 2016), UV-spektroskopisi (El-Dien vd., 2005), yüzeyle geliştirilmiş Raman saçılması (SERS) (Zhang vd., 2018), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) (De Benedetto vd., 2014) ve kütle spektroskopisi gibi (Kailasa ve Wu, 2013) çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu teknikler hassas olmasına rağmen, pahalı, karmaşık ve zaman alıcıdır. Elektroanalitik yöntemler ile aynı duyarlılık seviyelerinin sağlanılmasından dolayı DA gibi moleküllerin tayininde bu yöntemler alternatif olarak kabul edilir. Elektrokimyasal sensörler; basitlik, yüksek tekrarlanabilirlik, hızlı tepki, düşük maliyet ve düşük tayin sınırları gibi birçok avantaja sahiptir (Grieshaber vd., 2008). Son yıllarda, taşınabilir cihazlara olan talebin artması; minyatür formlara dönüştürülebilir ve fiziksel deformasyon altında işlev görebilen esnek elektrokimyasal sensörler üzerinde yoğun araştırmalar yapılmasına yol açmıştır (Liu vd., 2018). Bunun sonucu olarak, yüksek mekanik esnekliği, elektronik olarak üstün iletkenliği ve yüksek kimyasal kararlılığı birleştiren güvenilir malzemeler üretme gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Esnek elektrotların geliştirilmesi, modern elektronik cihazlara, portatif tıbbi ürünlere ve kompakt cihazlara olan talebin artması nedeniyle önemli bir ilgi alanı haline gelmiştir. Son zamanlarda, yeni bir malzeme olan karbon temelli kağıtlar, mükemmel elektriksel ve termal iletkenlik, sağlamlık ve hafiflik gibi çeşitli ilgi çekici özelliklere sahip olduğundan dolayı birçok alanda araştırma konusu olmuştur. Genelde elektrot olarak kullanılan bu malzemeler;

sensörler, malzeme bilimi, çevre mühendisliği ve fizik gibi birçok alandaki potansiyel uygulamalarıyla daha fazla ilgi çekmektedir (Zhang vd., 2016; Chen vd., 2013). Özellikle, grafen kağıtlar esneklik, elektronik ve mekanik performans özellikleriyle diğer birçok kağıt benzeri malzemeden (grafit veya karbon nanotüp (KNT) kağıt) çok daha üstündür. Bir desteğe ya da altaşa gerek olmadan serbest duran grafen kağıtlar, daha fazla akım yoğunluğu ve büyük elektroaktif yüzey alanı sağlayan çift taraflı yüzeyi ile geleneksel elektrotlara göre avantaj sağlamaktadır (Compton ve Nguyen, 2010; Topçu vd., 2016). Bu esnek malzemeler; kesilebilir, yuvarlanabilir, kıvrılabilir ve şekillenebilir özellikleriyle birçok uygulamada kullanım kolaylığı sağlamaktadır. Ayrıca grafen kağıtlar grafen katmanlarının özelliklerine ek olarak farklı yapılar ile bir araya geldiklerinde, sinerjik ve kolektif özellikler de sergilemektedirler (Dağcı Kıranşan ve Topçu, 2018; Xiao vd., 2012b; Liang vd., 2012). Grafen kağıtların özelliklerini daha da geliştirmek amacıyla polimerler, nanopartiküller, karbon içeren yapılar (KNT, aktif karbon vb.) ve metal oksitler kullanılmaktadır (Topçu ve Dağcı Kıranşan, 2018; Dağcı Kıranşan vd., 2017; Liu vd., 2014). Metal oksitler arasında mangan (II) oksit (MnO_2); düşük maliyeti, düşük toksisiteye sahip olması, çevre dostu olması ve elektrokimyasal sensörlerin hazırlanması için yapı çeşitliliği sağlaması gibi birçok avantaja sahiptir (Feng vd., 2015a; Sheng vd., 2018). MnO_2 yapılarının, elektrot yüzeyinde yoğun ve düzgün bir şekilde yüklenmesi, tayin çalışmalarında elektroaktif yüzey sağlanması açısından önemlidir. Bu noktada, elektrokimyasal birikim (elektrodepozisyon) işlemi yüksek performanslı elektroaktif sensörlerin sentezi için pratik ve alternatif bir metot olarak düşünülmektedir, çünkü kolay ve basit bir işlem olan elektrodepozisyon ile tek tip ve oldukça saf yüzeyler elde edilebilir (Wang vd., 2015; Liu vd., 2016). Bu nedenle, grafen kağıtlar üzerine MnO_2 yapıların elektrodepozisyonu, tayin çalışmalarında yüksek performansla sahip bir sensör elde etmek için etkili bir yoldur.

Bu çalışmada, önce basit bir vakum-filtrasyon yöntemi ile esnek, serbest duran grafen oksit (GO) kağıt hazırlandı. İletkenliği düşük olan GO kağıt, HI çözeltisi içerisinde bekletilerek indirgen ve böylece esnek ve iletken indirgenmiş grafen oksit (rGO) kağıt elde edildi. rGO kağıt, üç elektrotlu hücre sisteminde çalışma elektrotu olarak kullanıldı ve yüzeyi MnO_2 ile kaplanarak MnO_2 /rGO kağıt elektrot elde edildi. MnO_2 /rGO kağıt, farklı teknikler ile karakterize edildi ve bu

elektrot DA'nın tayini için amperometrik sensör olarak kullanıldı. Serbest duran, esnek ve dayanıklı MnO₂/rGO kağıt sensörün, DA'nın elektrokimyasal oksidasyonu için geniş doğrusal aralık, düşük tayin sınırı ve yüksek hassasiyet gösterdiği tespit edildi.

1. Gereç ve Yöntem

2. Karakterizasyon

Morfolojik incelemeler, ZEISS SIGMA 300 marka Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopu (SEM-EDX) ile gerçekleştirilmiştir. X-ışını kırınımı (XRD) desenleri, monokromatize Cu K α radyasyonu ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) ile donatılmış bir Rigaku TTR III X-ışını difraktometresi ile elde edilmiştir. Standart Al X-ışını kaynağına sahip Spect-Flex spektrometresi ile X-ışını foto elektron spektroskopisi (XPS) ölçümü yapılmıştır. Raman spektrumları, oda sıcaklığında bir mikro-Raman spektrometresi (WITech alpha 300R) ile alınmıştır. Dönüşümlü voltametri (CV) deneyleri, üç elektrotlu bir hücreye bağlı Epsilon (BASi) ve Gamry potansiyostat sistemleri ile yapılmıştır. Bu elektrokimyasal hücrede; çalışma elektrotu, 0.5x1.0 cm boyutlarında esnek, serbest duran MnO₂/rGO kağıt, referans elektrot Ag/AgCl (doymuş KCl) (BASi) ve karşıt elektrot Pt teldir. Akım yoğunlukları, prob olarak [Fe(CN)₆]^{3-/4-} kullanılarak, Randles-Sevcik denklemine göre belirlenen aktif yüzey alanlarına göre hesaplanmıştır.

2.2. Kimyasallar

Kullanılan H₂SO₄, K₂S₂O₈, P₂O₅, grafit tozu, KMnO₄, H₂O₂, HCl, HI, MnSO₄, Na₂SO₄, dopamin, ürik asit, askorbik asit, etanol, glikoz, üre gibi kimyasallar analitik saflıkta olup Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Deneylerde Milli-Q ultra-saf su (iletkenlik: 5.5 $\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) kullanılmıştır. Fosfat tampon çözeltisi; 0.1 M Na₂HPO₄ ($\geq\%$ 99.0) ve 0.1 M NaH₂PO₄ ($\geq\%$ 99.0) stok çözeltileri karıştırılarak ve pH değeri 7.0 olarak hazırlanmıştır. Standart DA çözeltilerinin tümü ($\geq\%$ 97.0) fosfat tampon çözeltisinde hazırlanmıştır (pH 7.0).

2.3. GO sentezi, GO ve rGO kağıt eldesi

GO, literatürde modifiye Hummers metodu (Hummers ve Offeman, 1958) olarak bilinen kimyasal yöntem ile sentezlenmiştir. Modifiye

Hummers metodunda grafit tozundan çıkılarak ilk olarak grafitin ön oksidasyonu, bir gece bekletme işleminden sonra ise ikinci oksidasyonu gerçekleştirilmiştir.

i. GO sentezi için ön oksidasyon işlemi: GO'nun ön oksidasyon işleminde, ilk olarak 12.5 mL derişik H₂SO₄ 90°C'ye kadar ısıtıldı. 2.5 g K₂S₂O₈ ve 2.5 g P₂O₅ sıcak derişik asit üzerine karıştırılarak eklendi ve 80°C'de çözünmesi sağlandı. Bu karışımın üzerine 3 g grafit tozu yavaşça eklendi. Oluşan baloncuklu ürün çöktükten sonra karışım 5 saat 80°C'de bekletildi. Bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışıma 500 mL saf su eklenerek seyreltilti. Elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzöldü ve artık kimyasalları uzaklaştırmak için saf su ile birkaç kez yıkandı. Ürünün oda koşullarında bir gece bekletilmesiyle ön oksidasyon işlemi tamamlanmış oldu.

ii. GO sentezi için ikinci oksidasyon işlemi: Ön oksidasyon işlemi sonrası elde edilen ürün, 0°C'deki 115 mL derişik H₂SO₄ çözeltisine eklenerek karıştırıldı. Üzerine 15 g KMnO₄ yavaş yavaş eklenirken sıcaklığın 10°C üzerine çıkmamasına özen gösterildi. Ekleme işlemi bittikten sonra sıcaklık 35°C'ye çıkarılarak 2 saat boyunca reaksiyonun gerçekleşmesi sağlandı. Bu süre sonunda karışım buz banyosuna alındı, böylece sıcaklığın düşmesi sağlandı. Karışım üzerine, sıcaklık 50°C'yi geçmeyecek şekilde, 250 mL saf su eklendi. 2 saat karıştırma işleminden sonra, ürüne 750 mL saf su ve 12.5 mL %30'luk (w/w) H₂O₂ eklendi. Rengi hardal sarısına dönen ürün bir gün oda sıcaklığında bekletildi. Berraklaşan üst kısmı dekante edildi, sütlü kahverenginde olan alt kısmı süzöldü. Süzöntü birçok kez 1:10 sulu HCl çözeltisi ve en son saf su ile yıkandı. Elde edilen ürün atmosfer koşullarında kurutulduktan sonra, içerdiği metal safsızlıkları gidermek için 3 hafta diyaliz edildi. Böylece ikinci oksidasyon işlemi tamamlanmış ve grafit oksit hazırlanmış oldu. Diyaliz işleminden sonra süzölüp kurutulan grafit oksit katısı, su içerisinde sonikatör (Bandelin Sonorex Digitec 160/640 W) yardımı ile dispers edilerek, 1.0 mg/mL GO sulu dispersiyonu hazırlandı. Bu homojen GO dispersiyonunun bir kaç ay süre boyunca kararlı olduğu ve herhangi bir çökme olmadığı belirlendi.

1.0 mg/mL GO dispersiyonundan 100 mL alınarak vakum sistemine (EZ Stream Pump marka) bağlı filtrasyon sistemi (Millipore marka) ile filtrasyon işlemi yapılmıştır (Dağcı ve Alanyalıoğlu, 2016). Filtrasyon işleminde, por

çapı 0.2 µm ve çapı 47 mm olan Naylon 66 membran (Supelco analytical marka) üzerine GO dispersiyonu dökülmüş ve filtre edilmiştir. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra GO kağıt, membran üzerinden sıyrılıp ayrılarak serbest duran (membrandan bağımsız) ve esnek GO kağıt elde edilmiştir. Hazırlanan esnek GO kağıt, % 57'lik (w/w) hidrojen iyodür (HI) çözeltisi içerisinde 1 saat karanlık ortamda bekletilerek kimyasal indirgeme işlemine tabi tutulmuştur (Xiao vd., 2012a). rGO kağıt, bol etanol çözeltisi ve ardından bol distile su ile yıkanmıştır. Böylece serbest duran ve esnek rGO kağıt elektrotlar elde edilmiştir.

2.4. MnO₂/rGO kağıt eldesi

rGO kağıt, 0.5x1.0 cm boyutlarında kesilmiştir. rGO kağıt şerit, bir Pt levha ile bağlantı kurularak üç elektrotlu hücre sisteminde çalışma elektrotu olarak, Pt tel karşıt elektrot, Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanılmıştır. 5x10⁻³ M MnSO₄ ve 0.1 M sulu Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde, 0.4-1.4 V potansiyel aralığında CV tekniği (Ding, 2009) ile rGO şerit kağıt yüzeyi MnO₂ ile kaplanarak MnO₂/rGO kağıt elde edilmiştir. Kontrol deneylerinde rGO kağıt kullanılmıştır.

2.5. DA Tayini

DA'nın MnO₂/rGO kağıt elektrot üzerindeki yükseltgenme (oksidasyon) davranışı, 1.0 mM DA içeren 0.1 M fosfat tampon çözeltisi (pH: 7.0) içerisinde, -200 ile +800 mV potansiyel aralığında CV tekniği ile incelenmiştir. DA'nın amperometrik tayini; 1000 rpm karıştırma hızında, 0.1 M fosfat tampon çözeltisinde (pH: 7.0) MnO₂/rGO kağıt elektrot ile gerçekleştirilmiştir. Amperogram ve kalibrasyon eğrisi, farklı konsantrasyonlarda standart DA çözeltisinin fosfat tampon çözeltisine (pH: 7.0) ilave edilmesiyle elde edilmiştir.

DA'nın elektro-oksidasyonu için en iyi amperometrik yanıtı elde etmek amacıyla DA çözeltisinin pH değeri voltametri çalışmaları ile optimize edilmiştir. MnO₂/rGO kağıt üzerinde en yüksek akım yoğunluğu ve en düşük oksidasyon potansiyeli, pH 7.0 (0.1 M fosfat tampon çözeltisi) ortamında elde edilmiştir.

Amperometrik deneyler, MnO₂/rGO kağıt elektrot ile 245 mV oksidasyon potansiyelinde, karıştırılan (1000 rpm) 0.1 M fosfat tampon çözeltisi (pH:7.0) içerisinde gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. MnO₂/rGO kağıt elektrotun hazırlanması ve karakterizasyonu

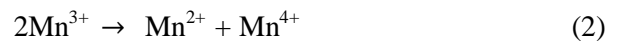
MnO₂/rGO kağıt elektrotun hazırlanması ve DA'nın tayininde kullanılmasına ait temsili gösterim Şekil 1'de verilmiştir. Önceki çalışmalarımıza göre; GO dispersiyonunun vakum-filtrasyon işlemiyle GO kağıt eldesi ve ardından bu GO kağıdın HI çözeltisi içerisinde indirgeme işlemi sonucu rGO kağıt elektrot eldesi gerçekleştirilmiştir (Dağcı Kıranşan vd., 2017; 2018). Daha sonra rGO kağıt elektrot yüzeyine, MnO₂ kristalleri elektrodepozisyon ile kaplanmış ve MnO₂/rGO kağıt elektrot elde edilmiştir. Hazırlanan bu serbest duran ve esnek MnO₂/rGO kağıt elektrot DA'nın tayininde kullanılmıştır.

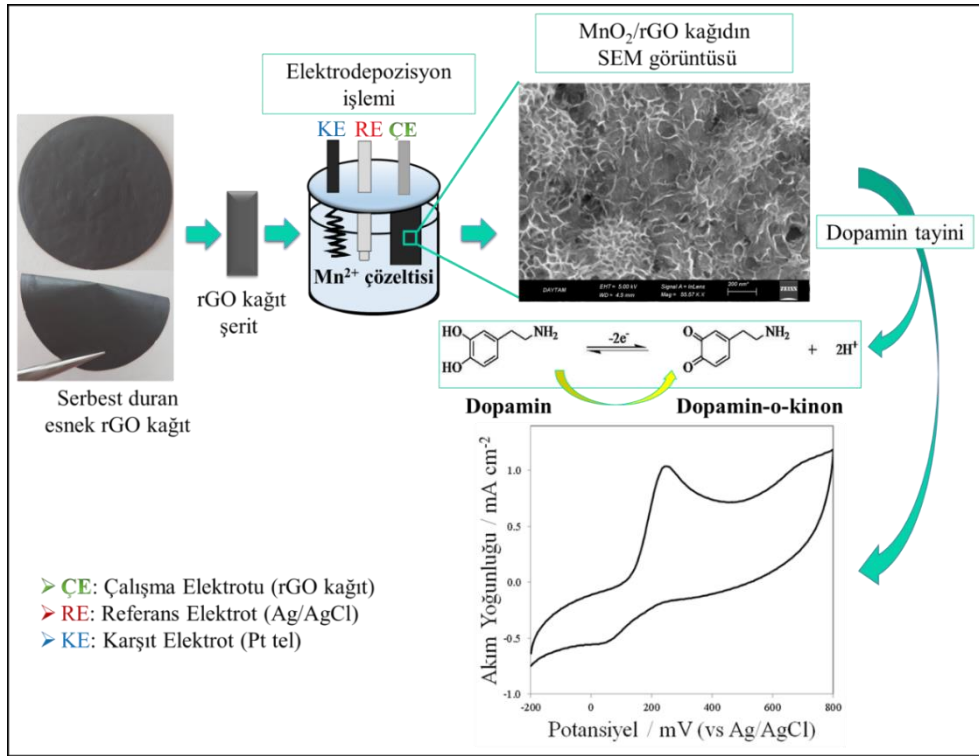
Şekil 2'de rGO kağıt elektrot yüzeyinin MnO₂ ile kaplanmasına ait dönüşümlü voltamogram sunulmuştur. (1) nolu voltamogram 0.1 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde, 400-1400 mV potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında alınmış ve herhangi bir redoks pikine rastlanmamıştır. (2) nolu voltamogram 5x10⁻³ M MnSO₄ ve 0.1 M Na₂SO₄ çözeltisi içerisinde, yine 400-1400 mV potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında alınmıştır. Bu voltamogram incelendiğinde, tarama sayısı ile birlikte artan, yaklaşık 1010 mV'ta yükseltgenme ve 754 mV'ta indirgenme pik akımları gözlenmiş ve dolayısıyla rGO elektrot yüzeyinin kaplandığı belirlenmiştir.

Genel olarak, Mn (II) iyonları, Mn (III) iyonlarına kolayca yükseltgenir ve ara Mn (III) iyonları, nötr çözeltide termodinamik olarak kararlı değildir. Mn (III) iyonları Mn (II) iyonlarına indirgenmeden önce, Mn (III) iyonlarının disproporsiyonu ile MnO₂ oluşur. Muhtemel reaksiyon mekanizması aşağıda sunulmuştur (Manivel vd., 2007). İlk olarak Mn (II) iyonları, Mn (III) iyonlarına Eşitlik 1'de gösterildiği gibi elektrokimyasal olarak yükseltgenir.



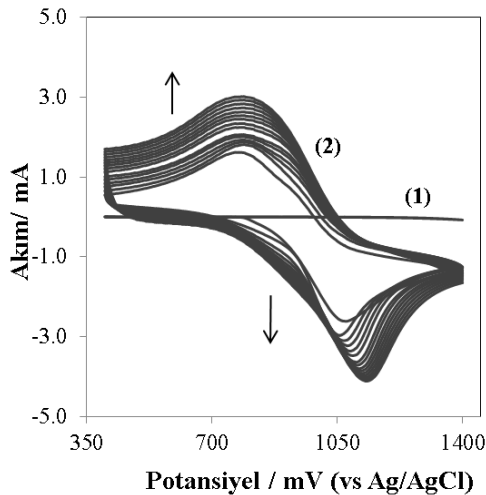
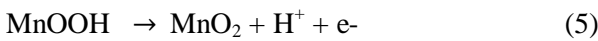
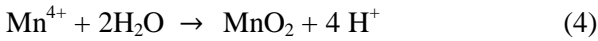
Mn (III) ara maddeleri, pH>5'te termodinamik olarak kararlı olmadığından Mn³⁺, disproporsiyon reaksiyonu Eşitlik 2 ile Mn²⁺ ve Mn⁴⁺ iyonlarına dönüşebilir ya da Mn³⁺ Eşitlik 3'teki reaksiyona göre MnOOH ara maddesi oluşturmak üzere hidrolize olabilir (Manivel vd., 2007).





Şekil 1. MnO₂/rGO kağıt elektrotun hazırlanması ve DA tayininde kullanılmasına ait temsili gösterim

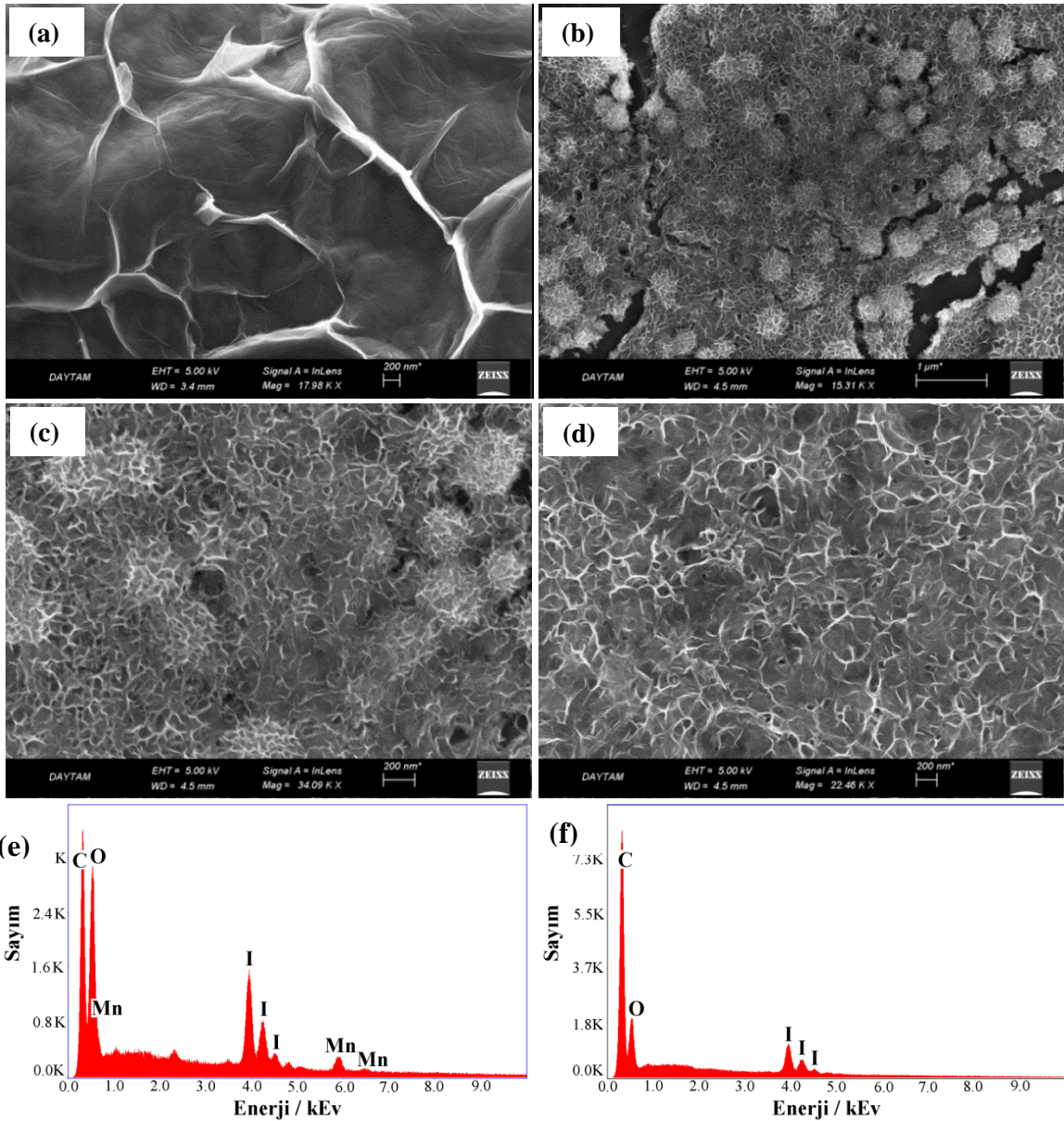
Daha sonra, Mn⁴⁺ Eşitlik 4 reaksiyonunda gösterildiği gibi MnO₂ vermek üzere H₂O ile reaksiyona girer, böylece oluşan MnO₂, rGO kağıt elektrot yüzeyinde kendiliğinden birikir. Ayrıca, muhtemelen MnOOH, Eşitlik 5 reaksiyonuna göre, rGO kağıt elektrot yüzeyinde MnO₂ oluşturmak üzere elektrokimyasal olarak yükseltgenir (Manivel vd., 2007).



Şekil 2. rGO kağıt elektrotun (1) 0.1 M Na₂SO₄, (2) 5 × 10⁻³ M MnSO₄ ve 0.1 M Na₂SO₄ çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramları. Tarama hızı: 50 mV/s.

rGO kağıt elektrot yüzeyindeki MnO₂'nin morfolojik yapısını incelemek ve MnO₂'nin varlığını doğrulamak için SEM-EDS analizleri yapılmıştır. Şekil 3.a'da rGO kağıda ait SEM görüntüsünde, grafene ait karakteristik kıvrımlı yapılar rastlanmıştır. Şekil 3.b'de MnO₂/rGO'ya ait SEM görüntüsünde, MnO₂'nin rGO kağıt üzerinde bir tabaka ve küresel kümeler halinde biriktiği görülmüştür. Daha yüksek büyütme SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil 3.c ve d), MnO₂'nin nano-iğne benzeri kıvrımlardan oluşan, yaklaşık 300 nm boyutunda denizkestanesine benzer yapılar ile yüzeyi kapladığı gözlenmiştir. Denizkestanesine benzer MnO₂ yapılarının, rGO'nun spesifik yüzey alanını büyük ölçüde artırarak, elektrokatalizörlerle elektrolitler arasındaki elektron transferini desteklemesi ve DA'nın oksidasyonu için daha yüksek bir elektrokimyasal tayin performansı sağlaması öngörülmektedir. Şekil 3.e'deki EDX ölçümleri, MnO₂/rGO'nun C, O, Mn ve I elementlerini içerdiğini göstermiştir. I elementi, GO kağıdın indirgenmesi için HI çözeltisi kullanılması sonucu ortaya çıkmaktadır. rGO kağıda ait EDX ölçümleri (Şekil 3.f) ile karşılaştırıldığında, oksijen miktarının artması ve Mn elementinin varlığı, rGO yüzeyinin MnO₂ ile başarıyla kaplandığını doğrulamaktadır.

rGO yüzeyinde hazırlanan MnO₂ yapılarının optimum film kalınlığını belirlemek için SEM çalışması gerçekleştirilmiştir.

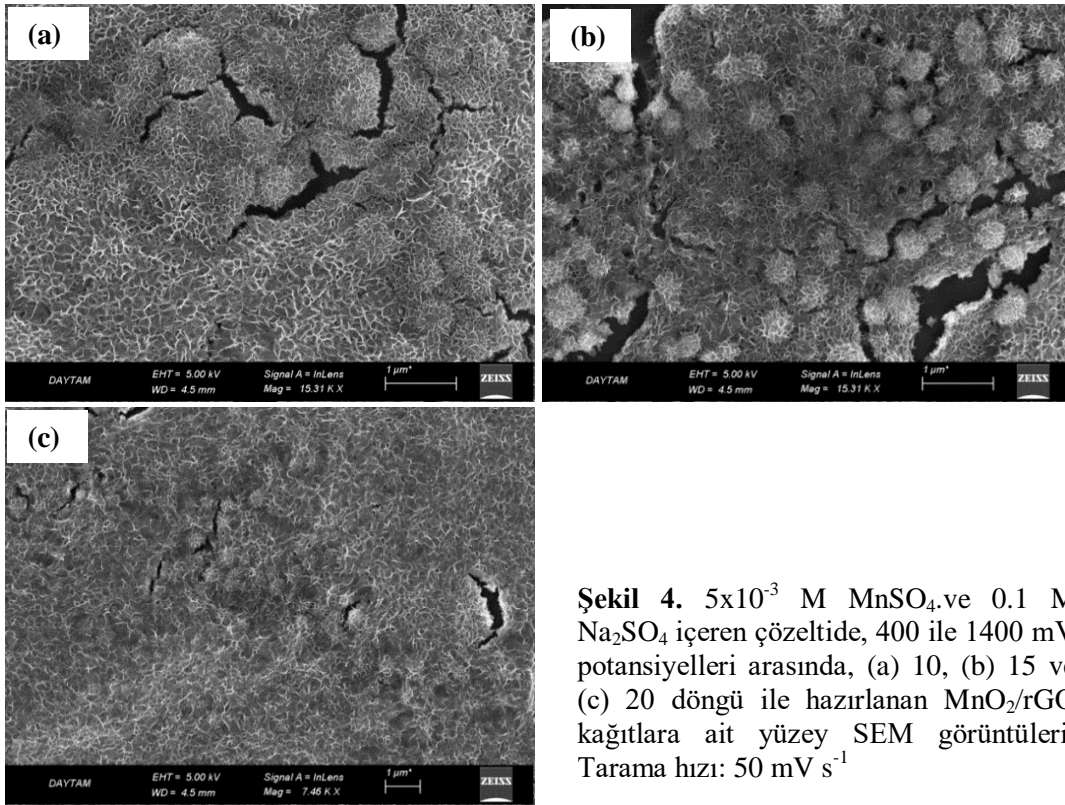


Şekil 3. rGO (a), MnO₂/rGO (b) kağıtlarının, düşük (c) ve yüksek (d) büyütme oranları ile denizkeşanesi benzeri MnO₂ yapılarının SEM görüntüleri. (e) MnO₂/rGO kağıda, (f) rGO kağıda ait EDX spektrumu

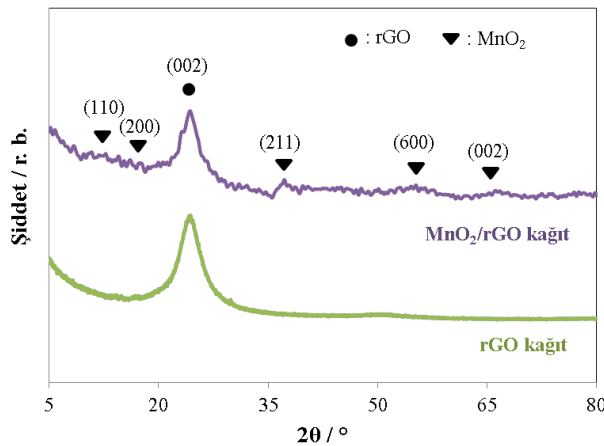
Farklı döngü sayısında hazırlanan MnO₂/rGO kağıtlarına ait SEM görüntüleri Şekil 4'de sunulmuştur. Şekil 4'deki SEM görüntüleri incelendiğinde; 10 döngü sonrası yüzeyde MnO₂ yapılarının sadece nano-iğne benzer kıvrımlar şeklinde olduğu gözlenmiştir. 15 döngü sonrası ise rGO yüzeyinde MnO₂ nano-iğne benzer kıvrımların yoğunlaştığı ve aynı zamanda bu yapıların bir araya gelerek yaklaşık 300 nm boyutunda denizkeşanesine benzer yapılar oluşturduğu gözlenmiştir. Döngü sayısı 20'ye yükseltildiğinde ise rGO yüzeyindeki denizkeşanesi benzer yapıların kaybolduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde yüzeyde en düzenli ve yoğun denizkeşanesi benzer MnO₂ yapılarının 15 döngü sonrası elde edildiği belirlenmiş ve daha sonraki çalışmalarda

15 döngü ile hazırlanan MnO₂/rGO kağıtlar kullanılmıştır.

rGO ve MnO₂/rGO kağıtların kristal yapısını karakterize etmek için XRD tekniği kullanılmıştır. Şekil 5'teki XRD verisi incelendiğinde, yaklaşık 24.2° değerinde karakteristik rGO (002) kristal yapısına karşılık gelen kırınım pikinin (JCPDS # 01-0646) olduğu gözlenmiştir. Hazırlanan MnO₂/rGO kağıda ait XRD verisinde, rGO'nun kırınım pikine ilave olarak, α-MnO₂ kristal yapısına karşılık gelen (110), (200), (211), (600) ve (002) kırınım piklerinin (JCPDS: 44-0141) (Li vd., 2014) olduğu belirlenmiştir. MnO₂/rGO kağıt için hem grafen ve hem de MnO₂ kırınım piklerinin gözlenmesi, bu kağıt elektrotun başarılı bir şekilde hazırlandığını göstermiştir.



Şekil 4. 5×10^{-3} M MnSO_4 ve 0.1 M Na_2SO_4 içeren çözeltide, 400 ile 1400 mV potansiyelleri arasında, (a) 10, (b) 15 ve (c) 20 döngü ile hazırlanan MnO_2/rGO kağıtlara ait yüzey SEM görüntüleri. Tarama hızı: 50 mV s^{-1}

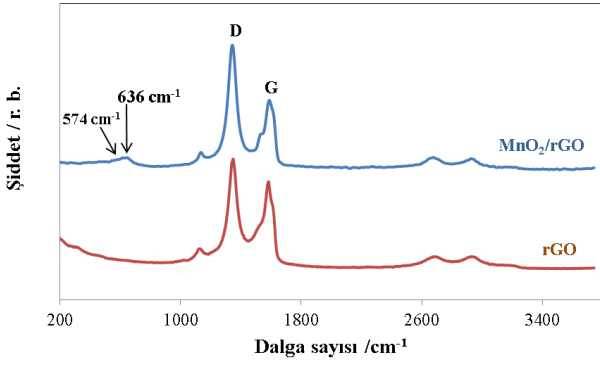


Şekil 5. rGO ve MnO_2/rGO kağıtlara ait XRD spektrumu

Şekil 6'da rGO ve MnO_2/rGO kağıtlara ait Raman spektrumları sunulmuştur. rGO kağıda ait Raman spektrumunda, 1365 cm^{-1} 'de (D bandı) ve 1610 cm^{-1} 'de (G bandı) iki güçlü pik gözlenmiştir. D bandının, grafen tabakalarının indirgenmesi nedeniyle oluşan kusurlara karşılık geldiği, G bandının ise 2 boyutlu altıgen bir kafeste sp^2 C=C atomlarının E_{2g} fononundaki titreşimlere karşılık geldiği bilinmektedir (Cançado vd., 2011). Grafen temelli malzemeler için kusur yoğunluğu, D ve G bantlarının oranı (I_D/I_G) ile belirlenir. Şekil 6 incelendiğinde, her iki kağıt için hem D hem de G bandının aynı pozisyonda ortaya çıktığı gözlenmiştir. rGO ve MnO_2/rGO için I_D/I_G oranları sırasıyla 1.2 ve 1.7 olarak hesaplanmıştır. MnO_2/rGO kağıda ait I_D/I_G oranının rGO kağıda göre daha yüksek olduğu görülmüştür. rGO kağıdın yüzeyine MnO_2 yapılarının elektro-

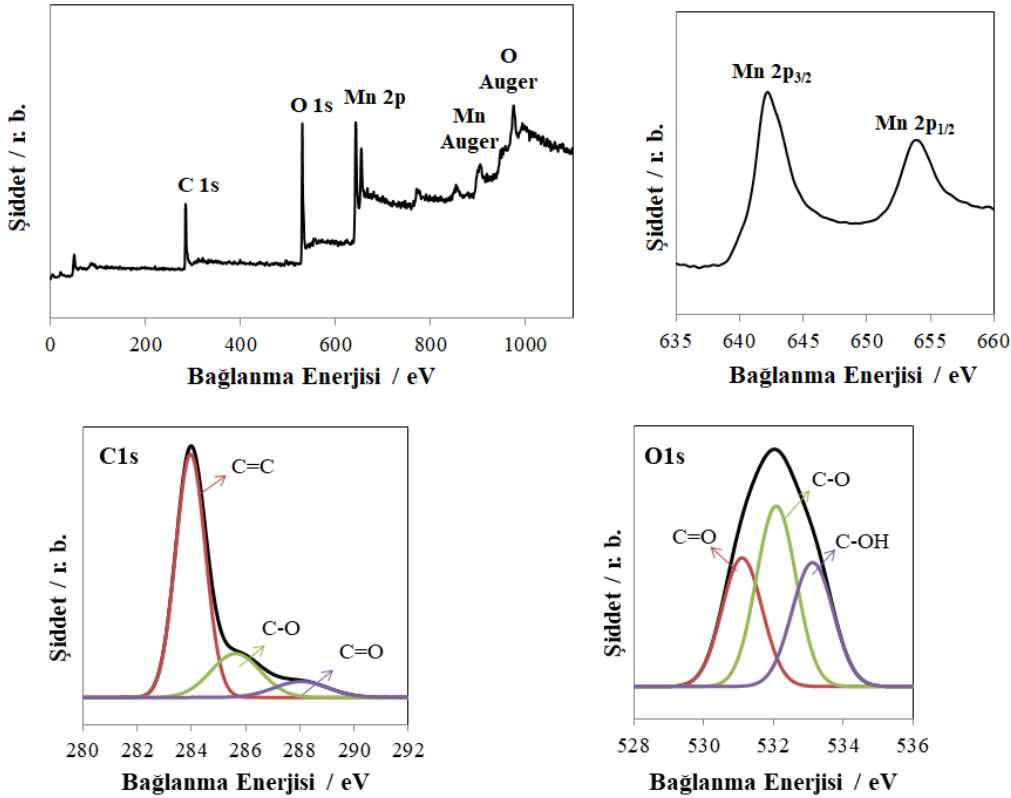
depozisyonunun yüzeyin kusur oranını artırdığı düşünülmektedir. MnO_2/rGO kağıda ait spektrumunda, 574 ve 636 cm^{-1} dalga sayısında oluşan iki pik, MnO_6 gruplarının simetrik gerilme titreşimine (Mn-O) karşılık gelmektedir (Meng vd., 2018). Bu sonuçlar, MnO_2 'nin rGO yüzeyinde başarıyla sentezlendiğini göstermiştir.

MnO_2/rGO kağıdın kimyasal yapı analizi için XPS yöntemi kullanılmış ve Şekil 7'de MnO_2/rGO kağıda ait XPS spektrumu sunulmuştur. Şekil 7.a'daki XPS spektrumunda; MnO_2/rGO kağıdın, %53.7 C, %34.1 O ve %12.2 Mn içerdiği tespit edilmiş ve karbon (C 1s piki ile), oksijen (O 1s, O Auger pikleri ile) ve manganın (Mn 2p, Mn Auger pikleri ile) varlığı kanıtlanmıştır.



Şekil 6. rGO ve MnO₂/rGO kağıtlara ait Raman spektrumu

Yüzeyde sentezlenen Mn yapılarına ait Şekil 7.b'deki XPS spektrumu incelendiğinde; 642.1 eV ve 653.9 eV değerlerinde Mn 2p_{3/2} ve Mn 2p_{1/2} piklerinin oluştuğu belirlenmiştir. Oluşan bu pikler yüzeyde oluşan Mn elementinin Mn⁴⁺ formunda olduğunu göstermektedir (Liu vd., 2018). MnO₂/rGO'ya ait spektrumdaki, maksimum pik pozisyonu 285.2 eV olan C1s piki fit edildiğinde, C=C, C-H, C-O ve O-C=O kimyasal bağ yapılarına; maksimum pik pozisyonu 531.2 eV olan O1s piki fit edildiğinde ise C-OH, C=O ve HO-C=O bağlanmalarına sahip olduğu gösterilmiştir (Şekil 7.c ve d).



Şekil 7. MnO₂/rGO kağıda ait (a) genel XPS spektrumu, (b) Mn 2p, (c) C1s ve (d) O1s piklerine ait detaylı XPS spektrumu

MnO₂/rGO için elde edilen XPS sonuçları değerlendirildiğinde, tasarlanan kağıt sensörün istenilen kompozisyonda ve başarılı bir şekilde hazırlandığı ortaya çıkmıştır.

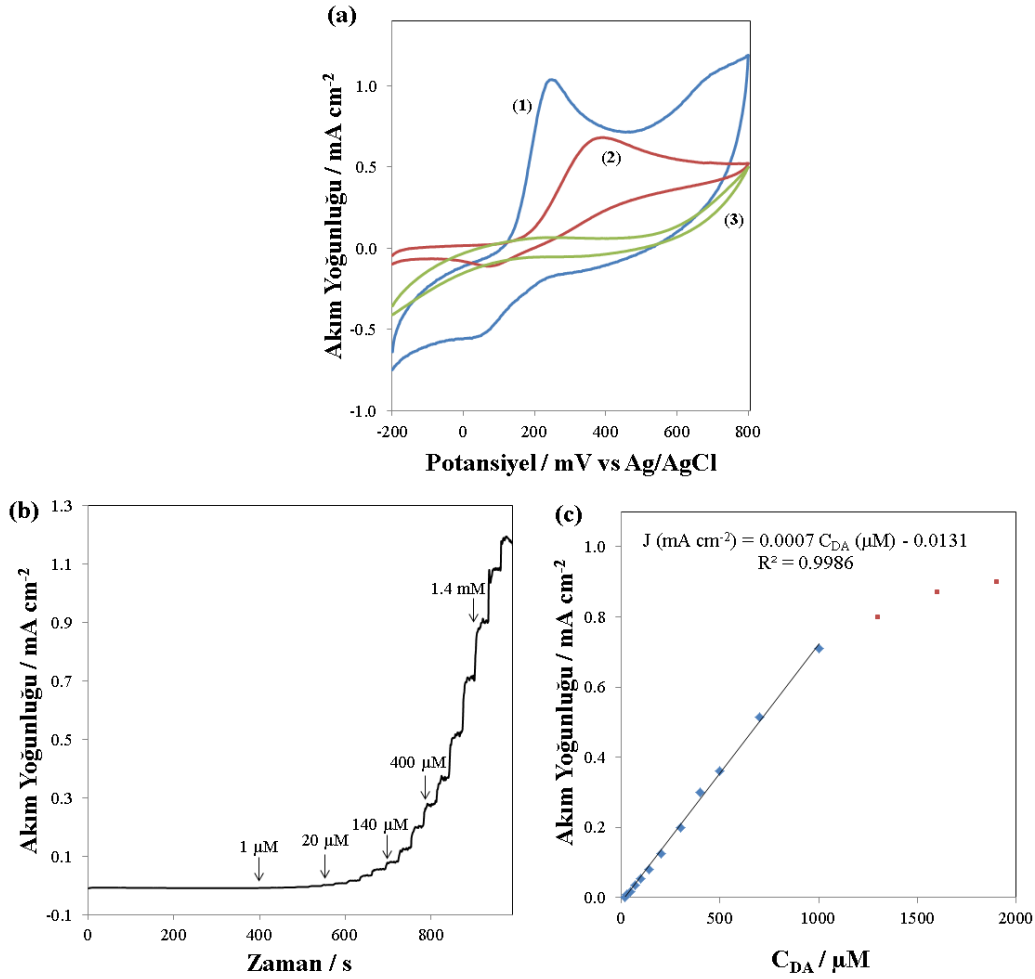
3.2. DA'nın amperometrik tayini:

Hazırlanan esnek ve serbest duran MnO₂/rGO kağıt elektrot DA'nın amperometrik tayininde kullanılmıştır. Şekil 8.a'da, 1.0 mM DA içeren (1) ve içermeyen (2) 0.1 M fosfat tampon çözeltisi (pH 7.0) içinde rGO ve MnO₂/rGO kağıt elektrotların dönüşümlü voltamogramları

sunulmuştur. DA içermeyen 0.1 M fosfat tampon çözeltisinde MnO₂/rGO için herhangi bir redoks pikine rastlanmamıştır. rGO kağıdın potansiyeli -200 ile +800 mV arasında tarandığında, 380 mV'ta 0.68 mAcm⁻² akım yoğunluğuna sahip bir anodik pik gözlenmiştir. Bu pik, DA'nın oksidasyonuna karşılık gelir (Demuru vd., 2018) ve DA, 2e⁻ ve 2H⁺'ı kaybederek dopamin-o-kinona yükseltgenir. Bu oksidasyon piki, MnO₂/rGO kağıdında 1.04 mAcm⁻² akım yoğunluğu ile 245 mV'da gözlenmiştir. DA'nın elektro-oksidasyon piki, MnO₂/rGO kağıt üzerinde, potansiyeli daha düşük değerlere kaydırarak yaklaşık 1.5 kat daha fazla

akım yoğunluğu ile ortaya çıkmaktadır. Bu durum, DA'nın elektro-oksidasyonu için MnO₂/rGO kağıt elektrotun verimli bir elektro-katalitik etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

MnO₂/rGO kağıt elektrotun yüksek katalitik aktiviteye sahip olması; rGO yüzeyindeki yüksek elektroaktif alan sağlayan MnO₂ kristallerine atfedilebilir.

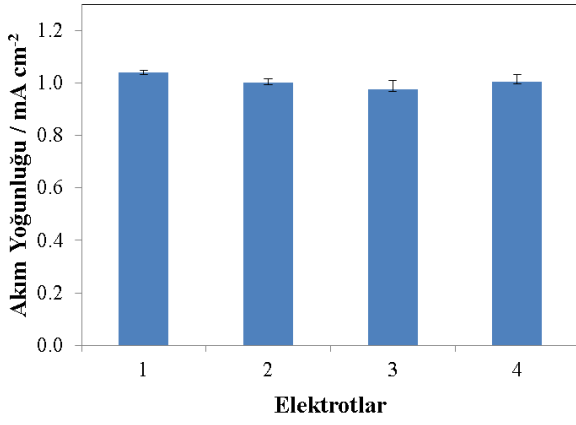


Şekil 8. rGO (2) ve MnO₂/rGO (1) ve (3) kağıt elektrotların 1.0 mM DA içeren (1) ve (2) ve içermeyen (3) 0.1 M fosfat tampon çözeltisinde alınmış dönüşümlü voltamogramları Tarama hızı:50 mV/s. (a), 245 mV'da, 1000 rpm'de karıştırılan 10 mL 0.1 M fosfat tampon çözeltisi (pH 7.0) üzerine artan miktarda DA ilavesi ile elde edilen MnO₂/rGO kağıt elektrotun amperometrik cevabı (b), Oksidatif akım yoğunluğuna karşı DA konsantrasyonunun grafiği (n=3) (c).

Artan miktarda DA eklenmesi ile elde edilen tipik akım yoğunluğu-zaman grafiği Şekil 8.b'de gösterilmiştir. DA'nın 0.1 M fosfat tampon çözeltisine (pH 7.0) eklendikten sonra, anodik akım yoğunluğunun sabit bir değere ulaşana kadar dik bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Bu durum, MnO₂/rGO kağıdın DA'nın yükseltgenmesine hızlı bir şekilde tepki verdiğini göstermektedir. Şekil 8.c'de, Şekil 8.b'nin düzenlenmesiyle oluşturulan kalibrasyon eğrisi verilmiştir. Oksidasyon akım yoğunluğunun, 0.59 ila 1000 μM aralığındaki DA konsantrasyonu ile doğrusal olarak orantılı olduğu belirlenmiştir. Bu kalibrasyon eğrisi denklemi, 0.9986 korelasyon katsayısı ile $j \text{ (mAcm}^{-2}\text{)} = 0.0007C_{\text{DA}} \pm 0.63 \text{ (}\mu\text{M)} + 0.0131$ olarak elde edilmiştir (Şekil 8.c). Bu

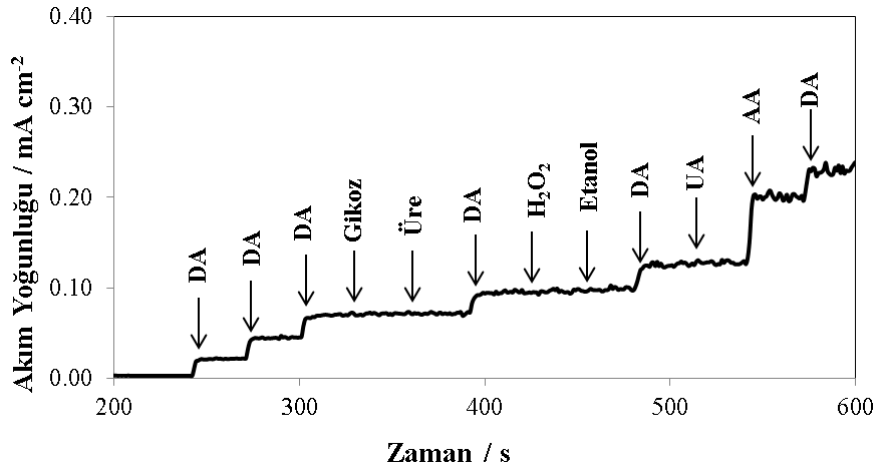
yöntemin duyarlılığı $0.7 \mu\text{A}\mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-2}$ olarak hesaplanmış ve elektrotun tayin sınırı, sinyal/gürültü oranı 3.0 olduğunda 17.8×10^{-8} M olarak hesaplanmıştır.

DA tayini için MnO₂/rGO kağıt elektrotun tekrar üretilebilirliği araştırılmıştır. Tekrar üretilebilirlik, aynı şekilde bağımsız olarak hazırlanan 4 farklı MnO₂/rGO kağıt elektrot ile 1.0 mM DA çözeltisinde, verdikleri oksidasyon akım yoğunluğu cevaplarına göre belirlenmiştir (Şekil 9). Bağıl standart sapma %2.1 olarak belirlenmiştir ki bu sonuç, hazırlanan MnO₂/rGO kağıt elektrotların DA tayini için, basit bir yöntem kullanılarak tekrar üretilebileceğini göstermiştir.



Şekil 9. DA'nın amperometrik tayininde MnO₂/rGO kağıt sensörün tekrar üretilebilirlik test sonuçlarına ait grafik

DA'nın amperometrik tayininde, glikoz, üre, hidrojen peroksit (H₂O₂), etanol, askorbik asit (AA) ve ürik asit (UA) gibi girişim yapabilecek maddeler için MnO₂/rGO kağıt elektrotun seçiciliği araştırılmıştır. Şekil 10, karıştırılan 0.1 M fosfat tampon çözeltisi (pH:7.0) üzerine artan miktarda DA ve girişim yapabilecek türlerin eklenmesiyle (30s'de bir) elde edilen



Şekil 10. 0.1 M fosfat tampon çözeltisine (pH 7.0) 1.0 mM DA, AA, UA ve 10 mM glikoz, üre, H₂O₂, etanolün 30s aralıklarla artarda eklenmesiyle elde edilen MnO₂/rGO kağıt elektrotun amperometrik cevabı. Uygulanan potansiyel 245 mV.

Tüm numuneler standart ekleme metodu ile analiz edilmiş ve sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir. Geri kazanım değerlerinin yüksek olması, ticari numunelerde DA'nın amperometrik tayininin geliştirilen esnek MnO₂/rGO kağıt elektrot ile etkili bir şekilde gerçekleştirilebileceğini göstermektedir.

MnO₂/rGO kağıt elektrot kullanılarak DA'nın amperometrik tayinine ait literatürde bir çalışma bulunmamaktadır. MnO₂/rGO kağıt elektrotun

amperometrik i-t grafiğini göstermektedir. Her bir DA eklenmesinde, DA'nın oksidasyonuna karşılık gelen akım cevabı gözlenmiştir. Öte yandan glikoz, üre, H₂O₂ ve etanol, DA'nın konsantrasyonundan 10 kat fazla konsantrasyonda eklendiği halde, bu türler için herhangi bir akım cevabı alınmamıştır ki bu durum bahsedilen türlerin MnO₂/rGO kağıt elektrot ile DA'nın amperometrik tayininde girişim yapmadığını göstermektedir. Bununla beraber, DA'nın, AA ve UA'dan daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olması, amperometrik uygulamalarda DA tayininde AA ve UA'nın girişim yapacağını gösterir. Yapılan amperometrik çalışmada, AA ve UA'nın girişim yaptığı gözlenmiştir.

Geliştirilen sensörün, DA analizi için gerçek numunelerin karmaşık matrislerinde uygunluğunun test edilmesi amacıyla gerçek numune çalışması gerçekleştirilmiştir. Musluk suyu ve farmakolojik bir numune olan serum, 0.1 M fosfat tampon çözeltisi (pH:7.0) ile yarı yarıya seyreltilmiş ve bu çözelti üzerine farklı miktarlarda DA eklenmiştir.

DA'nın amperometrik tayinindeki kalitesini belirlemek için literatürde farklı elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar ile karşılaştırma yapılmıştır (Tablo 2). Tablo 2 incelendiğinde, MnO₂/rGO kağıt elektrotun, geniş doğrusal aralık ve düşük tayin sınırı gibi etkili sonuçlar gösterdiği görülmektedir. Buna ek olarak serbest duran MnO₂/rGO kağıt elektrotun esnek ve kararlı özellikleriyle potansiyel uygulamalarda kullanılabilir bir sensör olduğu açıktır.

Tablo 1. Gerçek serum ve musluk suyu numunelerinde DA'nın amperometrik tayini

Numune	No.	Eklene miktar (μM)	Sensör ile bulunan miktar ^a (μM)	Geri Kazanım (%)
Muskuk suyu	1	30	31.3±0.25	95.6
	2	50	50.9±0.21	98.2
	3	100	99.6±0.16	99.6
Serum	1	30	31.4±0.26	95.3
	2	50	51.1±0.18	97.8
	3	100	101.1±0.12	98.9

^aÜç tespitinin ortalaması.

Tablo 2'de atıfta bulunulan elektrotların, camı karbon elektrot (GCE) gibi destek materyaline sahip olduğu görülmektedir. Bu yapılan çalışmanın en önemli farkı; DA tayininde esnek, serbest duran ve dayanıklı MnO_2/rGO kağıt elektrotun kullanılmasıdır. Daha önce grubumuz tarafından yapılan çalışma (Dağcı Kıranşan vd., 2017) ile de bir karşılaştırma yapılmış ve elde edilen değerlerin hemen hemen aynı olduğu

görülmüştür. Ayrıca MnO_2/rGO kağıt elektrotun önceki çalışmamıza göre hazırlanmasının daha az işlem gerektirmesi, atmosfer koşullarında fiziksel ve kimyasal olarak kararlı ve mekanik esnekliğe sahip olması; geliştirilen bu sensörün, bahsedilen özellikleriyle DA'nın kantitatif tayini için farklı uygulamalarda kolaylıkla kullanılabileceğini göstermektedir.

Tablo 2. DA'nın amperometrik tayininde MnO_2/rGO kağıt elektrotun diğer modifiye elektrotlarla karşılaştırılması.

Elektrot materyali	Doğrusal aralık (μM)	Tayin Sınırı (μM)	Kaynaklar
GO/GCE	1.0–15	0.27	Gao vd., 2013
Elektrokimyasal olarak indirgenmiş GO/GCE	0.5–60	0.50	Yang vd., 2014
N-dopedilmiş grafen/GCE	0.5–170	0.25	Sheng vd., 2012
Grafen nanokemerler/GCE	2.0–202	0.58	Kannan vd., 2016
3D N-dopedilmiş grafen	0.5–120	0.25	Feng vd., 2015b
Grafen-elmas	5.0–2000	0.20	Yuan vd., 2018
N-dopedilmiş indirgenmiş GO/GCE	0.5–150	0.41	Wiench vd., 2018
rGO/poli(pyronin Y)/AgNP kağıt elektrot	0.5–1020	0.15	Dağcı Kıranşan vd., 2017
MnO_2/rGO kağıt elektrot	0.5–1000	0.18	Bu çalışma

4. Sonuç

Yeni, esnek, serbest duran MnO_2/rGO kağıt, basit, hızlı ve kolay bir yöntem ile başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve SEM-EDS, XPS, XRD ve Raman spektroskopisi gibi teknikler ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan MnO_2/rGO kağıt elektrot, DA tayininde elektrokimyasal sensör olarak kullanılmış ve yüksek akım yoğunluğu ve düşük oksidasyon potansiyeli ile DA'nın oksidasyonunu gerçekleştirmiştir. Bununla beraber esnek MnO_2/rGO kağıt sensör, DA tayininde yüksek hassasiyet, geniş bir doğrusal aralık ve düşük tayin sınırı göstermiştir. Ayrıca insan serum numuneleri ile yapılan çalışmalar, önerilen bu elektrokimyasal sensörün gerçek numunelerde DA tayininde, güvenilir ve etkili olabileceğini ortaya koymuştur. Serbest duran esnek MnO_2/rGO kağıt sensör, hazırlama kolaylığı ve sergilediği yüksek performans ile gelecekte üretilecek malzemeler için birçok potansiyel uygulamada modüler bir yaklaşım sağlayacaktır.

Kaynaklar

- Bromberg-Martin, E.S., Matsumoto, M. ve Hikosaka, O., 2010. Dopamine in Motivational Control: Rewarding, Aversive, and Alerting. *Neuron*, 68, 815-834.
- Cançado, L.G., Jorio, A., Ferreira, E.H.M., Stavale, F., Achete, C.A., Capaz, R.B., Moutinho, M.V.O., Lombardo, A., Kulmala, T.S. ve Ferrari, A.C., 2011. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Lett.*, 11, 3190.
- Chen, J., Bi, H., Sun, S., Tang, Y., Zhao, W., Lin, T., Wan, D., Huang, F., Zhou, X., Xie, X. ve Jiang, M., 2013. Highly Conductive and Flexible Paper of 1D Silver-Nanowire-Doped Graphene. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 1408–1413.
- Compton, O.C. ve Nguyen, S.T., 2010. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small*, 6, 711–723.

- Dağcı Kıranşan, K., Aksoy, M. ve Topçu, E., 2018. Flexible and freestanding catalase-Fe₃O₄/reduced graphene oxide paper: Enzymatic hydrogen peroxide sensor applications. *Materials Research Bulletin*, 106, 57–65.
- Dağcı Kıranşan, K. ve Topçu, E., 2018. Free-standing and Flexible MoS₂/rGO Paper Electrode for Amperometric Detection of Folic Acid. *Electroanalysis*, 30, 810–818.
- Dağcı Kıranşan, K., Topçu, E. ve Alanyalıoğlu, M., 2017. Surface-confined electropolymerization of pyronin Y in the graphene composite paper structure for the amperometric determination of dopamine. *Journal of Applied Polymer Science*, 134, 45139.
- Dağcı, K. ve Alanyalıoğlu M., 2016. Preparation of Free-Standing and Flexible Graphene/AgNanoparticles/Poly(pyronin Y) Hybrid Paper Electrode for Amperometric Determination of Nitrite. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 2713–2722.
- De Benedetto., G., Fico., D., Pennetta., A., Malitesta, C., Nicolardi, G., Lofrumento, D.D., De Nuccio, F. ve Pesa, L.V. 2014. A rapid and simple method for the determination of 3,4-dihydroxyphenylacetic acid, norepinephrine, dopamine, and serotonin in mouse brain homogenate by HPLC with fluorimetric detection. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 98, 266–270.
- Demuru, S., Nela, L., Marchack, N., Holmes, S.J., Farmer, D.B. Tulevski, G.S., Lin, Q. ve Deligianni, H. 2018. Scalable Nanostructured Carbon Electrode Arrays for Enhanced Dopamine Detection. *ACS Sensors*, 3, 799–805.
- Ding, K.Q., 2009. Cyclic Voltammetrically-prepared MnO₂ Coated on an ITO Glass Substrate. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 56, 175-181.
- El-Dien, F.A.N., Zayed, M.A., Mohamed, G.G. ve El-Nahas, R.G., 2005. Two Spectrophotometric Assays for Dopamine Derivatives in Pharmaceutical Products and in Biological Samples of Schizophrenic Patients Using Copper Tetramine Complex and Triiodide Reagent. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 1, 1–9.
- Feng, X., Zhang, Y., Song, J., Chen, N., Zhou, J., Huang, Z., Ma, Y., Zhang, L. ve Wang, L., 2015a. MnO₂/Graphene Nanocomposites for Nonenzymatic Electrochemical Detection of Hydrogen Peroxide. *Electroanalysis*, 27, 353–359.
- Feng, X., Zhang, Y., Zhou, J., Li, Y., Chen, S., Zhang, L., Ma, Y., Wang, L. ve Yan, X., 2015b. Three-dimensional nitrogen-doped graphene as an ultrasensitive electrochemical sensor for the detection of dopamine. *Nanoscale*, 7, 2427-2432.
- Gao, F., Cai, X., Wang, X., Gao, C., Liu, S., Gao, F. ve Wang, Q., 2013. Highly sensitive and selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid at graphene oxide modified electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 186, 380–387.
- Grieshaber, D., MacKenzie, R., Vörös, J. ve Reimhult, E., 2008. Electrochemical Biosensors-Sensor Principles and Architectures. *Sensors*, 8, 1400-1458.
- Hummers, W. ve Offeman, R.E. J. 1958. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80, 1339-1339.
- Kailasa, S.K. ve Wu, H.F., 2013. Recent Advances in Mass Spectrometry for the Identification of Neurochemicals and their Metabolites in Biofluids. *Current Neuropharmacology*, 11, 436-464.
- Kannan, P.K., Moshkalev, S.A. ve Rout, C. S., 2016. Highly sensitive and selective electrochemical dopamine sensing properties of multilayer graphene nanobelts. *Nanotechnology*, 27, 075504.
- Kriks, S., Shim, J.W., Piao, J., Ganat, Y.M., Wakeman, D.R., Xie, Z., Carrilo-Reid, L., Auyeung, G., Antonacci, C., Buch, A., Yang, L., Beal, M.F., Surmeier, D.J., Kordower, J.H., Tabar, V. ve Studer, L., 2011. Dopamine neurons derived from human ES cells efficiently engraft in animal models of Parkinson's disease. *Nature*, 480, 547-551.
- Lan, Y., Yuan, F., Fereja, T.H., Wang, C., Lou, B., Li, J. ve Xu G., 2019. Chemiluminescence of Lucigenin/Riboflavin and Its Application for Selective and Sensitive Dopamine Detection. *Analytical Chemistry*, 91, 2135–2139.
- Li, B.R., Hsieh, Y.J., Chen, Y.X., Chung, Y.T., Pan, C.Y. ve Chen, T.S., 2013. An Ultrasensitive Nanowire-Transistor Biosensor for Detecting Dopamine Release from Living PC12 Cells under Hypoxic Stimulation. *Journal of the American Chemical Society*, 135, 16034-16037.
- Li, W., Xu, K., Li, B., Sun, J., Jiang, F., Yu, Z., Zou, R., Chen, Z. ve Hu, J., 2014. MnO₂ Nanoflower Arrays with High Rate Capability for Flexible Supercapacitors. *ChemElectroChem*, 1, 1003–1007.
- Liang, J., Zhao, Y., Guo, L. ve Li, L., 2012. Flexible Free-Standing Graphene/SnO₂ Nanocomposites Paper for Li-Ion Battery. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4, 5742–5748.
- Liu, F., Deng, Y., Han, X., Hu, W. ve Zhong, C., 2016. Electrodeposition of metals and alloys from ionic liquids. *Journal of Alloys and Compounds*, 654, 163-170.

- Liu, M., He, S. ve Chen, W., 2014. Co₃O₄ nanowires supported on 3D N-doped carbon foam as an electrochemical sensing platform for efficient H₂O₂ detection. *Nanoscale*, 6, 11769-11776.
- Liu, W., Ge, H. ve Gu, Z., 2018. Electrochemical Deposition Tailors the Catalytic Performance of MnO₂-Based Micromotors. *Small*, 14, 1802771.
- Liu, Y.L., Liu, R., Qin, Y., Qiu, Q. F., Chen, Z., Cheng, S.B. ve Huang, W.H., 2018. Flexible Electrochemical Urea Sensor Based on Surface Molecularly Imprinted Nanotubes for Detection of Human Sweat, *Analytical Chemistry*, 90, 13081-13087.
- Manivel, A., Ilayaraja, N., Velayutham, D. ve Noel, M., 2007. Medium effects on the electro-deposition of MnO₂ on glassy carbon electrode: A comparative study in alkane, perfluoro alkane carboxylic acids and methanesulphonic acid. *Electrochimica Acta*, 52, 7841-7848.
- Meng, X., Lu, L. ve Sun, C., 2018. Green Synthesis of Three-Dimensional MnO₂/Graphene Hydrogel Composites as a High-Performance Electrode Material for Supercapacitors. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10, 16474-16481.
- Sheng, Q., Qiao, X. ve Zheng, J., 2018. The Hybrid of Gold Nanoparticles and 3D Flower-like MnO₂ Nanostructure with Enhanced Activity for Detection of Hydrogen Peroxide. *Electroanalysis*, 30, 137-145.
- Sheng, Z.H., Zheng, X.Q., Xu, J.Y., Bao, W.J., Wang, F.B. ve Xia, X.H., 2012. Electrochemical sensor based on nitrogen doped graphene: Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Biosensors and Bioelectronics*, 34, 125-131.
- Topçu, E. ve Dağcı Kıranşan, K., 2018. Flexible and Free-standing PtNLS-MoS₂/Reduced Graphene Oxide Composite Paper: A High-Performance Rolled Paper Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *ChemistrySelect*, 3, 5941-5949.
- Topçu, E., Dağcı, K. ve Alanyalıoğlu, M., 2016. Free-standing Graphene/Poly(methylene blue)/AgNPs Composite Paper for Electrochemical Sensing of NADH. *Electroanalysis*, 28, 1-13.
- Volkow, N.D., Wise R.A. ve Baler, R., 2017. The dopamine motive system: implications for drug and food addiction. *Nature Reviews Neuroscience*, 18, 741-752.
- Wang, H. ve He, Y., 2017. Recent Advances in Silicon Nanomaterial-Based Fluorescent Sensors. *Sensors*, 17, 268.
- Wang, Y.C., Cokeliler, D. ve Gunasekaran, S., 2015. Reduced Graphene Oxide/Carbon Nanotube/Gold Nanoparticles Nanocomposite Functionalized Screen-Printed Electrode for Sensitive Electrochemical Detection of Endocrine Disruptor Bisphenol A. *Electroanalysis*, 27, 2527-2536.
- Wen, D., Liu, W., Herrmann, A.K., Haubold, D., Holzschuh, M., Simon, F. ve Eychmüller, A., 2016. Simple and Sensitive Colorimetric Detection of Dopamine Based on Assembly of Cyclodextrin-Modified Au Nanoparticles. *Small*, 12, 2439-2442.
- Wiench, P., González, Z., Menéndez, R., Grzyb, B. ve Gryglewicz, G., 2018. Beneficial impact of oxygen on the electrochemical performance of dopamine sensors based on N-doped reduced graphene oxides. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 257, 143-153.
- Xiao, F., Li, Y., Zan, X., Liao, K., Xu, R. ve Duan, H., 2012a. Growth of Metal-Metal Oxide Nanostructures on Freestanding Graphene Paper for Flexible Biosensors. *Adv. Funct. Mater.*, 22, 2487-2494.
- Xiao, F., Song J., Gao, H. Zan, X., Xu, R. ve Duan, H., 2012b. Coating Graphene Paper with 2D-Assembly of Electrocatalytic Nanoparticles: A Modular Approach toward High-Performance Flexible Electrodes. *ACS Nano*, 6, 100-110.
- Yang, L., Liu, D., Huang, J. ve You, T., 2014. Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid at electrochemically reduced graphene oxide modified electrode. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 193, 166-172.
- Yuan, Q., Liu, Y., Ye, C., Sun, H., Dai, D., Wei, Q., Lai, G., Wu, T., Yu, A., Fu, L., Chee, K. W.A. ve Lin, C.T., 2018. Highly stable and regenerative graphene-diamond hybrid electrochemical biosensor for fouling target dopamine detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 111, 117-123.
- Zhang, K., Liu, Y., Wang, Y., Zhang, R. Liu, J. Wei, J., Qian, H., Qian, K., Chen, R. ve Liu B., 2018. Quantitative SERS Detection of Dopamine in Cerebrospinal Fluid by Dual-Recognition-Induced Hot Spot Generation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10, 15388-15394.
- Zhang, M., Halder, A., Hou, C., Ulstrup, J. ve Chi, Q., 2016. Free-standing and flexible graphene papers as disposable non-enzymatic electrochemical sensors. *Bioelectrochemistry*, 109, 87-94.

Blok Zinciri Mimarisi ile Elektronik Tıp Kayıtlarının Modellenmesi Üzerine Bir Araştırma

A Survey on Modeling of Electronic Medical Records with Blockchain Architecture

Ömer KASIM*

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Simav Teknoloji Fakültesi Elektrik Elektronik Mühendisliği, Kütahya

• Geliş tarihi / Received: 27.06.2018 • Düzeltilek geliş tarihi / Received in revised form: 25.09.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 3.10.2019

Öz

Günümüzde veriler, bilgisayar destekli günlük hayat faaliyetlerinin neredeyse tamamını kapsamaktadır. Bu durum kişiye ait verilerin oldukça artmasına neden olmaktadır. Kişisel verilerdeki müthiş artış, depolama ve yönetim süreçlerinde bulut ortamını gerekli kılmaktadır. Kişinin sağlıkla ilgili hassas verilerinin bulut ortamında saklanması ve korunması kritik öneme sahiptir. Bu problemin çözümünde farklı yaklaşımlar olsa da Blok Zinciri mimarisi gizliliği, güvenliği ve ölçeklenebilirliği kapsayan bir çözüm sunmaktadır. İzinli ve izinsiz olmak üzere iki farklı şekilde tasarlanabilen Blok Zinciri mimarisinde, veriler bloklar halinde saklanmaktadır. Çalışmada yapılan araştırma sonucu verilerin blok zinciri içerisinde organize edilmesi ile elektronik tıbbi kayıtların güvenli bir şekilde oluşturulması, erişilmesi ve paylaşılmasının mümkün olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Blok Zinciri, Elektronik Tıp Kayıtları, İzinli Blok Zinciri Mimarisi, İzinsiz Blok Zinciri Mimarisi, Veri Paylaşımı

Abstract

Nowadays, the data cover almost all of the computer-assisted daily life activities. This leads to a significant increase in the number of data per person. The tremendous increase in personal data requires a cloud environment during storage and management processes. Preservation and protection of the sensitive health-related data of the person in the cloud environment is critical. Although there are different approaches to solve this problem, Blockchain architecture offers a solution that covers privacy, security and scalability. In this architecture, which can be designed in two different ways, with authorized and without permission, the data are stored in blocks. As a result of this study, it is possible to securely create, access and share electronic medical records by organizing data within the block chain.

Keywords: Blockchain, Electronic Medical Records, Authorized Blockchain Architecture, Without Permission Blockchain Architecture, Data Sharing

* Ömer KASIM; omer.kasim@dpu.edu.tr, Tel: (0542) 716 85 48, orcid.org/0000-0003-4021-5412

1. Giriş

Sağlık Bilgisi Sistemi (SBS) sürecindeki bir model olan Elektronik Tıp Kayıtları (ETK), sağlık hizmetleri sürecinde önemli yer tutmaktadır (Hauxe,2006). Bu bilgiler kullanılarak sağlık hizmeti veren kurumlar, sigorta şirketleri, eczaneler, araştırmacılar ve hasta aileleri arasında bağlantı kurulmaktadır (Steward,2005). Bu bağlantı içerisinde hastaya ait verilerin dağıtımını ve paylaşımını süreci yer almaktadır. Hastaya ait veriler, teşhis ve tedavi süreçlerini içermektedir. Bu süreçte yer alan veriler, veritabanı içerisinde hassas veri olarak saklanmaktadır. Verilerin hassas olması ve kişisel içeriğin paylaşılmaması açısından bakıldığında hastanın tıbbi geçmişini güncel tutmak noktasında önemli bazı sorunlar bulunmaktadır. Bu sorunlar; birden fazla birim arasında oluşacak olan veri saklama, veri paylaşma, veriye erişimin kontrolü ve veriye erişim aşamasındaki onay süreçleri olarak sıralanmaktadır (Mandl vd., 2001). Bu kapsamda oluşacak zincire bakıldığında hastanın tedavi sürecini zorlaştırıcı bir süreç karşımıza çıkmaktadır. Kanser ve HIV gibi ciddi bir tıbbi rahatsızlığı olan bir hastanın hikâyesinin oluşumundaki temel faktörler olan tedavi süreci ve tedavi sonrasındaki iyileştirme ile izlemenin her aşamasına ait verilerin korunması gerekmektedir. Hastaya ait tüm verilerin erişilebilir bir alan içerisinde tutulmasıyla hastanın daha önceki kayıtları sayesinde tedavi süreci daha net planlanabilecektir. Özellikle tedavi süreci gereken hastalıklarda uygulanan ilaç tedavisi, gözlem süreci ve tetkiklerin sonuçlarının takibi tedavinin yönlendirilmesi noktasında önem arz etmektedir (Azaria vd, 2016).

ETK sadece tek bir sağlık kuruluşu içerisinde yer almayabilmektedir. Bir hasta görüş alışverişi için birden fazla sağlık kurumunu ziyaret edebilmektedir. Ayrıca hastaneler arası transfer süreci de olabilmektedir. Böyle bir durumda hastaya ya da hastanın belirlediği kişilere sağlık bilgisi hakkında bilgi edinme hakkı verilmesi gerekmektedir (The Office of the Nat. Coordinator for Health Information Technology, 2018). Diğer taraftan hastalığı konusunda kişi, kurallar ve limitler belirleyebilmektedir. Bir hastanın klinik verilerinin araştırma amacıyla paylaşılması noktasında ya da bu bilgilerin bir hastaneden diğerine aktarılması gerektiği durumlarda bazı yetkilendirmeler yapılmaktadır. Bu yetkilendirmelerin kapsamını, hangi tür verilerin paylaşılacağını, alıcıyla ilgili bilgileri ve süreyi belirten bir süreç oluşturmaktadır (Tang vd,

2006). Ancak yetkiye sahip kişiler veya birimler verilere erişim sağlayabilmektedir. Hastanın başka bir şehre, bölgeye veya ülkeye gitmesi durumunda sürecin koordinasyonu son derece zorlayıcı olmaktadır. Çünkü bir sonraki bakım alınacak bakıcı veya hastaneyi önceden bilmeme durumu söz konusudur. Verilerin aktarılması noktasında elektronik kayıtların yanı sıra posta ile gönderilen verilerin olması durumunda hassas bilgilere izin verilmesi, verilerin aktarılması süreci zaman alıcı olduğu gerçeğini değiştirmemektedir. Hastanın sağlık kayıtlarının transit geçişi sırasında güvenlik riskine yol açabileceğinden hastaların verilerini internet üzerinden e-posta yoluyla gönderilmesi genellikle tercih edilmemektedir. Günümüz veri kayıt sistemi içerisinde mobil cihazların da sürece dahil olması bu durumu tetiklemektedir. Bu cihazlar verileri anlık kullanarak istatistiksel sonuçlar üretmektedir (He vd., 2016).

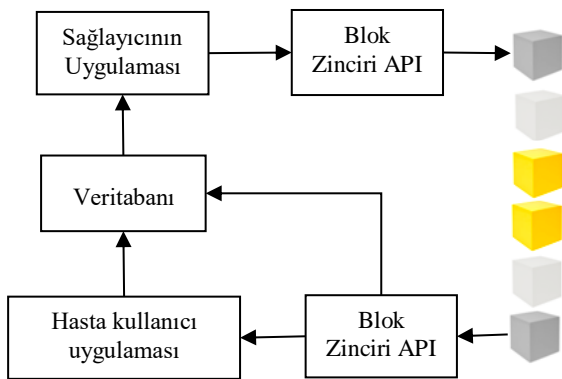
Araştırma amacı için kullanımı gereken tıbbi kayıtlar üzerinde veri toplama yapılacaksa verilerin anonim hale getirilmesi gerekmektedir. Anonim hale gelmeyen veriler üzerinde araştırma yapılması için hastanın kendisinden özel izin alınması gerekmektedir. Lokal olarak anonimleştirilmiş bilgiler üzerinden kullanılan tıbbi verilerin hastanın kimliğini açık etmesi mahremiyetin ihlaline neden olmaktadır. Bu süreçte güvenirliliği sağlamak amacıyla anonim hale getirilen veriler saklanırken şifrelenmektedir (Poh vd., 2017). Hastanın verilerini depolamak ve yönetmek amacıyla oluşturulan merkezi bir veri yönetim sistemine güvenmek ve kontrol politikalarına erişimin gerektirdiği kuralların belirlenmesi önem arz etmektedir. Bunun sebebi sistemde oluşabilecek güvenlik problemi belki de tüm ülkenin sağlık verileri açısından bir darboğaza sürüklenmek anlamına gelmektedir. Güvenlik açıklarının hastaya ait hassas verilerin şifrelenmesi, bu verilerin erişim isteği anında tamamen güvenilir bir erişim sürecinin olmasına ihtiyaç bulunmaktadır. Bu yazılımın içerisinde tüm hasta kayıtları olacağından büyük miktarlarda belleğin yönetimi gerekmektedir. Bu şekilde yapılan kaynak yönetimi hastane ortamındaki veri merkezleri için oldukça büyük olduğundan dolayı bulut ortamının kullanılması gerekli olmaktadır. Bulut ortamında büyük verinin analizi ve verilerin güvenliği sürece dahil olmaktadır (Kuo, 2011). Bu süreçlerin bulut sistemi içerisinde takibi ve yönetilmesi amacıyla oluşturulacak Blok Zinciri yapısı hasta elektronik sağlık kaydının veri formunun güvenli, verimli ve doğru bir şekilde paylaşılması sağlanabilmektedir (Tschorsch vd, 2016; Zhang vd., 2016).

2. Blok Zinciri Mimarisinin Tasarımı

Blok Zinciri, finans sektöründe kullanılan eşler arası dağıtılmış blok teknolojisi üzerine inşa edilmiştir. Bir kullanıcının kimliğinin bir ağ içinde nasıl tanımlandığına bağlı olarak izin verilen ve izinsiz blok zinciri sistemleri olarak iki farklı türde tasarlanabilmektedir (Lee vd., 2018). İzinsiz bir sistem tasarımında katılımcıların kimliğinin sahte veya anonim olması önem arz etmemektedir. Bu tasarımda her kullanıcı Blok Zinciri mimarisine yeni bir blok ekleyebilmektedir. Diğer taraftan izin verilen bir blok zincir tasarımında ise bir kullanıcının kimliği, bir kimlik sağlayıcı tarafından kontrol edilmektedir. Bu tasarımda kimlik sağlayıcısının rolü kritik öneme sahiptir. Bu sağlayıcı, ağ içinde erişim kontrolünü ve kullanıcının uzlaşmaya katılma haklarını koruma görevini üstlenmektedir. Ayrıca yeni bir bloğu onaylamak için güvenilir olması zorunluluğu bulunmaktadır (Sara vd., 2018).

2.1. İzinsiz Blok Zinciri Tasarımı

İzinsiz tasarıma ait Blok Zinciri mimarisi Şekil 1'de gösterilmiştir (Şekil 1). Mimaride uygulama sağlayıcı hizmeti ile veritabanı hizmeti hasta kullanıcı uygulamasına bağlıdır. Üretilen her bir veri sağlayıcı uygulaması üzerinden bir API aracılığıyla Blok Zinciri olarak eklenmektedir. Eklenen bu blok yine API üzerinden hasta kullanıcı uygulamasına veri sağlayarak döngüyü oluşturmaktadır.



Şekil 1. İzinsiz blok zinciri mimarisi

İzinsiz Blok Zinciri tasarımında herhangi bir kullanıcı, platformda isteğe bağlı bir algoritma ile karmaşıklık kodunu oluşturabilmekte ve çalıştırabilmektedir. Bu süreç İzinsiz programlanabilir bir tasarım uygulamasıdır. Uygulamalar sanal makine üzerinde koşturulduğundan ana sistemden bağımsız süreç

yönetilmektedir. İzinsiz Blok Zinciri Sanal Makine üzerinde iki farklı türde “hesap” oluşturulabilmektedir. Bu hesaplardan ilki Harici olarak sahip olunan hesaptır (Cruz vd., 2018). Bu hesap, bir kullanıcının özel anahtarı tarafından kontrol edilen yapıdadır. Diğer hesap ise Sözleşme Hesabı’dır. Sözleşme hesabında İzinsiz Blok Zinciri yürütme ortamında bulunan ve sözleşme koduyla kontrol edilen tekil bir aracı olarak görülebilen ikinci tür hesaptır. Bu tür hesaplara akıllı sözleşme ismi verilmektedir. Akıllı sözleşme, kişisel durum geçişi işlevlerini kodlamak için kullanılmaktadır. Bu sözleşme ile kullanıcıların sistem mantığı koda dönüştürülerek farklı işlevlere sahip sistemler oluşturması sağlanmaktadır.

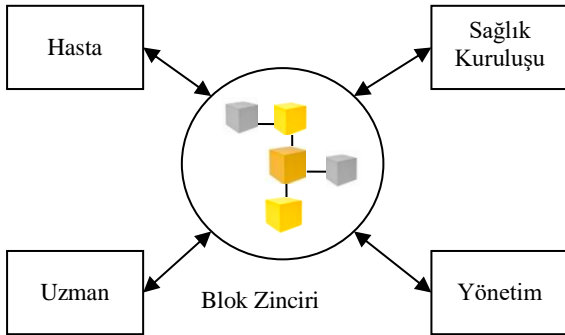
İzinsiz Blok Zinciri’nde kod çalıştırma süreci, ödemeli olarak tasarlanmıştır. İşlem ücreti, sonsuz döngüleri veya diğer hesaplama işlemlerini önleme noktasında kod yürütme esnasında hesaplamalı adım sayısını sınırlamak amacıyla tasarlanmıştır. Kullanıcılar, işlemin yürütülmesi için ödenecek jetonları elde etmek için bir fikir birliği sürecine katılması gerekmektedir. Bu mimaride bir Proof of Work (PoW) mekanizması kullanılarak uzlaşma elde edilir (Mengelkamp vd., 2018). PoW, madencilik esasına dayanmaktadır. Madencilik sürecinde algoritmaya ait olmayan girdi bulmak önem arz etmektedir. Her bir farklı girdi yeni bir geçerli bloğun elde edilen farklı gereksinimleri karşılamaktadır. Bu gereksinimler, “nonce” bulma işlemi için zorluk eşiğini belirlemektedir. “Nonce” bir hesabın işlem sayısını ifade etmektedir (Chang vd., 2016). İşlem sayısının takip edilmesi enerji tüketimini doğrudan etkilediği için önemli bir parametredir. Mevcut PoW blok işlemleri, blok zinciri’nin güvenliğini önemli ölçüde etkilemeden saniyede 60’tan fazla işlem üretmemektedir. Bu iki bulgu, PoW’nun sistem ölçeklenebilirliğini ve genel üretkenliğini olumsuz etkileyebileceğini göstermektedir. Bu sınır değerler siber saldırı olması durumunda sistemin %51’inin ele geçirilmesini önlemeye yönelik yapılan bir tasarımdır (Karaarslan vd., 2017).

Proof of Stake (PoS), Proof-of-Burn (PoB) ve sanal madencilik mekanizmaları son zamanlarda PoW’a alternatif olarak önerilmektedir (Pavel vd., 2018). Katılımcıların varlıklarını hesaplama kaynakları için değiştirerek benimsemek yerine sanal madencilikte katılımcılar, kayıtlarını doğrudan zincire yeni bir blok ekleyebilecekleri şekilde değiştirebilmektedir. Örneğin, PoS’de, yeni bir blok oluşturacak bir katılımcının seçimi, katılımcı tarafından sahip olunan jeton miktarına

dayanmakta ve PoB cinsinden verilmektedir. Bununla birlikte, sanal madencilik için istikrarı için açık bir problem olmaya devam etmektedir.

2.2. İzinli Blok Zinciri Tasarımı

İzinli blok zinciri mimarisinde tüm blok yapısı merkezi bir noktada dağıtık olarak tutulmaktadır. Şekil 2’de gösterilen sistem üzerinde kullanıcı yetkisine sahip 4 farklı kullanıcı kendilerine verilen rollere göre sınırlamalar getirilerek sisteme erişim sağlamaktadır (Şekil 2). Kullanıcı rolleri, ETK uygulamasında Hasta, Uzman, Yönetim ve Sağlık Kuruluşu’dur. Bu rollere göre izinli bir Blok Zinciri tasarımında kullanıcıların kimlik sunucusu kullanıcı kimliklerini açığa vurmadıkça gizlilik sağlanmaktadır. Ayrıca bu tasarımda uzlaşma yönetimine katılım önceden tanımlanmış bir kullanıcı grubuyla sınırlıdır. Bu durum bir uzlaşma mekanizması olarak bir durum makinesi çoğaltma algoritmasını (PBFT19) kullanma olasılığını açmaktadır (Lemieux, 2017). İzinli Blok Zinciri, izinli ve açık kaynaklı bir Blok Zinciri uygulamasıdır. İzinli Blok Zinciri, PBFT de dâhil olmak üzere farklı uzlaşma mekanizmalarını barındıran modüler bir mimariye sahiptir. İzinli blok zinciri hizmetleri üç kategoride gruplandırılmaktadır. Bunlar üyelik hizmetleri, blok zinciri hizmetleri ve zincir kod hizmetleridir.



Şekil 2. İzinli blok zinciri mimarisi

Üyelik hizmetleri ağdaki kimlik bilgilerini ve kişisel gizliliği yönetmek amacıyla kullanılmaktadır. Bir kullanıcıya ağdaki kayıtlı kullanıcılarını tanımlamak için Kayıt sertifikası (ECert) verilmektedir. Bu sertifika için kullanılacak bir kullanıcı adı ve şifre atanmaktadır. Bağlantı yönetimini sağlama noktasında her bir işlem için aynı ECert ile ilişkilendirilmiş farklı İşlem sertifikalarını (TCert) kullanmak mümkündür (Liang vd., 2017). Bu iki

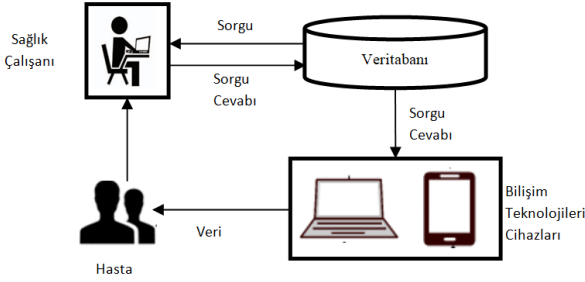
sertifika arasında bir haritalama bulunmaktadır. Bu süreç sadece üyelik hizmetiyle bilinmektedir. Blok Zinciri hizmetleri dağıtılmış defterleri Http/2 üzerinde oluşturulmuş eşler arası bir protokolle yönetilmektedir. İzinli Blok Zinciri yapısında akıllı sözleşmeler, zinciri koduyla uygulanmaktadır. Bu durum zincir kod hizmetleri doğrulama düğümlerinde akıllı sözleşmeler yürütmek için güvenli bir yol sağlamaktadır.

İzinli Blok Zinciri yapısında akıllı sözleşmeler, kuruluşun kurallardan oluşan zincir kodu ile uygulanmaktadır. Zincir kodunun mantığı, işlemlerin nasıl yürütüleceğini ve belirlenen kuralların nasıl değişeceğini tanımlayan bir kurallar bütününden oluşmaktadır. Durum bilgileri bayt dizileri olan anahtar ve değerler biçiminde depolayan bir veritabanında tutulmaktadır. İzinli Blok Zinciri, bir bloğa eklenirken ilgili kuruluşun verimli bir kriptolojik karmasını ekleyerek blok zincirini yönetmektedir. Bu olgu düğümün geçici olarak devre dışı kalması durumunda düğümdeki depolanmış verilerin miktarının en aza indirilmesiyle etkili bir senkronizasyona izin vermektedir.

İzinli blok zincir’e erişime sahip olan bir uzman, hasta izinleri, farklı bir ortama transfer edilen veriler veya araştırma amacıyla paylaşılan veriler noktalarında ağa müdahale ederek değişikliklere sebep olmaktadır. Bu durum ağdaki tüm kullanıcılara iletilmesi ve ağın kendini güncellemesi gerekmektedir. Sadece bir tek güvenilir kaynağa dayanmadan dağıtılacak oluşumlar arasında uzlaşma sağlanamaması, aracı bir üçüncü parti yazılım kullanılması gibi çözümler yerine kullanılacak blok zinciri mimarisi ile etkin bir çözüm sunulmaktadır. Blok zinciri teknolojisi hassas veriler üzerinde veri güvenliğini kontrol ederek garanti etmektedir. Bu durum tıbbi alandaki hasta ve farklı aktörler için sağlıklı veri yönetimi kolaylaştırmaktadır. Sağlık hizmetleri ayarlarında, bağlantılı eşler arasında gerçekleştirilen ETK verilerini oluşturma, yükleme veya aktarma işlemi olarak bir işlemi Blok Zinciri mimarisi içerisinde tanımlayabiliriz. Bu mimaride belirli bir zamanda gruplandırılmış işlem kümesi, tüm işlemi kaydeden ve dolayısıyla ağın durumunu temsil eden deftere eklenmektedir. Bu sürecin sağlık hizmetlerinde uygulanmasının temel faydaları şunlardır: veriler doğrulanabilir ve değişmez işlemler için tanımlanır; dağıtılmış hassas tıbbi verilere müdahale edilmesi sürecindeki verilerin şeffaflığı ve bütünlüğü. Bu, temel olarak, mutabakat protokolü, “hash” ve dijital imzalar gibi kripto grafik ilkelerin kullanılmasıyla elde edilmektedir.

3. Elektronik Tıp Kayıtlarının Blok Zinciri'nde Tutulması

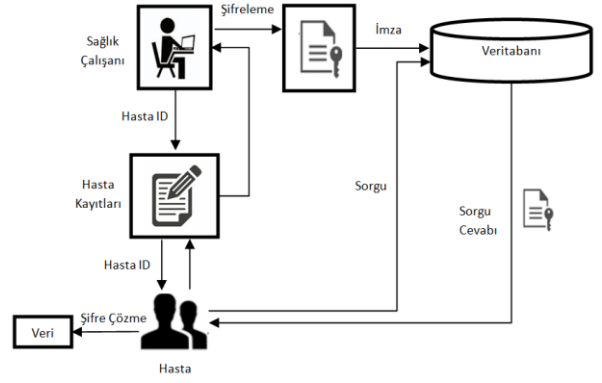
Verilerin bulut ortamına taşınmasıyla bazı politika ve çerçevelere uymak için veri paylaşımı geleneksel erişim kontrolleriyle sağlanmaktadır. Bu erişim yöntemlerinde güvenlik riskleri bulunmaktadır. Bu risklerden korunmak amacıyla veriye erişimin engellenmesi, paylaşım ortamından ayrılması durumunda veriye erişimin durdurulması ve anonim hale getirilen verilere erişimde kullanıcıların tekrar tanımlanması sağlanmaktadır. Gizliliği önlemede ise K-anonimlik, Diversity, t-yakınlık teknikleri kullanılmaktadır. Risklerin var olması ve gizliliğin sağlanamaması durumlarında medikal verilerin paylaşılması ve tedavinin gerçekleştirilmesi hasta tarafından engellenebilmektedir. Şekil 3'te gösterilen medikal kayıt ortamlarında tanımlama, kimlik doğrulama ve yetkilendirme ile verilerin paylaşımı gerçekleştirilmektedir. Yetkilendirilen kullanıcılar sahip oldukları rollere kimlik doğrulama ve tanımlama işlemlerinden sonra veriye erişim sağlayabilmektedir. Bu tür sistemler siber güvenlik noktasında savunmasız kalmaktadır (Zhou vd., 2010).



Şekil 3. Blok zinciri olmayan Medikal Sistem Tasarımı (Zhou vd., 2010).

Şekil 4'te gösterilen tasarıma sahip blok zinciri mimarisinde veriler şifreli olarak iletilmektedir. Şifrelenen veriler sağlık çalışanı rolüne sahip kullanıcılar tarafından imza ile veritabanına kayıt edilmektedir ya da veritabanındaki veriler güncellenmektedir (Esposito vd., 2018). Aynı zamanda hasta id ile hasta kayıtlarına hasta eklenerek veriye hasta rolündeki kullanıcılar erişim sağlanmaktadır. Bu tarz bir tasarım medikal verilerin blok zincirinde saklanmasında 4 önemli katkıyı beraberinde getirmektedir. Bunlar gizlilik, veri bütünlüğü, güvenlik ve ölçeklenebilirliktir (Zyskind vd., 2014).

Gizlilik, hastanın mahremiyeti, hastaya verileri üzerinden izinler yoluyla ince taneli erişim kontrolü belirleme olanağı istenerek sağlanmaktadır.



Şekil 4. Blok Zinciri Mimarisine Sahip Medikal Sistem Tasarımı (Esposito vd., 2018).

İzinler, zincir kodu mantığı tarafından uygulanmaktadır. Bu nedenle, fikir birliği protokolleri başarısız olmadıkça herhangi bir kullanıcı tarafından ihlal edilememektedir. İkincisi, yalnızca doğrulama düğümlerinin bir kısmı, ağ operasyonlarına zarar vermeye niyetliyse gerçekleşebilmektedir. Merkezi üyelik hizmeti zaten Sybil saldırılarına karşı korumaktadır. Ayrıca, izin verilen ağda düğüm kimlikleri bilinmektedir. Bu nedenle, kötü niyetli davranışlar için bir teşvik bulunmamaktadır. Bir düğümün hala kötü niyetli davranması durumunda, bu düğüm için ağa erişim hemen kısıtlanabilmektedir. Üyelik servisi ayrıca kullanıcıların kimliğini de kontrol etmektedir. Bir uzmanı kaydetmeden önce kimliği Ulusal Uygulayıcı Veri Bankası'nda (UUVB) doğrulanmaktadır. Bir hasta UUVB'ye kayıtlıdır, ancak tüm verileri gizli anahtarı olan takma isimle ilişkilendirilmiştir. Bu nedenle, Üyelik hizmetinin hastanın klinik verilerine erişimi yoktur, ancak kullanıcıların orijinalliğini dijital imza doğrulaması yoluyla garanti etmektedir. Takma isim veri setinin tehlikeye girmesi ya da kaybolması durumunda, ağa erişim bir hastanın UUVB'si kullanılarak kurtarılabilir. Yeni bir anahtar oluşturulmasıyla birlikte vekil sunucu ile yeniden şifreleme kullanılarak sürecin akışı kontrol edilmektedir (Kosba vd., 2016). Medrec isimli çalışmada ise kullanıcıların ve araştırmacıların belirli formları doldurmaları ve eşleştirmeleri sonucu hangi verilerin blok zincirinde tutulacağı belirlenmektedir (Azaria vd., 2016).

Güvenlik, bulut deposunda saklanan klinik veriler, veri gizliliği sağlamak için bir hasta gizli anahtarı olan takma bir isim ile şifrelenmektedir. Sadece hasta şifreleme anahtarı paylaşılmaktadır. Böylece erişim kontrol politikası izinlerle kurabilmektedir. Bulut kayıt defterinden paylaşılan veriler, veriler yüklenmeden önce bir kullanıcının gizli bir

anahtarları ile işaretlenmekte ve imzalanmaktadır. Karma dosyalar durumdaki ilgili bir meta veri ögesinin parçası olarak depolanmaktadır. Ayrıca işlemler dijital olarak imzalanmaktadır. Böylece veri bütünlüğü sağlanmaktadır (Lin vd., 2017).

Verilerin depolanması için bir bulut platformu sağlayarak paylaşılan verilerin kullanılabilirliği garanti edilmektedir. Rol tabanlı uygulama ara yüzleri, zincir kodlarını çağırmak ve sorgulamak için ağda kayıtlı herhangi bir düğümde kullanılabilir. Bir hasta kimlik bilgilerini kaybederse, açık ve kapalı zincirdeki verilere erişim hala kurtarılabilir.

Blok zincirindeki güvenliğin sağlanabilmesi adına paylaşılan veri havuzu yapısı geliştirilmiştir. Bu alanlara erişim kontrolü sağlamak için güvenli şifreleme teknikleri kullanılmıştır. Veri kullanıcılarının ve sahiplerinin, kimlikleri ve şifreleme anahtarları doğrulandıktan sonra paylaşılan depodaki elektronik tıbbi kayıtlara erişim gerçekleştirilmektedir (Xia vd., 2017).

Klinik veri paylaşımı hem kullanıcı sayısı hem de düğüm sayısı açısından sistemin ölçeklenebilirliğini gerektirir. Bu süreçte aktif olarak kullanılan PBFT protokolü, kullanıcı sayısı açısından ölçeklenebilirliği sağlamaktadır (Xia vd., 2017). Ancak düğüm sayısı arttıkça ölçeklenebilirlik sorunlu hale gelmektedir. Olası ölçeklenebilirlik sorunları, hiyerarşik BFT protokolleri kullanılarak ele alınarak çözümlenmektedir. Bir blokta bir blok veya işlem sayısı oluşturma sıklığı parti boyutu olarak isimlendirilir. Parti boyutu ayarlanabilir durumdadır. Sistem yükü, hastanın klinik kayıtlarının zincir dışı depolanmasıyla en aza indirilmektedir.

4. Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada blok zinciri mimarisinin sağlık alanındaki veri sürecinin yönetilebilirliği süreci üzerine araştırma yapılmıştır. Blok zinciri verileri bloklar halinde ve etkileşimli tutmaktadır. Bu blok süreci ve etkileşim ile tüm veriler entegre hale gelmektedir. Verilerde yapılan değişiklikler ve ağı sürekli güncel hale gelmesiyle farklı sağlık kuruluşları olsa da hastaya ait verilere ulaşabilmektedir. Sağlık kuruluşlarının yanı sıra hastalar ve anonim hale gelecek hastaya ait verileri kullanarak araştırma yapacak olan uzman adayları için de entegre bir çözüm blok zinciri mimarisi sunmaktadır. Oluşturulacak mimari izinli ya da izinsiz bir süreç üzerinden tasarlanabilmektedir. İzinsiz blok zinciri

mimarisinden hasta uygulaması ve sağlayıcı uygulaması ile süreç yönetilmektedir. API yardımıyla ulaşılan blok zincirinde sürece katılımda bir izin mekanizması bulunmamaktadır. İzinli blok zinciri tasarımında ise ortada yer alan blok zinciri sürecine farklı kullanıcı rolleri ile giriş yapılmaktadır. Roller bir yönetici tarafından belirlenmektedir. Her bir rolün yapacağı işlemler kısıtlanarak erişimde güvenlik bir adım ileriye taşınmaktadır.

Blok zinciri olarak tasarlanmayan bir veri akış sürecinde bulut ortamına çıkılması verilerin güvenliği, bütünlüğü, gizliliği ve ölçeklenebilir olması problemleri yaşanmaktadır. Bu problemlere etkin çözüm üretebilecek kapasiteye sahip blok zinciri tasarımı ile tüm ETK'ler etkin kullanımına olanak sağlanabilecektir. Özellikle hastanın farklı sağlık kuruluşlarındaki teşhis ve tedavi süreçleri birbirine bağlı olarak takip edilebilir ve erişilebilir olarak sürdürülmesine olanak sağlanabilecektir.

Blok zinciri üzerinde geliştirilen medikal uygulamalardan Medrec'te araştırma yapacak kişiler anonimleştirilmiş, büyük ölçekli tıbbi veri kaynağına gizlilik ilkesini bozmadan erişebilmektedirler. Sağlayıcılar, uygun gizliliğin korunması sınırları dahilinde, araştırmacıların kabul etmek istedikleri şeyleri eşleştirmek için teşvik edilmektedir. Hastalar ve sağlayıcılar verilerinin ne kadarının mevcut madencilik işlemine dahil edileceğini sınırlayabilmektedir. Bu durum teşhis ve tedavilerde kullanılan süreçleri gözlemleme fırsatını sunarken, bireylerin mahremiyeti korunmuş olmaktadır. Bir diğer tasarım olan BBDS sisteminde, kullanıcıların kimlikleri ve şifreleme anahtarları doğrulandıktan sonra paylaşılan havuzdan veri istemesine izin vermektedir. Bu durum hem güvenlik hem de veri depolarının etkin kullanımıyla ölçeklenebilirlik problemini çözmektedir (Xia vd., 2017). Bulut ortamında veri bütünlüğünün sağlanması noktasında blok zinciri önemli katkı sağlamaktadır. Madencilik işleminin ardından veriler bir arada ve birbiri ardına eşleşerek bulunmaktadır. Bu zincir bozulduğunda doğrulama yapılmadığından dolayı veri bütünlüğü sağlanmış olmaktadır (Lin vd., 2017).

Kaynaklar

Azaria, A., Ekblaw, A. ve Vieira, T., 2016. Medrec: Using blockchain for medical data access and permission management, IEEE International Conference on Open and Big Data, 25-30.

- Chang, P.Y., Hwang, M.S. ve Yang, C.C., 2017. A blockchain-based traceable certification system, International Conference on Security with Intelligent Computing and Big-data Services, 363-369.
- Cruz, J.P., Kaji, Y. ve Yanai, N., 2018. RBAC-SC: Role-based access control using smart contract, IEEE Access, 6, 12240-12251.
- Esposito, C., De Santis, A., Tortora, G., Chang, H. ve Choo, K.K.R., 2018. Blockchain: A panacea for healthcare cloud-based data security and privacy?, IEEE Cloud Computing, 5,1, 31-37.
- Hauxe, R., 2006. Health Information Systems—Past, present, future, International Journal of Medical Informatics, 75, 3-4, 268-281.
- He, D., Kumar, N., Wang, H., Wang, L., Choo, K. ve Vinel, A., 2016. A Provably-secure cross-domain handshake scheme with symptoms matching for mobile healthcare social network, IEEE Transactions on Dependable and Secure Computing, 13, 9, 1545-5971.
- Karaarslan, E. ve Akbaş, M.F., 2017. blokzinciri tabanlı siber güvenlik sistemleri, Uluslararası Bilgi Güvenliği Mühendisliği Dergisi, 3, 2, 16-21.
- Kosba, A., Miller, A., Shi E. ve Wen, Z., 2016. Hawk: The blockchain model of cryptography and privacy-preserving smart contracts, IEEE Symposium on Security and Privacy, 839-858.
- Kuo, A.M.H., 2011. Opportunities and challenges of cloud computing to improve health care services, Journal of Medical Internet Research, 13, 3.
- Lee, C.H ve Kim, K.H, 2018. Implementation of IoT system using block chain with authentication and data protection, IEEE International Conference on Information Networking, 936-940.
- Lemieux, V.L., 2017. A typology of blockchain recordkeeping solutions and some reflections on their implications for the future of archival preservation, IEEE International Conference on Big Data, 2271-2278.
- Liang, X., Shetty, S., Tosh, D., Foytik P. ve Zhang, L., 2017. Towards a trusted and privacy preserving membership service in distributed ledger using Intel software guard extensions, International Conference on Information and Communications Security, 304-310.
- Lin, I.C. ve Liao T.C., 2017. A Survey of blockchain security issues and challenges, International Journal of Network Security, 19, 5, 653-659.
- Mandl, K. D., Markwell, D., MacDonald, R., Szolovits, P. ve Kohane, I. S., 2001. Public standards and patients' control: how to keep electronic medical records accessible but private Medical information: access and privacy Doctrines for developing electronic medical records Desirable characteristics of electronic medical records Challenges and limitations for electronic medical records Conclusions Commentary: Open approaches to electronic patient records Commentary: A patient's viewpoint, BMJ, 322,7281, 283-287.
- Mengelkamp, E., Notheisen, B., Beer, C. ve Dauer, D., 2018. A blockchain-based smart grid: towards sustainable local energy markets, Computer Science-Research and Development, 33, 1-2, 207-214.
- Pavel, C. ve Rajcaniova M., 2018. Virtual relationships: short-and long-run evidence from bitcoin and altcoin markets, Journal of International Financial Markets, Institutions and Money, 52, 173-195.
- Poh, G.S., Chin, J., Yau, W. ve Mohamad, M., 2017. Searchable symmetric encryption: designs and challenges, ACM Computing Surveys, 50, 3.
- Sara, S., Kouhizadeh, M. ve Sarkis, J., 2018. Blockchain technology: A panacea or pariah for resources conservation and recycling?, Resources, Conservation and Recycling, 130, 80-81.
- Steward, M., 2005. Electronic Medical Records, Journal of Legal Medicine, 26, 4, 491–506.
- Tang, P.C., Ash, J.S. ve Bates, D.W., 2006. Personal Health Records: Definitions, benefits, and strategies for overcoming barriers to adoption, Journal of the American Medical Informatics Association., 13, 2, 121-126.
- The Office of the National Coordinator for Health Information Technology, (2018, 28 Mayıs). Report on health information blocking, https://www.healthit.gov/sites/default/files/reports/info_blocking_040915.pdf.
- Tschorsch, F. ve Scheuermann, B., 2016. Bitcoin and Beyond: A technical survey on decentralized digital currencies, IEEE Communications Surveys and Tutorials, 18, 3, 2084–2123.
- Xia, Q., Sifah, E., Smahi, A., Amofa, S. ve Zhang, X., 2017. BBDS: Blockchain-based data sharing for electronic medical records in cloud environments, Information, 8, 2, 44.
- Zhang, J., Xue, N. ve Huang, X., 2016. A Secure System for Pervasive Social Network Based Healthcare, IEEE Access, 4, 9239–9250.

Zhou, X., Chen, S., Liu, B., Zhang, R., Wang, Y., Li, P. ve Yan, X., 2010. Development of traditional chinese medicine clinical data warehouse for medical knowledge discovery and decision support, *Artificial Intelligence in Medicine*, 48, 2-3, 139-152.

Zyskind, G., Nathan, O. ve Pentland, A.S., 2015. Decentralizing privacy: Using blockchain to protect personal data, *Proceedings of the 2015 IEEE Security and Privacy Workshops*, 180–184.

Hindistan Cevizi Unu ile Zenginleştirilmiş Dut Pestillerinin Bazı Fizikokimyasal, Renk ve Duyusal Özelliklerinin İncelenmesi

Investigation of Some Physicochemical, Color and Sensory Properties of Mulberry Pestils Enriched with Coconut Flour

Ferhat YÜKSEL^{*a}, Büşra YAVUZ^b, Cemalettin BALTACI^c

Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 29100, Gümüşhane

• Geliş tarihi / Received: 28.03.2019 • Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 23.09.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 4.10.2019

Öz

Bu çalışmanın amacı farklı konsantrasyonlarda (0-2-4 ve 5 g/100g) Hindistan cevizi unu ile zenginleştirilmiş dut pestillerinin bazı fizikokimyasal, renk ve duyusal özelliklerini araştırmaktır. Zenginleştirilmiş herle örnekleri şekil verilmesinin (bezlere serilmesi) ardından kurutulmuş ve analizleri gerçekleştirilmiştir. Pestillerin nem değerleri 11.65-21.39 g/100g aralığında değişmiş ve Hindistan cevizi unu ilavesiyle istatistiksel olarak anlamlı ($p<0.01$) bir artma bulunmuştur. Hindistan cevizi unu ilavesiyle örneklerin viskozite değerleri önemli ($p<0.01$) oranda azalmıştır. Örneklerin hidroksimetilfurfural (HMF) değerleri 11.64 ile 21.55 mg/kg aralığında belirlenmiştir. En yüksek sakkaroz içeriği 1 numaralı örnekte (% 27.63) belirlenirken düşük sakkaroz ise 2 numaralı örnekte (%24.61) tespit edilmiştir. Örneklerin renk/görünüş, sertlik/yumuşaklık, yapışkanlık ve genel beğeni testleri arasında anlamlı bir farklılık tespit edilmemişken ($p>0.05$) koku/tat skorları arasında anlamlı ($p<0.05$) bir fark belirlenmiştir. Genel olarak 2. dizayn (2 g/100g Hindistan cevizi unu içeren) panelistler tarafından en beğenilen deneme tasarımı olarak bulunmuştur. Bu çalışmada Hindistan cevizi unu kullanılarak daha yumuşak, genel kabul görmüş ve alternatif bir pestil üretilebileceği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Hindistan Cevizi Unu, HMF ve Duyusal Analiz, Pestil, Şeker, Viskozite

Abstract

The aim of this study was to investigate some physicochemical, color and sensory properties of mulberry pestils enriched with coconut flour at four different concentrations (0-2-4 and 5 g/100g). Following shaping of the enriched herle samples were dried and analyses were conducted. Moisture values of the pestils were in the range of 11.65-21.39 g/100g and increased significantly ($p<0.01$) with the addition of coconut flour. Viscosity values of samples decreased significantly ($p<0.01$) with the addition of coconut flour. The HMF contents of samples were determined in the range of 11.64-21.55 mg/kg. Maximum sucrose content (27.63 %) was found at 2nd sample while minimum sucrose content (24.61 %) was determined at 1th sample. No significant difference was determined for the color/appearance, firmness/softness, stickiness and overall acceptability scores of the samples ($p >0.05$) while there was significant difference smell/taste scores ($p<0.05$). Generally, the best of the trying of design was found to be 2nd design (included 2 g/100g coconut flour) by panelists. In this study, it was seen that a softer, generally accepted and alternative pestil can be produced by using coconut flour.

Keywords: Coconut Flour, HMF and Sensory Analysis, Pestil, Sugar, Viscosity

^{*a} Ferhat YÜKSEL; fyuksel@gumushane.edu.tr, Tel: (0456) 233 75 43/1862, (0456) 233 75 67, orcid.org/0000-0003-1995-9820

^b orcid.org/0000-0001-7404-7061

^c orcid.org/0000-0002-4336-4002

1. Giriş

Dut pestili ve kömenin coğrafi işaretinin alındığı il olan Gümüşhane’de pestil ve köme sektörü her geçen gün hızla büyümektedir (TPE., 2014). Gümüşhane’de toplam pestil ve benzeri ürünlerin üretimi 2009 yılında 2.968,02 kg iken 2017 yılında bu oran yılda yaklaşık 5 bin ton olduğu tahmin edilmekte ve 250 ile 300 kişiye istihdam sağlamaktadır (Berksoy vd., 2016; URL-1 2017). Pestil üretiminde genelde şu malzemeler kullanılmaktadır; su, dut pekmezi, buğday unu/nişasta, şeker, bal, pekmez ve süt. Dut pekmezinin şeker, süt, pekmez ve bal ile karıştırılarak kaynatıldıktan sonra içerisine buğday ununun ya da nişastasının ilavesi ile elde edilen jelimsi kıvamlı yapının (herle) uygun şartlarda kurutulmasına (nem oranı en çok 18g/100g) kadar uzanan bir seri işlemler ile pestil üretimi gerçekleştirilmektedir (Baltacı vd., 2016; Yıldız, 2013).

Pestil üretiminde tahıl bazlı bileşenler (Buğday unu, nişasta) önemli bir yer tutmaktadır (Becerikli ve Başoğul, 2018). Özellikle pestilin jelimsi hali olan herlenin oluşumunda ve bezlere serilmesinde tahıl bazlı bileşenlerin etkisi çok önemlidir. Bu jelimsi halinin (herle) oluşmasında formülasyondaki buğday unu ya da nişastanın jelatinizasyon derecelerinin üzerinde kaynatılıp viskozitesinin artması, kıvamlı bir hal alması ve bu sayede de herleye istenen şeklin verilmesi pestil üretiminin önemli bir aşamasıdır. Gümüşhane pestilini diğerlerinden ayıran en önemli nokta kullanılan bu tahıl bazlı bileşende yatmaktadır. Genelde Gümüşhane’de üretilen pestillerde ekmeçlik buğday unu tercih edilirken, Gümüşhane dışı şehirlerde yapılan üretimlerin çoğunda nişasta tercih edilmektedir. Bu da üründe bazı yapısal farklılıkların ortaya çıkmasına sebep olmaktadır (Kalkışım ve Özdemir, 2012). Nitekim Gümüşhane pestilinin tüketicilerden oldukça fazla rağbet görmesinin en önemli sebeplerinden birisinin yapısal farklılık olduğu belirtilmektedir. Üreticiler son yıllarda artan maliyetlerin etkisi ve ürünü daha yumuşak tutması sebebiyle bal yerine sıvı şeker ve glukoz şurubu tercih etmektedirler. Ayrıca Gümüşhane pestilinde kullanılan tahıl bazlı bileşenler farkından (tam nişasta unu yerine buğday unu) dolayı da diğerlerine göre daha yumuşak olduğu ve tüketicileri etkilediği söylenebilir.

Gümüşhane pestil üreticilerin karşılaştığı bazı sorunlar bulunmaktadır. Pestil ve ürünlerindeki

çatlamalar ve kırılmalar ile ürünün raf ömrü bu sorunlar arasındadır. Bu sorunların sebebi olarak üretim metodu, ambalaj ve pestil kalınlığı dışında içerisinde kullanılan tatlandırıcılar (bal, sıvı şeker ve glukoz şurubu) ve tahıl bazlı bileşenlerin olduğu söylenebilir. Pestil üretiminde 80-90 °C’lerde yapılan kaynatma sonrası oluşan herle bezlere serilmekte ve kurutulmaktadır. Kullanılan bu yüksek ısının etkisi ile ürün içindeki un ya da nişasta jelatinize olmakta ve kıvamlı bir hal alarak şekil verilmesini sağlamaktadır (Ekşi ve Artık, 1984; Batu vd., 2007). Bundan sonraki aşama olan kurutmada nem kaybı ile başlayan retrogradasyon işlemi ile pestil oluşmaktadır. Depolamaya bağlı olarak yapısında bu retrogradasyon olayı devam etmekte ve pestilin yapısı daha da sertleşmektedir ve tüketilemez hale gelmektedir. Bu sorunu önlemede üreticiler formülasyonda un ya da nişasta oranını azaltma ile pestil yüzeyine yağ gibi bir madde sürerek bariyer oluşturup ürünün nem kaybını engellemekte ve yumuşaklığını daha uzun süre koruyarak raf ömrünü artırmaya çalışmaktadırlar (Kalkışım ve Özdemir, 2012). Fakat ürün formülasyonundaki tahıl bazlı bileşenlerin bu sorun üzerindeki sorumluluğu hakkında yapılan çalışma yok denecek kadar azdır. Kullanılan bu tahıl bazlı bileşenlerin farklı unlar ile değerlendirilerek üründeki bu sorunlar üzerine etkilerinin araştırılması ve alternatif üretimlerin sektöre kazandırılması gerekmektedir.

Palmiye ağacının bir meyvesi olan Hindistan cevizi (Cocos nucifera L.) tropikal ve sutropikal bölgelerdeki milyonlarca insan için önemli bir gıda kaynağıdır. Dünyadaki en önemli üreticileri arasında Filipinler, Seylan adası, Hindistan, Malezya, Okyanusya, Nijerya ve bazı batı Afrika ülkeleri yer almaktadır. Hindistan cevizi meyvesinin her kısmı kullanılabilir ve insan sağlığına olumlu birçok fayda sağlayacak bileşenler içermektedir. Bu bileşikler şunlardır; kalsiyum, B gurubu vitaminleri (B1, B3, B5 ve B6), şeker, C vitamini, folik asit, diyet lifi. Hindistan cevizi unu meyveden Hindistan cevizi sütü elde edildikten sonra artakalan kısımdan üretilmektedir. Hindistan cevizi unu karbohidrat ailesinden olan diyet lifleri içermesi ve nişasta içermeyen polisakkaritler içermesi sayesinde ince bağırsakta sindirilmez ve kalın bağırsaktaki faydalı bakterilerce fermente edilerek vücut için yararlı kısa zincirli yağ asitlerinin üretimine katkı yapar. Hindistan cevizi ununun içerdiği bu özellikler, katkılı olduğu gıdalara önemli bir fonksiyonellik kazandırabilecektir (Amoo, 2004; Trinidad vd, 2006; Igbabul vd., 2014; Zhenga ve Lia, 2018).

2. Amaç

Bu çalışmada Hindistan cevizi unu ile zenginleştirilmiş dut pestillerine bazı fizikokimyasal (nem, aw, kül, yağ, toplam şeker, HMF), renk (L^* , a^* ve b^*), viskozite ve duysal (renk/görünüş, tat/koku, sertlik/yumuşaklık, yapışkanlık ve genel beğeni) testler uygulanmıştır. Bu çalışma ile pestil üretiminde kullanılan ekmeklik buğday unu konsantrasyonu azaltılıp bunun yerine Hindistan cevizi unu eklenerek besinsel içeriği artırılmış, sertliği azaltılmış, duysal anlamda genel kabul görmüş ve pestil sektörüne alternatif yeni bir pestil ürünü kazandırılması amaçlanmıştır.

3. Gereç ve Yöntem

3.1 Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan Hindistan cevizi unu internetten temin edilmiştir (www.amazon.com). Pestil üretiminde ekmeklik buğday unu (Sinangil, Turkey) (nem; 12.93 g/100g, yağ; 2.86 g/100g, protein; 11.10 g/100g, kül; 1.81 g/100g) kullanılmıştır. Bob red mill marka Hindistan cevizi unu (nem; 3.20 g/100g, kül; 5.28 g/100g,

yağ; 14.28 g/100g, protein; 14.28 g/100g) çalışmada kullanılmıştır. Şeker, dut pekmezi, çiçek balı ve tam yağlı süt bölgesel marketlerden temin edilmiştir (Gümüşhane, Türkiye).

3.2 Pestil Üretimi

Pestil üretimi Tablo 1’de belirtilen formülasyon ile Şekil 1’de belirtilen akım şemasına göre gerçekleştirilmiştir. Pestil üretimi için kullanılan hammaddelerin formülasyon oranları şu şekildedir; 70 g/100g su, 10 g/100g un (1. örnek: 10 g/100g buğday, 0 g/100g Hindistan cevizi unu; 2.örnek: 8 g/100g buğday unu, 2 g/100g Hindistan cevizi unu; 3.örnek: 6 g/100g buğday unu, 4 g/100g Hindistan cevizi unu; 4.örnek 5 g/ 100g buğday ve Hindistan cevizi unu), 9 g/100g şeker, 1.5 g/100g bal (çiçek), 6.5 g/100g süt ve 3.0 g/100g dut pekmezi (1-2-3 ve 4 nolu deneme noktalarında un hariç diğer komponentlerin miktarları aynı) (Tablo 1.). Şekil 1 de verilen yönteme göre elde edilen pestiller oda şartlarında ağız kapalı saklama kaplarında muhafaza edilerek tüm analizleri gerçekleştirilmiştir. Örneklere ait herleler bezlere serilmeden önce viskozite tayinleri (70 ± 3 °C) yapılmıştır.

Tablo 1. Örneklerin üretim formülasyonu

Örnek	Buğday unu (g/100g)	Hindistan cevizi unu (g/100g)	Su (g/100g)	Bal (g/100g)	Şeker (g/100g)	Süt (g/100g)	Pekmez (g/100g)
1	10	0	70	1.5	9	6.5	3
2	8	2	70	1.5	9	6.5	3
3	6	4	70	1.5	9	6.5	3
4	5	5	70	1.5	9	6.5	3

3.3 Fizikokimyasal Analizler

Pestil örneklerine ait bazı fizikokimyasal analizler için AOAC (2000) deki metot kullanılmıştır. Parçalanmış pestil örneklerine ait nem içerikleri için önceden 105 °C’ye ayarlanmış etüvde yaklaşık 4 saat kurutulması ile belirlenmiştir. Kül tayini için örneklere önce ön yakma işlemi uygulanmış ve ardından 550 °C de yaklaşık 5 saat kül fırınında (ProthermFurnace ECO, 110/9, Ankara, Türkiye) yakılarak kül değerleri tespit edilmiştir. Kjeldahl azot tayin cihazı ile pestillerin proteinleri tayin edilmiştir. Pestillere ait ham yağ değerleri Sokslet cihazı kullanılarak petrol eteri ekstraksiyonuyla gerçekleştirilmiştir. Pestillerin su aktivitesi otomatik su aktivitesi tayin cihazı (LabSwift-aw, Novasina AG, Lachen, Almanya) ile belirlenmiştir. Örneklere ait renk değerleri ise (L^* , a^* , b^*) Lovibond marka renk ölçüm cihazı ile

tespit edilmiştir (The Tintometer Limited, İngiltere). Pestillerin suda çözünür kuru madde (°Briks) değerleri el refraktometresi ile belirlenmiştir (Atago, Pal-BX/RI, Japonya). Örneklerin titrasyon asitliği sitrik asit cinsinden (SSA) alkali titrasyon metodu ile tespit edilmiştir.

3.4 Viskozite Tayini

Viskozite değerleri için Kırmacı vd, (2014) de yaptıkları çalışma modifiye edilerek kullanılmıştır. Örneklerin viskozite değerleri için Şekil 1’e göre hazırlanan herleler kullanılmıştır. Analiz için örnekler 100 mL’lik behere alınmış 70 ± 3 °C’de analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz için J.P. Selecta Viskozimetresi (1001617, İspanya) kullanılmış, sonuçlar “Centipoise (cP)” olarak verilmiştir. Viskozimetre, 5 numaralı

spindel ile 50 rpm de çalıştırılmış ve her ölçüm 3 paralel olarak (60 saniye) gerçekleştirilmiştir.

3.5 Sakkaroz, Glukoz, Fruktoz ve Toplam Şeker Tayini

Örneklerden 5.0 g cam behere tartılıp 40 mL damıtık suda ısıtılmadan çözülmüştür. İçinde daha önceden 25 mL metanol bulunan 100 mL'lik balon jøjeye aktarıldıktan sonra hacmine kadar tamamlanmış olup daha sonra elde edilen çözelti 0.45 mikron membran filtreden süzülüp viallere aktarılmıştır. HPLC-UV-DAD-RID (Agilent 1100 seri, USA) HPLC cihazı (akış hızı: 1.3 mL/dk, hareketli faz Asetonitril/su (80:20) hacimsel olarak kolon sıcaklığı: 30°C±1°C, Enjeksiyon Hacmi: 20 µl, 250x4.6 mm ebadında, 5–7 mikron çapında amin gruplu modifiye edilmiş silikajel kolon) kullanılmıştır. Sonuçlar aşağıdaki formül kullanılarak % (m/m) hesaplanmıştır (TS 13359).

$$\% \text{ Şeker} = \frac{A_1 \times V_1 \times m_1 \times 100}{A_2 \times V_2 \times m_0}$$

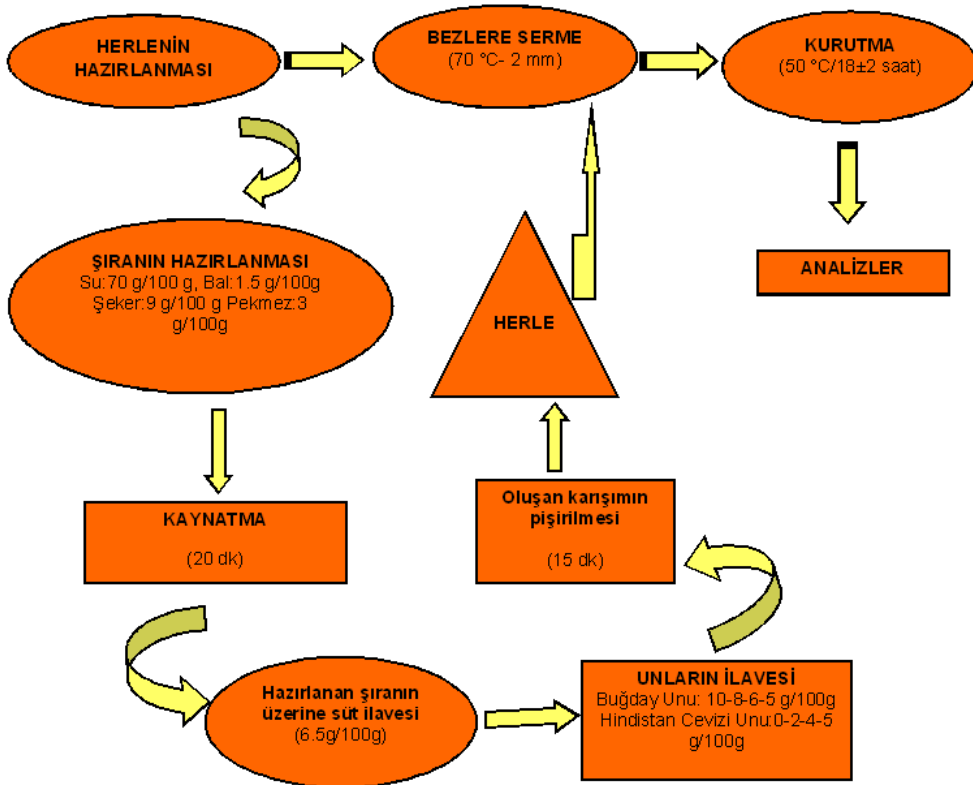
Burada; A1: Örneğin her bir şeker için pik alanı, A2: Her bir standart'a ait pik alanı, V1: Numune çözeltisinin toplam hacmi, V2: Standart çözeltisinin toplam hacmi, m0: Numune kütlesi, g, m1: V2 (standart çözelti) hacmindeki şeker kütlesi, g

3.6 HMF Tayini

Örneklerden 5 g tartılmıştır. 50 mL balon jøjeye aktarılmış ve ardından 25 mL saf su ilave edilerek örneklerin çözülmesi sağlanmıştır. Daha sonra 0.5 mL Karrez I ve 0.5 mL KarrezII çözeltileri ilave edilerek huni yardımıyla süzölmüşlerdir. Çözeltiler 0.45 mikronluk filtreden geçilerek viallere alınmıştır. Miktar tayini için analitik standartla kalibrasyonu yapılarak HPLC-UV-DAD (Agilent 1100 seri, USA) cihazı kullanılmıştır. Ayrım C18 kolon, 250 mm×4.6 mm, 5 µm (Nucleosil, USA) izokritik mobil faz: 90-10 (Su-Metanol), akış hızı: 1 mL/dakika, dalga Boyu: 285 nm UV-DAD detektörlü ve şartlanmış olan HPLC sistemine 100 µL enjekte edilmiştir (IHC 5.1, 2009). Numunedeki HMF miktarı standart ve numune çözeltileri pik alanlarına göre gerekli seyreltmelerde dikkate alınarak hesaplanmıştır. Örneklerin HMF içeriği mg/kg olarak aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır.

$$HMF \frac{mg}{kg} = \frac{V_1}{M} \times \frac{1}{V_2} \times (y - b_0) / m$$

Burada; V1= 5 g örnekten naftalin ekstraksiyonu için kullanılan sikloheksanın hacmi, mL, V2 =HPLC' ye enjekte edilen çözelti hacmi, mL, m= Numunesinin kütlesi, g, (y-b0) / m = kalibrasyon sabiti.



Şekil 1. Pestil üretim akım şeması

3.7 Duyusal Analiz

Pestiller duyusal analizleri Gümüşhane Üniversitesi gıda mühendisliği bölümü öğrenci ve öğretim elemanları (30 panelist) tarafından gerçekleştirilmiştir. Duyusal analize başlamadan önce panelist gruba ürün hakkında bilgi verilmiştir ve daha sonra analiz gerçekleştirilmiştir. Örnekler rastgele kodlandıktan sonra yine rastgele servis edilmiştir. Örneklerin renk/görünüş (1 çok kötü; 9 çok iyi), tat/koku (1 çok kötü; 9 çok iyi), sertlik/yumuşaklık (1 çok yumuşak; 9 çok sert), yapışkanlık (1 çok az yapışkan; 9 çok yapışkan) ve genel beğeni (1 çok kötü; 9 çok iyi) bakımından duyusal değerlendirmeleri belirlenmeye çalışılmıştır. 1-9 aralığında skalanın kullanıldığı duyusal analizde panelistlere örnekler arasında su verilerek ağızlarını nötrlemeleri istenmiştir.

3.8 İstatistiksel Analiz

Analiz sonuçlarından elde edilen veriler için tüm istatistiksel analizlerde SAS istatistiksel paket programının genel lineer model prosedürü kullanılmıştır (Version 8.2, SAS 2002; SAS Institute inc., Carry, NC, USA). Elde edilen verilerde sonuçlar üzerine faktörlerin etkisi varyans analizi ile tespit edilmiş, çoklu karşılaştırmalar ile grup ortalamaları karşılaştırılmıştır ($p < 0.01$ ve $p < 0.05$).

4. Bulgular ve Tartışma

Tablo 2’de örneklere ait nem, a_w , kül, yağ, viskozite ve briks değerleri verilmiştir. Örneklere ait nem içeriklerinin Hindistan cevizi ununun formülasyondaki oranı arttıkça arttığı ve bu artışların istatistiksel olarak da önemli olduğu belirlenmiştir ($p < 0.01$). Örneklere ait nem değerleri 11.65 ile 21.39 g/100g aralığında dağılım göstermiştir. Hindistan cevizi ununun örneklerin nem içeriklerini artırdığı saptanmıştır. Türk Standartları Enstitüsüne (TS 12677) göre pestillerde bulunması gereken nem miktarı en çok 18 g/100g dır (Anonimous 2000). Buna göre 4 numaralı örneğin (21.39 g/100g nem) TSE’nin belirttiği sınır değeri aştığı belirlenmiştir. Hindistan cevizi unu 10.9 g/100g oranında yağ ve 12.1 g/100g protein içermesi, 60.9 g/100g diyet lifine sahip olması sayesinde üründe doğal bir nem bariyeri oluşturmaktadır (Trinidad vd., 2006). Bu sayede ürünlerin neminin muhafaza edildiği ve Hindistan cevizi ununun artması ile örneklerin nem içeriklerinin de arttığı düşünülmektedir. Yüksel vd., (2017) yılında yaptığı çalışmada pestil

örneklerine katılan soya ununun örneklerin nem içeriklerini artırmasının soya unundaki protein ve yağdan kaynaklandığını belirtmişlerdir (Yüksel vd., 2017). Örneklerin su aktivitesi değerlerinin de nem içeriklerine benzer olarak Hindistan cevizi unu artışı ile önemli oranda arttığı tespit edilmiştir ($p < 0.01$). Pestil örneklerine ait kül değerlerine baktığımızda, Hindistan cevizi ununun örneklerin kül içeriklerine olan etkisinin önemli olduğu görülmüştür ($p < 0.01$). Hindistan cevizi unu 5.28 g/100g kül içermesi örneklerin kül içeriklerindeki artışın nedenini ortaya koymaktadır. Pestil örneklerinin kül değerleri sırasıyla şu şekilde bulunmuştur; 0.83-1.08-1.59 ve 1.62 g/100g. Dut pestili için TSE’ nin belirlediği kül miktarı en çok 4 g/100g olduğu göz önüne alındığında örneklerin standartlar içinde olduğu görülmektedir (Anonimous 2000). Hindistan cevizi atıkları üzerine yapılan bir çalışmada örneklerin kül içeriklerinin 0.6-8.2 g/100g arasında değiştiği bulunmuştur (Yalegama vd., 2013). Bisküvilerin Hindistan cevizi unu ile zenginleştirildiği başka bir çalışmada da Hindistan cevizi ununun kül içeriğinin 8.2 g/100g olduğu belirtilmiştir (Sujirtha ve Mahendran, 2015). Hindistan cevizi unu ilavesinin örneklerin protein içeriklerinde önemli bir artış sağladığı belirlenmiştir ($p < 0.01$). Örneklerin protein içerikleri sırasıyla şu şekilde tespit edilmiştir; 5.14-5.83-6.34-6.65 g/100g. Hindistan cevizi ununun protein içeriği 14.28 g/100g olduğu düşünüldüğünde artan konsantrasyonla beraber örneklerin protein içeriklerini artırdığı görülmektedir. Örneklerin yağ içerikleri 0.54-2.11 g/100g aralığında değişim göstermiş ve eklenen Hindistan cevizi ununun örneklerin yağ içerikleri üzerine etkisinin önemli olmadığı tespit edilmiştir ($p > 0.05$). Hindistan cevizi unun içermiş olduğu yağ miktarının örneklerdeki yağ içeriğini bir miktar artırdığı söylenebilir. Yapılan çalışmalarda Hindistan cevizi ununun yağ içeriğinin 10.9 g/100g (Trinidad vd., 2006) ve 9.2 g/100g (Yalegama vd., 2013; Sujirtha ve Mahendran, 2015) olduğu belirtilmiştir.

Herle pestil üretim aşamalarında bezlere serilmeden önceki kıvamlı yapının adıdır (Yıldız, 2013). Pestil üretiminde kullanılan tahıl bazlı bileşenler sayesinde herle kıvamını kazanmaktadır. Bu kıvamı sağlayan çoğu kez nişasta olmaktadır. Gümüşhane pestillerini diğerlerinden ayıran en önemli özellik ise tam nişasta unu yerine çoğu zaman buğday unu kullanılmasıdır. Bu sayede pestiller daha yumuşak kalmakta ve tüketiciler tarafından daha çok beğenilmektedir. Herle oluşumunda en önemli bileşen nişasta ya da buğday unudur.

Tablo 2. Örneklerin bazı fizikokimyasal özelliklerine ilişkin değerler

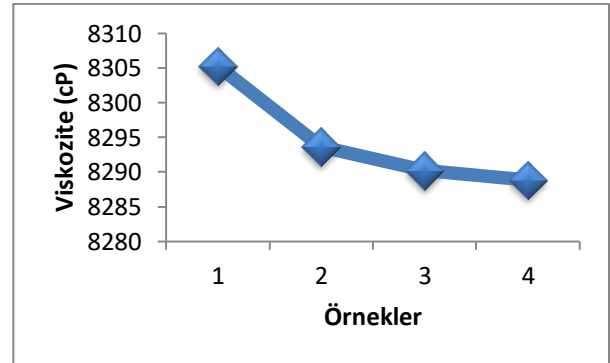
Örnek	Nem (g/100g)	Su aktivitesi (a _w)	Kül (g/100g)	Protein (g/100g)	Yağ (g/100g)	Viskozite (cP)	°Briks (Bx)
1	11.65±0.05 ^a	0.56±0.01 ^c	0.83±0.01 ^c	5.14±0.07 ^d	0.536±0.01 ^a	8305.3±0.70 ^a	28.90±4.38 ^a
2	13.71±0.15 ^b	0.65±0.02 ^b	1.08±0.02 ^b	5.83±0.02 ^c	0.571±0.00 ^a	8293.65±2.05 ^b	28.90±3.32 ^a
3	16.99±0.21 ^c	0.67±0.01 ^b	1.59±0.02 ^a	6.34±0.15 ^b	0.660±0.57 ^a	8290.25±2.75 ^b	29.45±0.77 ^a
4	21.39±0.25 ^d	0.72±0.03 ^a	1.62±0.03 ^a	6.65±0.07 ^a	2.107±1.03 ^a	8288.8±6.22 ^b	30.75±0.95 ^a

* p<0.01, ** p<0.05

Herlerin kıvamlı yapı kazanması için nişastanın jelatinizasyon derecesi üzerinde ısıtılması gerekmektedir ve bu sayede bezlere serilerek kurutulmaktadır. Buğday ununda yaklaşık 70 g/100g nişasta vardır (Van Der Borgh vd., 2005). Pestillerin kurutulması esnasında nişastada oluşan retrogradasyon hadisesi ürünün sertliği ve depolama esnasındaki kuruma olayında önemli rol aldığı söylenebilir. Pestildeki nişasta oranının artması ürünlerin sert bir hal almasına sebep olmaktadır. Üretimde buğday unu tercihi ile daha az nişasta oranına sahip olan Gümüşhane pestillerinin bu sebeple diğer pestillere göre daha yumuşak kaldığı söylenebilir. Viskozite pestil gibi ürünlerde içermiş olduğu nişasta gibi karbonhidratlardan direkt olarak etkilenmektedir. Bu etki ürünün pişirilmesi ve kurutulması esnasındaki jelatinizasyon ve retrogradasyon olayları hakkında önemli ipuçları vermektedir. Bu kapsamda yapılan viskozite analiz sonucuna göre örnekler için viskozite değerleri sırasıyla şu şekilde tespit edilmiştir; 8305.3-8293.6-8290.2 ve 8288.8 cP. Şekil 2’de herlelerin viskozite değerlerinin Hindistan cevizi unu artması ile önemli oranda azaldığı görülmektedir (p<0.05). Bunun sebebinin Hindistan cevizi ununun eklenmesi ile formülasyondaki nişasta oranının azalması olduğu söylenebilir. Hindistan cevizi unu özelliklerinin incelendiği bir çalışmada üründe nişasta bulunmadığı tespit edilmiştir (URL-2, 2018). Başka bir çalışmada Hindistan cevizi ununun 70.3 g/100g karbohidrat içerdiği ve bunun da 60.9 g/100g’nın toplam diyet lifi olduğu belirtilmiştir (Trinidad vd., 2006). Örnekler için briks derecelerinde anlamlı bir değişim gözlemlenmemiştir (p>0.05).

Hindistan cevizi unu ile zenginleştirilmiş pestil örneklerine ait renk (L*, a* ve b*) değerleri Tablo 3’de görülmektedir. Hindistan cevizi ununun örneklerin parlaklık (L*) değerlerine olan etkisi önemsiz bulunmuştur (p>0.05). Pestil örneklerinin kırmızılık-yeşillik (a*) değerleri Hindistan cevizi unu ile önemli oranda artmış (p<0.01) ve sırasıyla şu şekilde belirlenmiştir; 7.21, 9.10, 12.18 ve 11.43. Sarılık-mavilik (b*) değerlerinin de a*

değerleri gibi benzer şekilde arttığı tespit edilmiştir. Örneklerin b* değerleri 16.48 ile 29.37 aralığında değişim göstermiş olup, Hindistan cevizi ununun etkisi önemli bulunmuştur (p<0.01). Renk sonuçlarındaki bu değişimler pişirme ile oluşan Maillard Reaksiyonu ve formülasyona katılan Hindistan cevizi ununun içermiş olduğu renk pigmentleri ile alakalı olduğu düşünülmektedir. Baltacı vd, (2016) da yaptıkları çalışmada herlelerin renk değerlerinin sıcaklığın 60 °C den 110 °C’ye kadar ki artışında parlaklığın (L*) 44.75-26.99 arasında, kırmızılık (a*) değerlerinin 7.37-11.40 arasında ve sarılık (b*) değerlerinin ise 14.48-23.11 arasında değiştiğini bulmuşlardır.

**Şekil 2.** Örneklerden elde edilen herlelerin viskozite değerleri**Tablo 3.** Örnekler için renk sonuçları

Örnek	L*	a*	b*
1	40.44±6.36 ^a	7.21±0.40 ^c	16.48±5.62 ^b
2	40.47±0.84 ^a	9.10±0.68 ^b	16.79±0.85 ^b
3	43.45±3.41 ^a	12.18±1.03 ^a	26.55±4.57 ^a
4	44.36±3.02 ^a	11.43±1.10 ^a	29.37±3.17 ^a

* p<0.01, ** p<0.05

Örneklerin asitlik, HMF ve şeker analizi sonuçları Tablo 4’de verilmiştir. Örneklerin asitlik değerleri sitrik asit cinsinden (SSA) hesaplanmış olup, formülasyona 4 g/100g Hindistan cevizi unu ilavesine kadar değişim gözlemlenmemişken 5 g/100g Hindistan cevizi unu ile asitliğin önemli oranda düştüğü belirlenmiştir (p<0.01). En yüksek

asitlik % 0.22 ve en düşük asitlik % 0.15 olarak belirlenmiştir. TSE'ne göre dut pestilinde bulunması gereken asitliğin en çok %0.2 olduğu göz önüne alındığında örneklerin asitlik değerlerinin bu sımra uyduğu belirlenmiştir (Anonymous, 2000). Pestil örneklerine ait HMF değerleri sırasıyla; 11.64-21.55-17.98 ve 11.21 mg/kg olarak belirlenmiştir. Pestil örneklerinden 2 numaranın en yüksek HMF değerine sahip olduğu görülürken en düşük HMF değeri ise 4 numaralı pestil örneğinde tespit edilmiştir. İstatistiksel olarak örneklerin HMF değerleri arasındaki farklar önemli bulursa da ($p<0.01$) pestil örneklerinde ölçülen HMF değerlerinin TSE'ne göre pestillerde bulunması gereken maksimum HMF değerinin (50 mg/kg) çok altında olduğu görülmektedir (Anonymous, 2000). Aralarındaki farklılıkların üretim esnasındaki insan hatası ve diğer etmenlerden kaynaklandığı söylenebilir. Yıldız (2013) de yaptığı çalışmada pestil örneğinin HMF değerini 27.94 mg/kg olarak bulmuştur. Yapılan başka bir çalışmada Gümüşhane pestillerindeki HMF içeriklerinin 22.45 ile 25.27 mg/kg arasında olduğu belirtilmiştir (Baltacı vd., 2016). Pestil örneklerinin fruktoz ve glukoz miktarları arasındaki farklılıkların istatistiksel olarak önemli olmadığı tespit edilmiştir ($p>0.05$). Sakkaroz miktarları arasındaki farklılıkların ise önemli olduğu ve en yüksek sakkaroz miktarına (%27.63) 1 numaralı kontrol örneğinin sahip olduğu tespit edilmiştir ($p<0.01$). Toplam şeker içeriği bakımından 2 numaralı örneğin en düşük şeker

içeriğine (% 30.26) sahip olduğu ve farklılıkların istatistiksel bakımdan önemli olduğu tespit edilmiştir ($p<0.05$). Örneklerin şeker içeriklerinin birbirine oldukça yakın olduğu, her ne kadar bazılarında istatistiksel sonuçlar önemli çıksada miktarsal anlamda çok fark olmadığı belirlenmiştir. Pestil örneklerinin şeker içeriklerinin formülasyona katılan şeker, bal, pekmez ve bir miktar undan kaynaklandığı söylenebilir. Hindistan cevizi ununun şeker içeriğinin 1.9 g/100g olduğu bildirilmiştir (URL-2, 2018). Gümüşhane herlesi üzerine yapılan bir çalışmada herledeki fruktoz içeriğinin % 11.9, glukozun % 9.6 ve toplam şekerin % 22 olduğu belirtilmiştir (Baltacı vd., 2016). Çalışmadaki sonuçlar ile farklılığın formülasyondan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Örneklere ait duysal sonuçlar Tablo 5' de verilmiştir. Pestil örneklerinin renk/görünüş, sertlik/yumuşaklık, yapışkanlık ve genel beğeni sonuçları üzerine Hindistan cevizi ununun etkisi önemsiz bulunmuştur ($p>0.05$). Sadece koku/tat sonuçları panelistlerin verdiği skorlar neticesinde önemli bulunmuştur ($p<0.05$).

30 panelist gibi yüksek sayıda katılımcı ile yapılan duysal analizde sonuçların önemsiz çıkmasına rağmen 2 numaralı örnek (2 g/100g Hindistan cevizi unu içeren formülasyon) tüm panelistlerce en yüksek skorları almış ve en beğenilen deneme noktası olmuştur.

Tablo 4. Örneklere ait asitlik, HMF ve şeker değerleri

Örnek	Asitlik (%) SSA	HMF (mg/kg)	Fruktoz (%)	Glukoz (%)	Sakkaroz (%)	Toplam şeker (%)
1	0.21±0.01 ^a	11.64±0.45 ^c	3.51±0.20 ^a	1.91±0.07 ^b	27.63±0.84 ^a	33.03±1.10 ^a
2	0.22±0.01 ^a	21.55±1.35 ^a	3.41±0.19 ^a	2.24±0.19 ^a	24.61±1.16 ^c	30.26±1.24 ^b
3	0.21±0.01 ^a	17.98±0.61 ^b	3.61±0.14 ^a	2.02±0.08 ^{ab}	27.10±0.31 ^{ab}	32.69±0.29 ^a
4	0.15±0.01 ^b	11.21±0.21 ^c	3.65±0.11 ^a	2.17±0.13 ^a	26.14±0.18 ^b	31.96±0.18 ^a

* $p<0.01$, ** $p<0.05$

Tablo 5. Örneklere ait duysal sonuçlar

Örnek	Renk/Görünüş	Koku/Tat	Sertlik/Yumuşaklık	Yapışkanlık	Genel Beğeni
1	5.50±2.04 ^{ab}	4.73±1.84 ^b	5.40±2.62 ^{ab}	4.77±2.08 ^{ab}	5.03±1.94 ^{ab}
2	6.47±1.48 ^a	6.03±1.67 ^a	6.23±1.61 ^a	5.10±1.91 ^a	6.03±1.84 ^a
3	5.37±2.31 ^b	4.83±2.36 ^b	4.87±2.57 ^b	3.76±2.21 ^b	4.83±2.26 ^b
4	5.27±2.01 ^b	4.83±1.91 ^b	5.77±2.05 ^{ab}	4.63±1.94 ^{ab}	5.43±1.74 ^{ab}

* $p<0.01$, ** $p<0.05$

5. Sonuç

Pestil başta Gümüşhane şehri olmak üzere ülkemize ait önemli bir geleneksel gıdadır. Önemli ihracat potansiyeli olan bu ürünün Hindistan cevizi unu ile üretilerek, özelliklerinin incelendiği bu çalışma sayesinde pestil sektörü alternatif bir üretim formülasyonu kazanmıştır. Örneklerin nem, kül ve protein içerikleri Hindistan cevizi unu ile önemli oranda artmıştır. Herledeki viskozite değerlerinin önemli şekilde azaldığı tespit edilmiştir. HMF ve şeker içerikleri bakımından TSE'nin belirttiği sınırlar içinde olduğu anlaşılmıştır. Duyusal değerlendirme bulgularına göre pestil üretiminde 2 g/100g'lık bir Hindistan cevizi unu ilavesi ile daha yumuşak, daha iyi koku/tat'ı olan ve genel anlamda kabul görmüş TS'ye uygun pestil üretilbileceği bu çalışma ile ortaya konmuştur.

Kaynaklar

- Amoo, I.A., 2004. Effect of roasting on the chemical composition of coconut (*Cocos nucifera*) seed flour and oil. *J Food Agric Environ.*, 2, 18-20.
- Anonimous, 2000. TS 12677/Ekim 2000, Dut pestili. Türk standardı, Ankara
- AOAC., 2000. Official Methods of Analysis, 17th Ed., Association of Official Analytical Chemists, Inc., Arlington, VA.
- Baltacı, C., Ilyasoglu, H., Gundogdu, A. ve Ucuncu, O., 2016. Investigation of Hydroxymethylfurfural Formation in Herle. *Int J Food Prop.*, 19, 2761–2768.
- Batu, A., Kaya, C., Çatak, J. ve Sahin, C., 2007. Pestil Üretim Tekniği. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 1, 71-81
- Becerikli, F., Başoğlu, F., 2018. Geleneksel ürünlerimizden olan köftürün bazı biyoaktif, fizikokimyasal ve kimyasal özellikleri. *Gıda*, 43 (2), 356-363.
- Berksoy, B.O., Berksoy, M., Demirdağ, Y. ve Suran, F., 2016., Gümüşhane pestil ve köme ile dünyaya açılıyor “projesi ur ge ihtiyaç analizi raporu. Gümüşhane Ticaret ve Sanayi Odası 102 s.
- Ekşi, A. ve Artık, N., 1984. Pestil işleme tekniği ve kimyasal bileşimi. *Gıda*, 9, 263-266.
- Igbabul, B.D., Bello, F.A. ve Ani, E.C., 2014. Effect of fermentation on the proximate composition and functional properties of defatted coconut (*Cocos nucifera* L.) flour. *Sky J Food Sci.*, 3, 34 – 40.

- Kalkışım, Ö. ve Özdemir, M., 2012. Pestil ve köme teknolojisi. Gümüşhane Üniversitesi Yayınları, 95 s.
- Kırmacı, H.A., Kuşcu, H. ve Atasoy, F. 2014. Farklı oranlarda prebiyotik lif içeren stevia özü ilavesinin prebiyotik dondurmanın kalite özellikleri etkisi. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 18 (3), 48-59.
- Sujirtha, N. ve Mahendran, T., 2015. Use of Defatted Coconut Flour as a Source of Protein and Dietary Fibre in Wheat Biscuits. *Int J Innovative Res Sci Eng Technol.*, 4, 7344-7352.
- TPE. 2004. Gümüşhane dut pestili. Turkish Patent Institutue.
- Trinidad, T.P., Mallillin, A.C., Valdez, D.H., Loyola, A.S., Askali-Mercado, F.C., Castillo, J.C., Encabo, R.R., Masa, D.B., Maglaya, A.S. ve Chua, M.T., 2006. Dietary fiber from coconut flour: A functional food. *Innovative Food Sci Emerg Technol.*, 7, 309–317.
- URL-1, 2017.
<https://www.aa.com.tr/tr/ekonomi/turkiyenin-pestil-ve-komesi-gumushaneden/891710>, (07.07.2017).
- URL-2, 2018.
<http://nutritiondata.self.com/facts/custom/591392/2>, (06.06.2018).
- Van Der Borght, A., Goesaert, H. ve Veraverbeke, W.S., 2005. Delcour J.A., Fractionation of wheat and wheat flour into starch and gluten: overview of the main processes and the factors involved. *J Cereal Sci.*, 41, 221–237.
- Yalegama, L.L.W.C., Karunaratne, D.N., Sivakanesan, R. ve Jayasekara, C., 2013. Chemical and functional properties of fibre concentrates obtained from by-products of coconut kernel. *Food Chem.*, 141, 124–130
- Yıldız, O., 2013. Physicochemical and sensory properties of mulberry products: Gümüşhane pestil and köme. *Turk J AgricFor.*, 37, 762-771.
- Yuksel, F., Gudelek, T. ve Baltacı, C., 2017. Pestil (grape leather) enriched with wheat and soy flour: some physiochemical and sensory properties. *International congress on medicinal and aromatic plants natural and healthy life*, 740 s, Konya/Turkey.
- Zhenga, Y. ve Lia, Y., 2018. Physicochemical and functional properties of coconut (*Cocos nucifera* L.) cake dietary fibres: Effects of cellulase hydrolysis, acid treatment and particle size distribution. *Food Chem.*, 257, 135–142.

A Comprehensive Research on Gamma-Ray Attenuation Characteristics of The Metal-Doped Hap and Natural Animal Bone

Metal Katkılı Hap ve Doğal Hayvan Kemiğinin Gamma-Işını Soğurma Özellikleri Üzerine Kapsamlı Bir Araştırma

Oguz Kagan KOKSAL^{*1,a}, Erhan CENGİZ^{2,b}, Ali TOZAR^{3,c}, İsmail Hakki KARAHAN^{3,d}, Gokhan APAYDIN^{1,e}

¹Physics Department, Science Faculty, Karadeniz Technical University, 61080, Trabzon, Turkey

²Basic Engineering Science Department, Rafet Kayis Engineering Faculty, Alanya Alaadin Keykubat University, 07450, Antalya, Turkey

³Physics Department, Science and Literature Faculty, Hatay Mustafa Kemal University, 31060, Hatay, Turkey

• Geliş tarihi / Received: 18.04.2019 • Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 17.09.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 4.10.2019

Abstract

This investigation focuses on the gamma ray attenuation parameters of natural animal bone, iron, cobalt, copper and zinc doped Nano hydroxyapatite artificial bone powders and pure hydroxyapatite. The present specimens were excited by means of gamma ray photons with 59.5 keV energy radiated from a 241-Amercium annular radioactive source with 50 mCi activity by means of narrow beam transmission geometry. The transmitted gamma-rays were counted with using Ultra Low Energy Germanium (Ultra-LEGe) detector with a resolution 150 eV at 5.95 keV. The gamma-ray attenuation characteristics such as mass attenuation coefficient (MAC) (μ/ρ), linear attenuation coefficient (LAC) (μ), half value layer (HVL), tenth value layer (TVL) and mean free path (MFP), which has a significant role in the attenuation studies, are also calculated. The values obtained were checked with the predicted values from the XCOM NIST. The results show that the attenuation data of the metal-doped hydroxyapatite synthetic bone dust is very close to the value of the natural animal bone.

Keywords: Gamma-ray Attenuation Parameters, Metal Substituted Hydroxyapatite, Natural Animal Bone

Öz

Bu araştırma, doğal hayvan kemiği, demir (Fe), kobalt (Co), bakır (Cu) ve çinko (Zn) katkılı Nano hidroksiapatit yapay kemik tozları ve saf hidroksiapatitin gama ışını soğurma parametrelerine odaklanmaktadır. Mevcut örnekler, dar bir ışın iletim geometrisi kullanarak 50 mCi aktivitesine sahip 241-Amercium radyoaktif halka şeklindeki bir kaynaktan yayılan 59.5 keV enerjili gama ışını fotonları vasıtasıyla uyarıldı. Numuneden geçen gama ışınları deneysel olarak 5.95 keV'da 150 eV çözünürlüğe sahip Ultra Düşük Enerji Germanyum (Ultra-LEGe) detektörü kullanılarak sayıldı. Kütle soğurma katsayısı (μ / ρ), doğrusal soğurma katsayısı (μ), yarı değer katmanı (HVL), onuncu değer katmanı (TVL) ve soğurma çalışmalarında önemli bir role sahip olan ortalama serbest yol (MFP) gibi gama ışını soğurma özellikleri hesaplandı. Elde edilen değerler, XCOM NIST'ten tahmin edilen değerlerle kontrol edildi. Sonuçlar, metal katkılı hidroksiapatit sentetik kemik tozunun gama ışını soğurma verilerinin, doğal hayvan kemiğinin değerine çok yakın olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Gama Işını Soğurma Parametreleri, Metal Katkılı Hidroksiapatit, Doğal Hayvan Kemiği

^aOguz Kagan KOKSAL; okoksal@ktu.edu.tr, orcid.org/0000-0003-2671-6683

^borcid.org/0000-0002-4094-5784

^corcid.org/0000-0003-3039-1834

^dorcid.org/0000-0002-8297-3521

^eorcid.org/0000-0002-4647-344X

1. Introduction

Apatite is an ion substitution inorganic compound composed of calcium phosphate. This feature allows it to be used in medical areas (Evis and Webster, 2011). The compound is called as hydroxyapatite (HAp) when the hydroxyly (OH⁻) ion is added to apatite. It is typically expressed as Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. The Ca/P molar ratio 1.667 is the critical characteristics for HAp. It is a kind of synthetic compound naturally found in teeth and bone of human and animal (Abutalib and Yahia, 2017; Jadalannagari et al., 2014; Kaygili et al., 2015).

HAp has an important role at implant material in dental and orthopaedic applications (Adzila et al., 2013), bone filler compound since of its biocompatibility (Raucci et al., 2018; Shi et al., 2018), scaffold (Fielding et al., 2012) and metal coating material (Escamilla-Rivera et al., 2016; Farrokhi-Rad et al., 2018; Razavi et al., 2015). In previous research, there are many studies about magnesium, iron, copper, zinc and strontium elements substituted HAp. (Bhattacharjee et al., 2019; Coelho et al., 2019; Othmani et al., 2018; Ullah et al., 2018). It makes its use difficult in medical areas as an implant material since of its poor mechanical properties. To avoid this situation, the various elements are added to pure HAp to get the more strong mechanical property (Badran et al., 2017; Kaygili et al., 2013). Iron, cobalt, copper and zinc metals were doped to pure HAp at 0.5 w.t %, 1.0 w.t %, 1.5 w.t %. There are various causes for doping these metals to pure hydroxyapatite. Iron was substituted to artificial bone dust because it has increased the magnetic facility of the pure HAp. Therefore, this situation can boost medical imaging (Jain et al., 2008). Cobalt was selected for a doped metal because it has a property for treatment of hard tissues and it has a finite magnetic moment in the magnetic field when comparing with diamagnetic hydroxyapatite synthetic bone powder. Besides, zinc and copper metals were doped to the pure HAp to increase since the antimicrobial activity (Chen et al., 2010).

For decades, the radiations have been utilized particularly in the wide range of radiation dosimeter (Gowda et al., 2004), medical physics (Büyükyıldız and Kurudirek, 2018), radiation biophysics (Gaikwad et al., 2017) and radiation shielding (Gülbiçim et al., 2017). Linear attenuation coefficient (LAC) (μ), half value layer (HVL), tenth value layer (TVL), and mean free path (MFP) has a significant role to define the

effects of gamma radiations for the materials (Tekin et al., 2017). The various investigators (Abbasova et al., 2019; Abutalib and Yahia, 2017; Badran et al., 2017; Kaçal et al., 2018; Köksal et al., 2019) have focused the attenuation parameters of some materials. When considering the former works, the elemental analysis, structural property, mechanical facilities, adsorbing and corrosion were studied by different investigator for some kinds of hydroxyapatite (Ciobanu et al., 2011; Fujii et al., 2006; Koksal et al., 2019a; Stipniece et al., 2018).

The goal of this study is to search gamma ray attenuation characteristics of the real bone and manganese doped hydroxyapatite artificial bone powders. The predicted and experimental results of LAC (μ), HVL, TVL, and MFP were calculated to search the gamma-ray attenuation parameters. Moreover, the obtained attenuation parameters of the manganese-doped hydroxyapatite have been compared with the value of real bone.

2. Material and method

Stoichiometric metal-doped hydroxyapatite nanoparticles were produced by means of wet chemical process. Calcium nitrate tetra hydrate utilized as calcium source and dibasic ammonium phosphate utilized as phosphorous source. 1.0 molar calcium nitrate tetra hydrate and 0.6 molar dibasic ammonium phosphate solutions were arranged by dissolving the salts in distilled water in equal volumes. Ammonium phosphate solution was quietly dropped to calcium nitrate solution drop by drop at a ratio of 5 millilitres in a minute. To prevent rapid sedimentation calcium nitrate solution magnetically mixed by means of the wet chemical process. The pH amount of the last solution was adjusted to 10 with ammonia and then to 11 with sodium hydroxyl. All of the processes were performed at room temperature. Concentrations of decorated elements (iron, cobalt, copper and zinc), calcium and phosphor for these powders are illustrated in (Koksal et al., 2019a).

The theoretical gamma-ray attenuation parameters were calculated from the former publication (Koksal et al., 2019b). The current specimens were prepared at the same thickness approximately. The mass of the samples was selected as 2000 mg approximately. They were mixed with the cellulose (0.1g). Then they were pressed as pellets. The thickness of the sample was defined to get ideal condition (Creagh, 1987)

$$2 < \ln(I_0/I) \leq 4$$

Narrow beam gamma-ray attenuation set-up is utilized for the attenuation measurements of pure hydroxyapatite, metal-doped hydroxyapatite and natural animal bone which is taken freshly stripped from the butcher's meat. The experimental geometry consisting of the main radioactive source (241-Americium), specimen and detector is illustrated in Figure 1, where the main radioactive source beam is exciting the current specimens and the attenuated beam from the Americium source is transmitted to the detector.

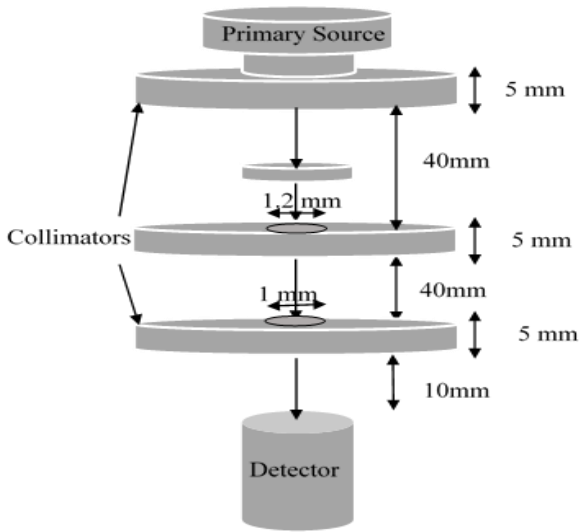


Figure 1. Experimental arrangement for Am²⁴¹

Three types of the collimators were used for the present geometry. The diameter of the collimators is so important to count the attenuated photons. When the collimator diameter increases, the measured mass attenuation coefficients decreases (Çelik et al., 2012). To avoid gamma ray radiation revealed from nearby objects from reaching the detector, detector is shielded with lead collimators. The diameters of two collimators are 1.2 and 1mm, respectively. The width of each collimator was adjusted as 6 mm. Specimens were placed on sample holder at a distance of 40 mm from the primary source and detector.

3.Theoretical background

The MAC values were determined by using with expression 2 for available samples. Besides, MAC values were computed by XCOM NIST data base at 59.5 keV energy theoretically (Berger et al., 1999). The values of MAC were computed by using the Lambert-Beer formula for the present specimens (Gowda et al., 2005)

$$I = I_0 e^{-\mu x} = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)d} \tag{1}$$

where I₀; initial beam to the gamma ray detector from the radiation source lack of any absorbance and I; the attenuated beam from the specimen to the detector. d is symbolized as the mass per unit area (g·cm⁻²) and μ/ρ is MAC in unit (cm²·g⁻¹). The term of (μ/ρ)_c is calculated by means of the mixture rule for current specimens (Kumar et al., 2019; Sayed, 2016).

$$(\mu/\rho)_c = \sum_i W_i (\mu/\rho)_i \tag{2}$$

where W_i is the weight fraction. (μ/ρ)_i is called as the MAC of the ith selecting atom. For any material, the fraction by weight is calculated from using expression (3).

$$W_i = \frac{n_i A_i}{\sum_i n_i A_i} \tag{3}$$

Where A_i and n_i are the atomic weight of the ith element and the number of formula units, respectively. LAC (μ (cm⁻¹)) defines the ratio of the attenuated gamma-ray radiation per unit thickness and determined by following formula.

$$\mu = \mu_m \rho \tag{4}$$

where μ_m is MAC of the specimen and ρ is the density of the compound.

The value of MFP (cm) provides useful information concerned with the gamma-ray photon attenuation. The data of MFP are determined by expression (5) below (El-Bashir et al., 2017).

$$MFP = (1/\mu) \tag{5}$$

The term of the HVL (cm) is the thickness of the sample utilized to half the photon beam and identify the capability of gamma ray attenuation for any sample. The half value layer value is calculated by using formula (6) (Issa et al., 2017).

$$HVL = \ln 2 / \mu \tag{6}$$

The value of TVL (cm) is necessary to decrease the intensity of the gamma ray radiation to one-tenth as formulated in following expression (7) (Akman et al., 2019).

$$TVL = (\ln 10 / \mu) \tag{7}$$

where μ is the term of LAC.

The MAC values were used to determine the molecular cross-section ($\sigma_{t,m}$) by means of expression (8) below.

$$\sigma_{t,m} = \frac{1}{N} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_c \sum_i (n_i A_i) \tag{8}$$

where N is named as the avogadro number.

The total atomic cross-section ($\sigma_{t,a}$) can be calculated by means of the following formula (9)

$$\sigma_{t,a} = \frac{\sigma_{t,m}}{\sum_i n_i} = \frac{1}{N} \sum_i (f_i A_i) \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \tag{9}$$

where $f_i = n_i / \sum_i n_i$ is the fractional abundance of element i.

The total electronic cross section $\sigma_{t,el}$ is formulated with using the expression (10) below for each element

$$\sigma_{t,el} = \frac{1}{N} \sum_i \frac{f_i A_i}{Z_i} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \tag{10}$$

where Z_i is the atomic number of the *i*th atom in a material.

The effective atomic number (Z_{eff}) is ratio of the total atomic and electronic cross-sections (Sayed et al., 2018)

$$Z_{eff} = \frac{\sigma_{t,a}}{\sigma_{t,el}} \tag{11}$$

The effective electron density N_{el} can be determined by derivation of formulas (2) and (10) (Gowda et al., 2005).

$$N_{el} = \frac{(\mu/\rho)_c}{\sigma_{el}} = \frac{N}{M} Z_{eff} \sum_i n_i \tag{12}$$

4. Results and Discussion

MAC (cm^2/g) and LAC (cm^{-1}) values, the MFP value (cm), the HVL value (cm), the TVL value (cm), electron density (N_{el} , electrons/g) and effective atomic number (Z_{eff}) have been researched for iron, cobalt, copper and zinc-doped Nano hydroxyapatites. Moreover, the natural animal bone was utilized to compare the metal-doped hydroxyapatites. Photon interaction parameters such as HVL, TVL and MFP of the metal doped hydroxyapatites artificial bone powders and the natural animal bone were calculated firstly. The obtained data of gamma-ray mass attenuation characteristics are listed in Table 1 for the present specimens. Besides, the density is tabulated at the same table.

Table 1. The properties of the gamma-ray attenuation for metal-doped hydroxyapatite artificial bone powders and natural animal bone

Specimens	μ/ρ E.	μ/ρ *	μ^*	μ	N_{el} E.	N_{el} T.	Z_{eff} E.	Z_{eff} T.	MFP	HVL	TVL	D (g/cm^3)
Bone	0.319±0.025	---	---	0.156±0.013	---	---	---	---	6.397	4.443	14.730	---
nHAp	0.449±0.036	0.413	0.219	0.235±0.019	---	---	---	---	4.262	2.953	19.813	---
nFeHAp1	0.298±0.024	0.291	0.142	0.150±0.012	3.139	3.065	11.04	10.78	6.669	4.621	15.355	1.987
nFeHAp2	0.288±0.023	0.305	0.150	0.147±0.012	2.985	3.161	10.63	11.26	6.800	4.712	15.657	1.884
nFeHAp3	0.277±0.022	0.298	0.150	0.141±0.011	2.862	3.080	10.12	10.89	7.701	4.921	16.351	1.885
nCoHAp1	0.349±0.028	0.316	0.189	0.178±0.014	3.365	3.047	12.64	11.44	5.610	3.888	12.917	1.804
nCoHAp2	0.325±0.026	0.319	0.155	0.164±0.013	3.081	3.024	11.63	11.42	6.115	4.238	14.080	1.891
nCoHAp3	0.289±0.023	0.305	0.158	0.147±0.012	2.877	3.037	10.45	11.03	6.816	4.723	15.694	1.890
nCuHAp1	0.286±0.023	0.262	0.153	0.151±0.012	3.325	3.046	10.73	9.83	6.616	4.585	15.234	1.890
nCuHAp2	0.299±0.024	0.322	0.157	0.149±0.012	2.812	3.029	10.56	11.37	6.705	4.647	15.439	1.895
nCuHAp3	0.313±0.025	0.315	0.169	0.164±0.013	3.001	3.020	11.03	11.10	6.086	4.217	14.013	1.903
nZnHAp1	0.270±0.022	0.267	0.134	0.127±0.010	3.011	2.978	9.72	9.61	7.893	5.470	18.175	1.894
nZnHAp2	0.278±0.022	0.250	0.148	0.147±0.012	3.375	3.035	10.20	9.18	6.814	4.722	15.691	1.891
nZnHAp3	0.272±0.022	0.282	0.143	0.136±0.011	2.904	3.011	9.65	10.00	7.360	5.101	16.948	1.893

*XCOM NIST

Fig. 2 shows the typical attenuation spectrum for ZnHAp samples.

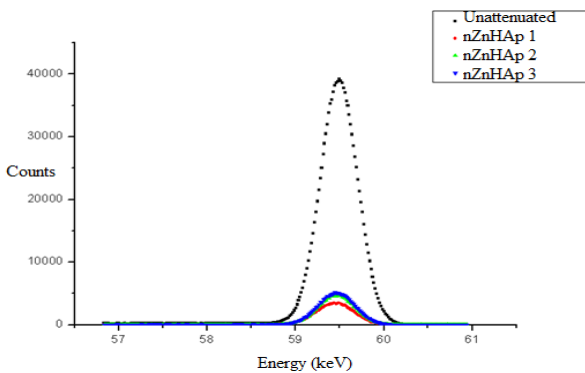


Figure 2. The typical attenuation spectrum for ZnHAp.

Figure 3 provides the variation of experimental MAC and LAC versus samples.

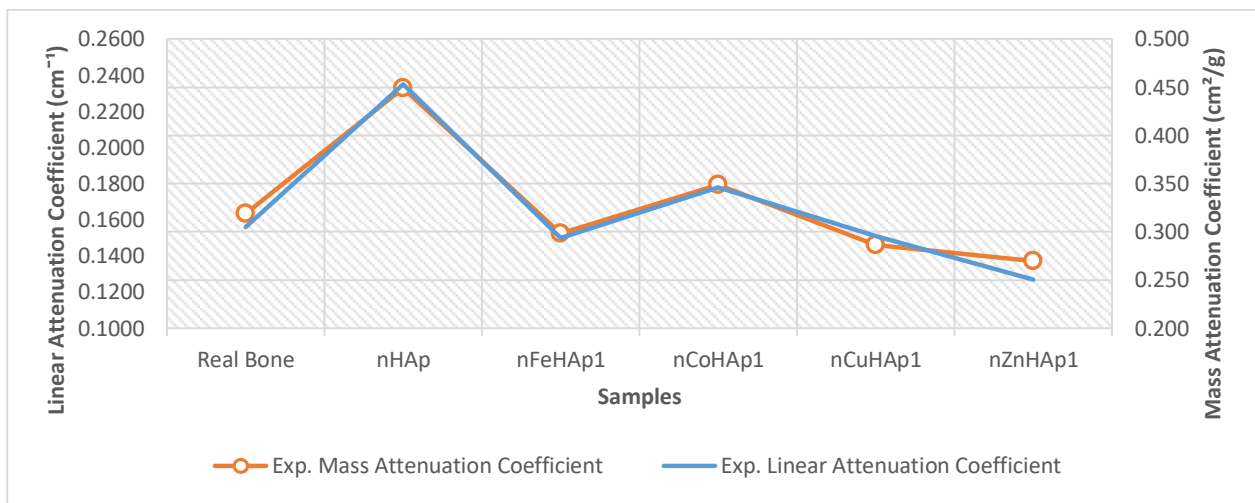


Figure 3. The variation of experimental mass and linear attenuation coefficient for metal doped hydroxyapatites and the natural animal bone with incident energy.

For this reason, this study is thought to be a reference. But it is well known that Bioactive glasses are known as silicate glasses with sodium, calcium and phosphorus as components used to regulate and or support functions of living biological tissues in human body. The advantages of bioactive glasses in physical and mechanical properties enables the use for radiation protection. Following the last few decades from the invention of bioactive glasses, there exists a great of comprehensive scientific research due to its unique biological features namely osteoconduction, anti-inflammatory, antibacterial, osteoinduction and angio-genesis (Bertolla et al., 2017; Jones, 2013). Since of the current values are very close to values of the gamma ray attenuation parameters of bioactive glasses (Tekin et al., 2019), this situation is confirmed that the hydroxyapatite can be very useful for the treatment of the bone. Figure 4 shows the mean free path of the present samples.

The variation of the HVL and TVL is illustrated in Figure 5.

For metal-doped hydroxyapatites, the values of attenuation characteristics such as MAC (μ/ρ), LAC (μ), MFP, HVL and TVL are very close to the values of the natural animal bone. The reason is that calcium atoms replace doped metal in the production stage. This situation influences the effective atomic number and electron density of the hydroxyapatite artificial bone powder. The deviation in current investigation was estimated to be % 8. This deviation between experimental and predicted values is called as the quadrature sum for uncertainties in the various factors utilized to assess the initial and attenuated photon intensity (% 5), the thickness of the specimens % 2 and photon detecting statistics % 2. The current research aimed to evaluate the photon attenuation properties of metal-doped hydroxyapatite artificial bone powder and the natural animal bone.

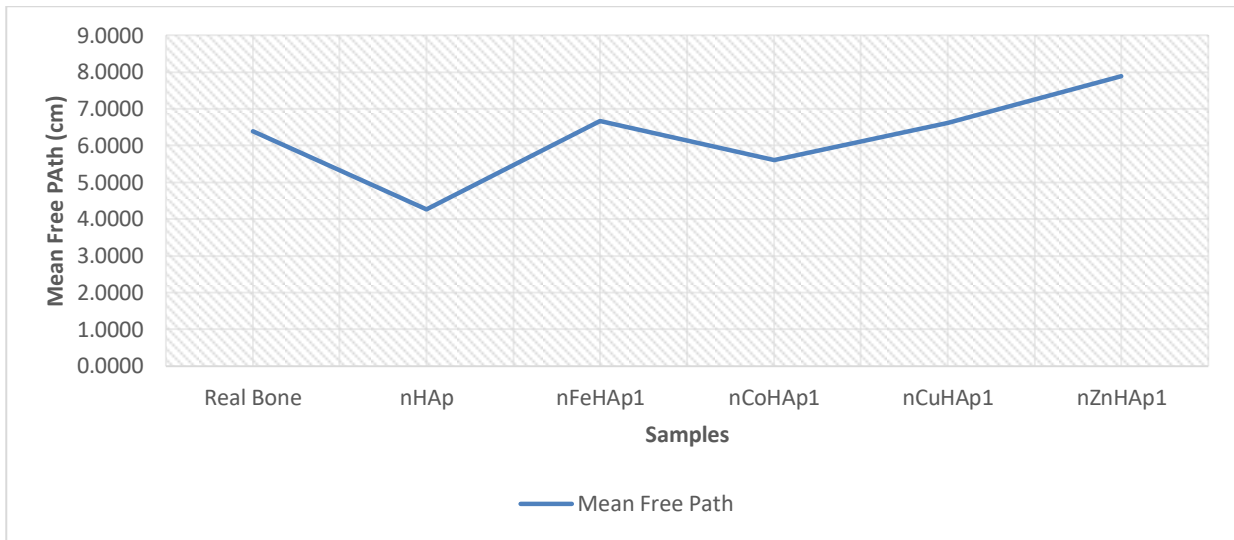


Figure 4. The experimental mean free path versus samples

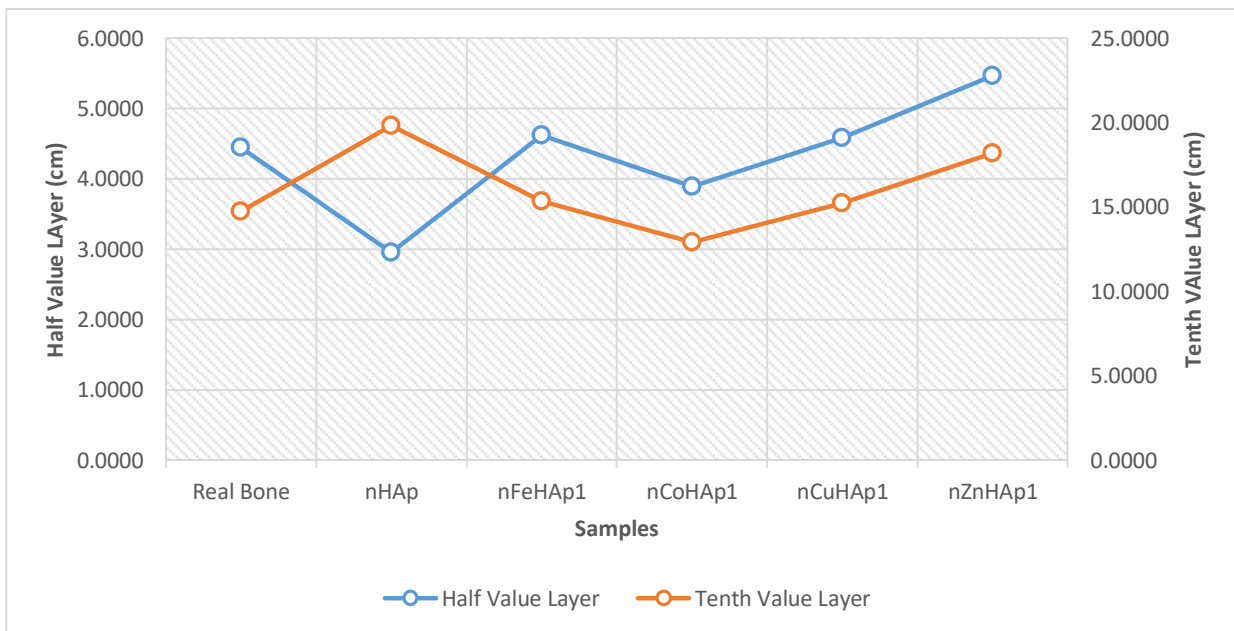


Figure 5. The variation of the half and tenth value layers versus samples

The gamma-ray MAC and LAC for the metal-doped Nano hydroxyapatite artificial bone dust deviate with the predicted attenuation coefficient from XCOM NIST by % 1-8. The values obtained approve that the experimental result is credible when checked with the theoretical values.

5. Conclusion

The values of μ/ρ and μ were determined at 59.5 keV using experimentally and XCOM program. The values of the HVL, the TVL, the MFP, Z_{eff} and N_{el} values that are the significant photon attenuation parameters were obtained. Moreover, the values of metal-doped artificial bone powders were compared with the natural animal bone. The natural animal bone own the almost same value of gamma ray attenuation parameters such as values

of LAC, TVL, MFP and HVL for metal doped hydroxyapatites. This is due to the displacement of metals added with calcium atoms. On the other hand, it can be also concluded that metal doped hydroxyapatites artificial bone powders can be candidate treatment materials for medical radiation facilities due to their radiation attenuation properties

References

- Abbasova, N., Yüksel, Z., Abbasov, E., Gülbiçim, H. and Tufan, M.Ç., 2019. Investigation of gamma-ray attenuation parameters of some materials used in dental applications. *Results in Physics*, 12, 2202-2205.
- Abutalib, M.M. and Yahia, I.S., 2017. Novel and facile microwave-assisted synthesis of Mo-doped

- hydroxyapatite nanorods: Characterization, gamma absorption coefficient, and bioactivity. *Materials Science and Engineering: C*, 78, 1093-1100.
- Adzila, S., Sopyan, I., Singh, R., Pusparini, E. and Hamdi, M., 2013. Mechanochemical synthesis of sodium doped hydroxyapatite powder. *Indian Journal of Chemistry*, 52, 739-743.
- Akman, F., Kaçal, M.R., Sayyed, M.I. and Karataş, H.A., 2019. Study of gamma radiation attenuation properties of some selected ternary alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 782, 315-322.
- Badran, H., Yahia, I.S., Hamdy, M.S. and Awwad, N.S., 2017. Lithium-doped hydroxyapatite nano-composites: synthesis, characterization, gamma attenuation coefficient and dielectric properties. *Radiation Physics and Chemistry*, 130, 85-91.
- Berger, M.J., Hubbell, J.H., Seltzer, S.M., Coursey, J.S. and Zucker, D.S., 1999. XCOM: photon cross section database (version 1.2).
- Bertolla, L., Dlouhý, I., Tatarko, P., Viani, A., Mahajan, A., Chlup, Z., Reece, M.J. and Boccaccini, A.R., 2017. Pressureless spark plasma-sintered Bioglass® 45S5 with enhanced mechanical properties and stress-induced new phase formation. *Journal of the European Ceramic Society*, 37, 2727-2736.
- Bhattacharjee, A., Gupta, A., Verma, M., Murugan, P.A., Sengupta, P., Matheshwaran, S., Manna, I. and Balani, K., 2019. Site-specific antibacterial efficacy and cyto/hemo-compatibility of zinc substituted hydroxyapatite. *Ceramics International*, 45, 12225-12233.
- Büyükyıldız, M. and Kurudirek, M., 2018. Radiological properties of healthy, carcinoma and equivalent breast tissues for photon and charged particle interactions. *International Journal of Radiation Biology*, 94, 70-78.
- Chen, Y., Zheng, X., Xie, Y., Ji, H., Ding, C., Li, H. and Dai, K., 2010. Silver release from silver-containing hydroxyapatite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 205, 1892-1896.
- Ciobanu, C.S., Andronescu, E. and Predoi, D., 2011. Bet and XRD Studies on the Hydroxyapatite and Europium Doped Hydroxyapatite. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 6, 1239-1244.
- Coelho, C.C., Araújo, R., Quadros, P.A., Sousa, S.R. and Monteiro, F.J., 2019. Antibacterial bone substitute of hydroxyapatite and magnesium oxide to prevent dental and orthopaedic infections. *Materials Science and Engineering: C*, 97, 529-538.
- Creagh, D.C., 1987. The resolution of discrepancies in tables of photon attenuation coefficients. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 255, 1-16.
- Çelik, N., Çevik, U. and Çelik, A., 2012. Effect of detector collimation on the measured mass attenuation coefficients of some elements for 59.5–661.6 keV gamma-rays. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 281, 8-14.
- El-Bashir, B.O., Sayyed, M.I., Zaid, M.H.M. and Matori, K.A., 2017. Comprehensive study on physical, elastic and shielding properties of ternary BaO-Bi₂O₃-P₂O₅ glasses as a potent radiation shielding material. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 468, 92-99.
- Escamilla-Rivera, V., Uribe-Ramírez, M., Esquivel-Gaón, M., Rodriguez, L., Giraldo-Betancur, A.L., Campos-Villegas, L., Arreola-Mendoza, L., Muñoz-Saldaña, J. and Ruiz, A.D.V., 2016. Biomimetic titania/hydroxyapatite coating of CrCoMo microimplants enhances biocompatibility and reduces metal-associated toxicity. *Toxicology Letters*, 259, S154.
- Evis, Z. and Webster, T., 2011. Nanosize hydroxyapatite: doping with various ions. *Advances in Applied Ceramics*, 110, 311-321.
- Farrokhi-Rad, M., Khosrowshahi, Y.B., Hassannejad, H., Nouri, A. and Hosseini, M., 2018. Preparation and characterization of hydroxyapatite/titania nanocomposite coatings on titanium by electrophoretic deposition. *Materials Research Express*, 5, 115004.
- Fielding, G.A., Roy, M., Bandyopadhyay, A. and Bose, S., 2012. Antibacterial and biological characteristics of silver containing and strontium doped plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Acta Biomaterialia*, 8, 3144-3152.
- Fujii, E., Kawabata, K., Ando, K., Tsuru, K., Hayakawa, S. and Osaka, A., 2006. Synthesis and structural characterization of silica-hybridized hydroxyapatite with gas adsorption capability. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 114, 769-773.
- Gaikwad, D.K., Pawar, P.P. and Selvam, T.P., 2017. Mass attenuation coefficients and effective atomic numbers of biological compounds for gamma ray interactions. *Radiation Physics and Chemistry*, 138, 75-80.

- Gowda, S., Krishnaveni, S. and Gowda, R., 2005. Studies on effective atomic numbers and electron densities in amino acids and sugars in the energy range 30–1333 keV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 239, 361-369.
- Gowda, S., Krishnaveni, S., Yashoda, T., Umesh, T.K. and Gowda, R., 2004. Photon mass attenuation coefficients, effective atomic numbers and electron densities of some thermoluminescent dosimetric compounds. *Pramana*, 63, 529-541.
- Gülbiçim, H., Tufan, M.Ç. and Türkan, M.N., 2017. The investigation of vermiculite as an alternating shielding material for gamma rays. *Radiation Physics Chemistry*, 130, 112-117.
- Issa, S.A.M., Hamdalla, T.A. and Darwish, A.A.A., 2017. Effect of ErCl_3 in gamma and neutron parameters for different concentration of $\text{ErCl}_3\text{-SiO}_2$ (EDFA) for the signal protection from nuclear radiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 698, 234-240.
- Jadalannagari, S., Deshmukh, K., Ramanan, S.R. and Kowshik, M., 2014. Antimicrobial activity of hemocompatible silver doped hydroxyapatite nanoparticles synthesized by modified sol-gel technique. *Applied Nanoscience*, 4, 133-141.
- Jain, T.K., Richey, J., Strand, M., Leslie-Pelecky, D.L., Flask, C.A. and Labhasetwar, V., 2008. Magnetic nanoparticles with dual functional properties: Drug delivery and magnetic resonance imaging. *Biomaterials*, 29, 4012-4021.
- Jones, J.R., 2013. Review of bioactive glass: from Hench to hybrids. *Acta Biomaterialia* 9, 4457-4486.
- Kaçal, M.R., Akman, F. and Sayyed, M.I., 2018. Evaluation of gamma-ray and neutron attenuation properties of some polymers. *Nuclear Engineering and Technology*, 51, 818-824.
- Kaygili, O., Keser, S., Ates, T., Al-Ghamdi, A.A. and Yakuphanoglu, F., 2013. Controlling of dielectrical and optical properties of hydroxyapatite based bioceramics by Cd content. *Powder Technology*, 245, 1-6.
- Kaygili, O., Keser, S., Ates, T., Tatar, C. and Yakuphanoglu, F., 2015. Controlling of dielectric parameters of insulating hydroxyapatite by simulated body fluid. *Materials Science and Engineering: C*, 46, 118-124.
- Koksal, O., Wrobel, P., Apaydin, G., Cengiz, E., Lankosz, M., Tozar, A., Karahan, I., Özkalayci, F., 2019a. Elemental analysis for iron, cobalt, copper and zinc decorated hydroxyapatite synthetic bone dusts by EDXRF and SEM. *Microchem J* 144, 83-87.
- Koksal, O.K., Apaydin, G., Tozar, A., Karahan, İ.H. and Cengiz, E., 2019b. Assessment of the mass attenuation parameters with using gamma-rays for manganese substituted nano hydroxyapatite. *Radiation Physics and Chemistry*, 159, 76-80.
- Köksal, O.K, Cengiz, E., Apaydin, G., Tozar, A. and Karahan, İ., 2019. Determination of the Mass Attenuation Coefficient, Effective Atomic Number and Electron Density for Nano Manganese Hydroxyapatite by using 778-1457 keV Gamma Rays. *Journal of Nuclear Sciences*, 5, 24-29.
- Kumar, A., Kaur, R., Sayyed, M.I., Rashad, M., Singh, M. and Ali, A.M., 2019. Physical, structural, optical and gamma ray shielding behavior of $(20+x)\text{PbO} - 10\text{BaO} - 10\text{Na}_2\text{O} - 10\text{MgO} - (50-x)\text{B}_2\text{O}_3$ glasses. *Physica B: Condensed Matter*, 552, 110-118.
- Othmani, M., Bachoua, H., Ghandour, Y., Aissa, A. and Debbabi, M., 2018. Synthesis, characterization and catalytic properties of copper-substituted hydroxyapatite nanocrystals. *Materials Research Bulletin*, 97, 560-566.
- Raucci, M.G., Demitri, C., Soriente, A., Fasolino, I., Sannino, A. and Ambrosio, L., 2018. Gelatin/nano-hydroxyapatite hydrogel scaffold prepared by sol-gel technology as filler to repair bone defects. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 106, 2007-2019.
- Razavi, M., Fathi, M., Savabi, O., Vashae, D. and Tayebi, L., 2015. In Vitro Analysis of Electrophoretic Deposited Fluoridated Hydroxyapatite Coating on Micro-arc Oxidized AZ₉₁ Magnesium Alloy for Biomaterials Applications. *Metallurgical Materials Transactions A*, 46, 1394-1404.
- Sayyed, M.I., 2016. Bismuth modified shielding properties of zinc boro-tellurite glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 688, 111-117.
- Sayyed, M.I., Akman, F., Geçibesler, I.H. and Tekin, H., 2018. Measurement of mass attenuation coefficients, effective atomic numbers, and electron densities for different parts of medicinal aromatic plants in low-energy region. *Nuclear Science and Techniques*, 29, 144, 1-10.
- Shi, P., Liu, M., Fan, F., Yu, C., Lu, W. and Du, M., 2018. Characterization of natural hydroxyapatite originated from fish bone and its biocompatibility with osteoblasts. *Materials Science and Engineering: C*, 90, 706-712.

- Stipniece, L., Stepanova, V., Narkevica, I., Salma-Ancane, K. and Boyd, A.R., 2018. Comparative study of surface properties of Mg-substituted hydroxyapatite bioceramic microspheres. *Journal of the European Ceramic Society*, 38, 761-768.
- Tekin, H.O., Singh, V.P and Manici, T.,2017. Effects of micro-sized and nano-sized WO_3 on mass attenuation coefficients of concrete by using MCNPX code. *Applied Radiation and Isotopes*, 121, 122-125.
- Tekin, H.O., Kavaz, E., Altunsoy, E.E., Kilicoglu, O., Agar, O., Erguzel, T.T. and Sayyed, M.I., 2019. An extensive investigation on gamma-ray and neutron attenuation parameters of cobalt oxide and nickel oxide substituted bioactive glasses. *Ceramics International*, 45, 9934-9949.
- Ullah, I., Li, W., Lei, S., Zhang, Y., Zhang, W., Farooq, U., Ullah, S., Ullah, M.W. and Zhang, X., 2018. Simultaneous co-substitution of Sr^{2+}/Fe^{3+} in hydroxyapatite nanoparticles for potential biomedical applications. *Ceramics International* 44, 21338-21348.

Askorbik Asit'in Amperometrik Tayini için Esnek, Serbest Duran Nikel Sülfür Temelli Grafen Kağıt Elektrotun Geliştirilmesi

Development of Flexible, Free-Standing Nickel Sulfide Based Graphene Paper Electrode for Amperometric Determination of Ascorbic Acid

Kader DAĞCI KIRANŞAN*

Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Erzurum, 25240, Turkey

• Geliş tarihi / Received: 9.05.2019

• Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 1.10.2019

• Kabul tarihi / Accepted: 8.10.2019

Öz

Esnek, serbest duran ve dayanıklı nikel sülfür/indirgenmiş grafen oksit (NiS/rGO) kompozit kağıt elektrot, rGO kağıt elektrot yüzeyinde NiS yapılarının basit bir elektrokimyasal depozisyonuyla hazırlanmıştır. NiS/rGO kompozit kağıt elektrot taramalı elektron mikroskopisi (SEM), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışınları kırınım difraksiyonu (XRD), Raman spektroskopisi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) gibi teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Hazırlanan NiS/rGO kompozit kağıt, askorbik asitin (AA) elektrokimyasal tayininde kullanılmıştır. NiS/rGO kompozit kağıt elektrot yüzeyinde bulunan top benzeri NiS nano yapılarının, oldukça büyük aktif yüzey alanı sağladığı için kağıt elektrotun katalitik performansını büyük ölçüde artırdığı belirlenmiştir. AA, NiS/rGO kompozit kağıt üzerinde geniş lineer aralıkta (1.0-800 µM), düşük tayin limitinde (0.7 µM) ve yüksek seçicilikle tayin edilmiştir. Bunun yanı sıra yapılan elektrokimyasal testler sonucu kompozit kağıt elektrodun oldukça kararlı, esnek ve atmosfer koşullarına dayanıklı olduğu ortaya konmuştur.

Anahtar kelimeler: Askorbik Asit, Amperometrik Sensör, Grafen Kağıt Elektrot, Nikel Sülfür

Abstract

The flexible, free-standing and durable highly rough NiS/rGO composite paper electrode was prepared with a simple electrochemical deposition of NiS structures on the surface of the rGO paper electrode. NiS/rGO composite paper electrode was characterized by using scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. As-prepared NiS/rGO composite paper was used for the electrochemical detection of ascorbic acid (AA). The rough and the ball-like NiS nanostructures on the rGO paper electrode surface greatly increased the catalytic performance of the paper electrode by providing a large active surface area. AA was detected on NiS/rGO composite paper with a wide linear range from 1.0 to 800 µM, a low detection limit of 0.7 µM (S/N=3) and a high sensitivity. Besides, the electrochemical tests showed that the composite paper electrode is very stable, flexible and durable at the atmospheric conditions.

Keywords: Ascorbic Acid, Amperometric Sensor, Graphene Paper Electrode, Nickel Sulfur

*Kader DAĞCI KIRANŞAN; kdagci@atauni.edu.tr, Tel: (0442) 231 44 36, orcid.org/0000-0002-0764-9393

1. Giriş

C vitamini olarak bilinen askorbik asit (AA), enzimatik reaksiyonlar, kollajen sentezi, derinin korunması ve bağışıklık sisteminin gelişimi gibi pek çok biyolojik proseste vücudun normal aktivitelerini sürdürmek için gerekli olan vitaminlerden birisidir (Xie vd., 2019). İnsan vücudunda AA sentezlenemez, bu nedenle vücuda alınımı diyetlere bağlıdır. Bununla birlikte AA'nın aşırı alımı veya eksikliği ishal, hiperaktivite, bulaşıcı hastalıklar, kanser ve böbrek taşı oluşumu gibi pek çok hastalığın oluşmasına zemin hazırlamaktadır (Chen vd., 2019). Ayrıca antioksidasyon yeteneğine sahip olan AA lipidlerin, DNA'nın ve proteinlerin oksidatif hasara karşı direnç göstermesinde etkilidir (May vd., 2019).

Birçok çalışma, insan vücudundaki AA seviyesinin parkinson hastalığı, alzheimer hastalığı, kalp-damar hastalıkları ve bazı kanser türleri gibi birçok hastalıkla yakından ilişkili olduğunu göstermiştir (Harras vd., 2019). Bu nedenle, analitik uygulamalar ve hastalıkların teşhisi için AA miktarının basit, güvenilir, yüksek duyarlılık ve seçiciliğe sahip bir yöntemle tayini büyük önem arz etmektedir. Şimdiye kadar AA tespiti için pek çok yöntem kullanılmıştır, bunlar arasında; kromatografi (Kablova vd., 2012), kemilüminesans (Wang vd., 2012), kolorimetri (Peng vd., 2015), kılcal elektroforez (Kim vd., 2002), oksitleyici bir madde ile titrasyon (Chen vd., 2016) ve elektrokimya (Sun vd., 2011; Rather vd., 2017; Thearle vd., 2017) sayılabilir. Bu yöntemler arasında elektrokimyasal yöntemler, genel olarak uygulamalarının kolay ve maliyetsiz olması, yüksek duyarlılık ve seçiciliğe sahip olmaları ve analiz süresinin kısa olması gibi pek çok avantaja sahiptir (Kaplan vd., 2010). Elektrokimyasal yöntemlerin en büyük dezavantajı ise analitin elektroaktif olması zorunluluğudur. Yani elektroaktif olmayan türler ile elektrokimyasal çalışma yapılamamaktadır. Fakat AA da elektroaktif bir bileşik (Kumar vd., 2019) olduğuna göre, bu dezavantaj ortadan kalkmakta ve elektrokimyasal yöntemler ile tayini önem kazanmaktadır.

Geçtiğimiz birkaç yıl boyunca, farklı yapısal ve morfolojik özelliklere sahip kağıt benzeri materyaller hazırlanmış ve sensör, süperkapasitör, lityum iyon batarya, membran, ağır metal giderimi, hidrojen ve oksijen oluşum reaksiyonları gibi birçok alanda klasik materyallerin yerini almıştır. Kağıt benzeri materyallerin başında grafen kağıtlar gelmektedir (Topçu vd., 2016).

Grafen oksit (Graphene Oxide, GO), indirgenmiş grafen oksit (reduced Graphene Oxide, rGO) veya grafenden türetilmiş iki boyutlu (two-dimensional, 2D) grafen esaslı kağıt materyaller; fizik, malzeme bilimleri, sensör, çevre mühendisliği gibi birçok alanda ilgi odağı haline gelmiştir (Dağcı ve Alanyalıoğlu, 2016; Dağcı Kıranşan ve Topçu, 2018). Bunun nedeni, bu tür materyallerin tek tek grafen tabakalarının temel özelliklerini muhafaza etmekle beraber, farklı maddeler ile beraber kullanıldığında kollektif ve sinerjik fonksiyonel özellik göstermeleridir (Dağcı Kıranşan vd., 2018). Grafen esaslı kağıtlar; ince, esnek, şekil verilebilir, kesilebilir özellikleriyle in-vivo çalışmalar için üstünlük sağlarken, serbest durma özelliğiyle ve her iki yüzünün kullanılması sonucu yüksek akım yoğunluğu ve elektroaktif yüzey alanı sağlanmasıyla elektrokimyasal çalışmalarda elektrot olarak etkili bir şekilde kullanılabilir (Topçu ve Dağcı Kıranşan, 2018). Grafen kağıtlar diğer kağıt benzeri materyaller ile karşılaştırıldıklarında, oldukça yüksek esnekliğe, yüksek mekanik ve elektronik performansa sahiptirler.

Grafen esaslı kağıt materyallerin özelliklerinin daha da iyileştirip performanslarının artırılması ile ilgili araştırmalar devam etmektedir. Özellikle grafen esaslı kağıt elektrotların yüzeyleri amaç doğrultusunda farklı elektriksel, yapısal ve morfolojik özelliklere sahip maddeler ile kaplanarak kompozit kağıt elektrotlar hazırlanabilmektedir. Bu şekilde hazırlanan kompozit kağıt elektrotların, hem grafen kağıtların sahip oldukları yüksek esneklik, mekanik ve elektronik performansına ilave olarak elektrokimyasal ve elektriksel performansını da artırdığı belirlenmiştir (Dağcı Kıranşan vd., 2016)

Pek çok redoksaktif faradaik elektrot materyali arasında, geçiş niteliğindeki metal kalkojenitler, mükemmel yapısal özellikleri ve iyi elektrokimyasal performansları nedeniyle geniş ölçüde araştırılmaktadırlar. Ni_3S_2 , NiS_2 , NiS ve Ni_3S_4 gibi farklı fazlara sahip nikel sülfürler (NiS), elektrokimyasal çalışmalarda ileriye doğru umut verici elektrot malzemeleri olarak kabul edilmektedirler (Luo vd., 2017). Bunlar arasında NiS , düşük maliyeti, üstün redoks aktivitesi ve yüksek elektron iletim hızı nedeniyle faradayik elektrotlar olarak geniş çapta araştırılmıştır (Li vd., 2019). Son birkaç yılda, çeşitli morfolojilere sahip NiS yapıları, başta hidrotermal yöntem olmak üzere farklı kimyasal yöntemler kullanılarak sentezlenmiştir (Tran vd., 2018). Fakat NiS yapısının elektrokimyasal olarak bir elektrot yüzeyinde hazırlanması ile ilgili

çalışmaların sayısı yok denecek kadar azdır. Yüzeyle hazırlanan NiS yapısının sahip olacağı üstün elektriksel ve morfolojik özellikler düşünüldüğünde, NiS modifiye yüzeylerin hazırlanması büyük önem arz etmektedir.

Literatür incelendiğinde AA'nın belirlenmesinde genellikle florometrik yöntemlerin kullanıldığı dikkat çekmektedir. Bu kapsamda özellikle CuInS₂, CuInSe₂, AgInS₂ gibi I-III-VI temelli kuantum noktaların (quantum dots, QD) II-VI QD'lere kıyasla daha az toksik oldukları belirlenmiş ve AA tayininde kullanımlarının uygun olduğu rapor edilmiştir (Xie vd., 2019). Farklı bir çalışmada hidrotermal bir yöntem kullanılarak CuInS₂ QDs hazırlanmıştır ve AA'nın tayininde kullanılmıştır. Deneysel veriler değerlendirildiğinde tayin limiti 50 nM olarak belirlenmiştir (Liu vd., 2018). Farklı bir çalışma grubu tarafından çevre dostu bir yöntem kullanılarak suda çözülebilen AgInS₂ (AIS) QDs hazırlanmıştır. Hazırlanan AgInS₂ QDs kullanılarak AA tayini gerçekleştirilmiş ve geniş bir lineer aralık sunduğu belirtilmiştir (May vd., 2019). Suda çözünür floresan karboksil fonksiyonlu CdSe-ZnS QD, grafen oksit (GO) üzerinde immobilize edilmiş ve bu şekilde hazırlanan kompozit yapı kullanılarak AA'nın sulu çözeltilerde tayini çalışılmıştır. Kompozit yapıda bulunan ZnS ve CdSe yapılarının katalitik aktiviteyi oldukça artırdığı rapor edilmiştir (Arumugan ve Kim, 2018). Burada farklı yapısal özelliklere sahip QD'ler kullanılarak AA tayini gerçekleştirildiğinde düşük tayin limitlerine ulaşılmasına karşılık, QD sentezlerinin uzun ve zahmetli olması ayrıca toksit olmaları, farklı materyallerin kullanımını cazip hale getirmiştir.

Bu çalışmada basit bir filtrasyon tekniği kullanılarak rGO kağıt elektrot hazırlandı ve hazırlanan rGO kağıt elektrot yüzeyi dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltammetry, CV) tekniği kullanılarak NiS yapısı ile modifiye edildi. Böylece literatürde olmayan NiS/rGO kompozit kağıt elektrot elde edildi. NiS/rGO kompozit kağıt elektrot taramalı elektron mikroskopisi- enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-ray spectroscopy, SEM-EDS), X-ışınları kırınımı spektroskopisi (X-ray Powder Diffraction, XRD), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) ve Raman spektroskopisi gibi teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Hazırlanan NiS/rGO kompozit kağıt elektrot direk olarak

AA'nın amperometrik belirlenmesinde kullanıldı. NiS/rGO kompozit kağıt elektrot kullanılarak AA'nın belirlenmesi için tayin sınırın ve doğrusal çalışma aralığı CV ve amperometri gibi elektrokimyasal teknikler kullanılarak araştırıldı. İlk defa esnek, serbest duran ve dayanıklı NiS/rGO kompozit kağıt elektrotu hazırlanıp AA tayininde kullanıldığı için bu çalışma literatüre katkı sağlayacaktır.

2. Gereç ve Yöntem

2.1. GO'nun Kimyasal Sentezi

GO'nun, literatürde modifiye Hummers metodu (Hummers ve Offeman, 1958) olarak bilinen iki kademeli bir prosedür ile sentezlenmiştir.

2.1.1. GO Sentezi için ön Oksidasyon İşlemi

GO'nun ön oksidasyon işleminde, ilk olarak 12.5 mL derişik H₂SO₄ 90°C'ye kadar ısıtılmış, 2.5 g K₂S₂O₈ ve 2.5 g P₂O₅ sıcak derişik asit üzerine karıştırılarak eklenmiş ve 80°C'de çözünmesi sağlanmıştır. Bu karışımın üzerine 3.0 g grafit tozu yavaşça eklenmiştir. Oluşan baloncuklu ürün çöktükten sonra karışım 5 saat 80°C'de bekletilmiş ve bu süre sonunda oda sıcaklığına soğutulan karışıma 500 mL distile saf su eklenerek seyreltilmiştir. Elde edilen ürün bir gece bekletildikten sonra süzölmüş ve artık kimyasalları uzaklaştırmak için saf su ile birkaç kez yıkanmıştır. Ürünün oda koşullarında bir gece bekletilmesiyle ön oksidasyon işlemi tamamlanmıştır.

2.1.2. GO Sentezi için İkinci Oksidasyon İşlemi

Ön oksidasyon işlemi sonrası elde edilen ürün, 0°C'deki 115 mL derişik H₂SO₄ çözeltisine eklenerek karıştırılmıştır. Üzerine 15 g KMnO₄ yavaş yavaş eklenirken sıcaklığın 10°C'nin üzerine çıkmamasına özen gösterilmiştir. Ekleme işlemi bittikten sonra sıcaklık 35°C'ye çıkarılarak 2 saat reaksiyon gerçekleşmesi sağlanmış ve bu süre sonunda karışım buz banyosuna alınarak sıcaklığın düşmesi sağlanmıştır. Karışım üzerine, sıcaklık 50°C'yi geçmeyecek şekilde, 250 mL saf su eklenmiş ve 2 saat karıştırma işleminden sonra, ürüne 750 mL saf su ve 12.5 mL % 30'luk (w/w) H₂O₂ eklenmiştir. Rengi hardal sarısına dönen ürün bir gün oda sıcaklığında bekletilmiştir. Berraklaşan üst kısmı dekante edilerek, sütlü kahverenginde olan alt kısmı süzölmüş ve süzöntü birçok kez 1:10 sulu HCl çözeltisi ve en son saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen ürün atmosfer koşullarında kurutulduktan sonra, içerdiği metal

safsızlıkları gidermek için 3 hafta diyaliz edilmiştir. Böylece ikinci oksidasyon işlemi tamamlanmış ve grafit oksit hazırlanmıştır. Diyaliz işleminden sonra süzülüp kurutulan grafit oksit katısı, su içerisinde sonikatör yardımı ile disperse edilerek, 1.0 mgmL^{-1} GO sulu dispersiyonu hazırlanmıştır. Bu homojen GO dispersiyonunun (Dağcı ve Alanyalıoğlu, 2016) birkaç ay süre boyunca kararlılığını çökme olmaksızın koruduğu bilinmektedir.

2.2. rGO Kağıdı Hazırlanması

GO kağıtları hazırlamak için 1.0 mgmL^{-1} derişime sahip 80 mL GO süspansiyonu, bir nükleoporik polikarbonat membran filtre kağıdı (Whatman; $\text{Ø} = 47 \text{ mm}$; gözenek boyutu, 0.2 um) üzerinden ultrafiltrasyon vakum hücresi (EZ-Stream) ile filtrelenmiştir. Atmofer koşullarında kurutulduktan sonra membran üzerinden soyularak GO kağıt elde edilmiştir. GO kağıdın kimyasal olarak indirgenmesiyle rGO kağıt hazırlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda hazırlanan esnek GO kağıt, % 57'lik (w/w) hidrojen iyodür (HI) çözeltisi içerisinde 1 saat karanlık ortamda bekletilerek kimyasal indirgeme işlemine tabi tutulmuş, ardından bol miktarda önce etanol ardından su ile yıkanarak atmosfer koşullarında kurutulmuştur. Böylece esnek, kararlı, serbest duran ve iletken olan rGO kağıt hazırlanmıştır.

2.3. NiS/rGO Kompozit Kağıtların Hazırlanması

Esnek rGO kağıt elektrodun yüzeyinin NiS ile kaplanması işleminde, $20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ boyutlarında kesilen rGO kağıt, bir Pt levha ile bağlantı kurularak üç elektrotlu hücre sisteminde çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. 2.0 mM $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (Nikel (II) klorür hekza hidrat) ve 0.2 M $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (tiyüre) içeren elektrokimyasal çözeltide, -1200 mV ile 200 mV potansiyelleri arasında 5 mVs^{-1} tarama hızında dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak rGO kağıt elektrot yüzeyinde NiS nanoyapıları sentezlenmiştir (Huo vd., 2015). Böylece rGO kağıdın yüzeyi NiS yapıları ile kaplanarak NiS/rGO kompozit kağıt elektrot hazırlanmıştır.

2.4. Kullanılan Elektrokimyasal Çözeltiler

Tüm kimyasallar analitik reaktif derecede saftır, Sigma-Aldrich'ten satın alındı ve saflaştırılmadan kullanılmıştır. Deneylerde distile su kullanılmıştır. Kullanılan fosfat tampon çözeltisi, pH değerini ayarlamak için 0.1 M Na_2HPO_4 ve 0.1 M NaH_2PO_4 stok çözeltisinin karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Tüm standart AA çözeltileri fosfat

tampon çözeltisi içinde hazırlanmıştır (pH 7.0). Tüm elektrokimyasal çalışmalar Erzurum'a ait atmosfer koşullarında (yaklaşık 20°C sıcaklık, 0.82 atm basınç ve %20 nem oranı) gerçekleştirilmiştir.

2.5. Asorbik Asit Ölçümlerinin Gerçekleştirildiği Materyaller

Gerçek numuneler AA tayini için iki farklı materyal kullanılmıştır. Bunlardan ilki eczaneden ambalajlı olarak satın alınan %0.9'luk izotonik sodyum klorür serum çözeltisidir (100 mL çözeltide 0.9 g Sodyum klorür içeren enjeksiyonluk sulu çözelti). Hücre içerisindeki izotonik ortama uygun ortamda gerçek numune analizlerinin gerçekleştirilmesi için izotonik serum çözeltisi kullanılmıştır.

Diğer materyal ise marketten satın alınan, ambalajlı, son kullanma tarihi geçerli ve Türk Gıda Kodeksi'ne uygun olan meyve suyu numunesidir. Meyve suyu numunesi ise farklı bir çok organik ve inorganik maddenin bulunduğu ortamda, NiS/rGO kompozit kağıt elektrotun AA'ya seçici olduğunun belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır.

2.6. Kullanılan Cihazlar

Üç elektrotlu bir hücreye bağlı Epsilon (BASi) ve Gamry (600+) potansiyostat sistemleri ile EIS, CV ve amperometri deneyleri yapılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalarda $20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ boyutlarında kesilerek hazırlanan rGO kağıtlar doğrudan çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Buna ilave olarak elektrokimyasal hücrede Ag/AgCl (doymuş KCl) elektrot ve Pt teli sırasıyla referans elektrotu ve karşıt elektrot olarak görev yapmıştır.

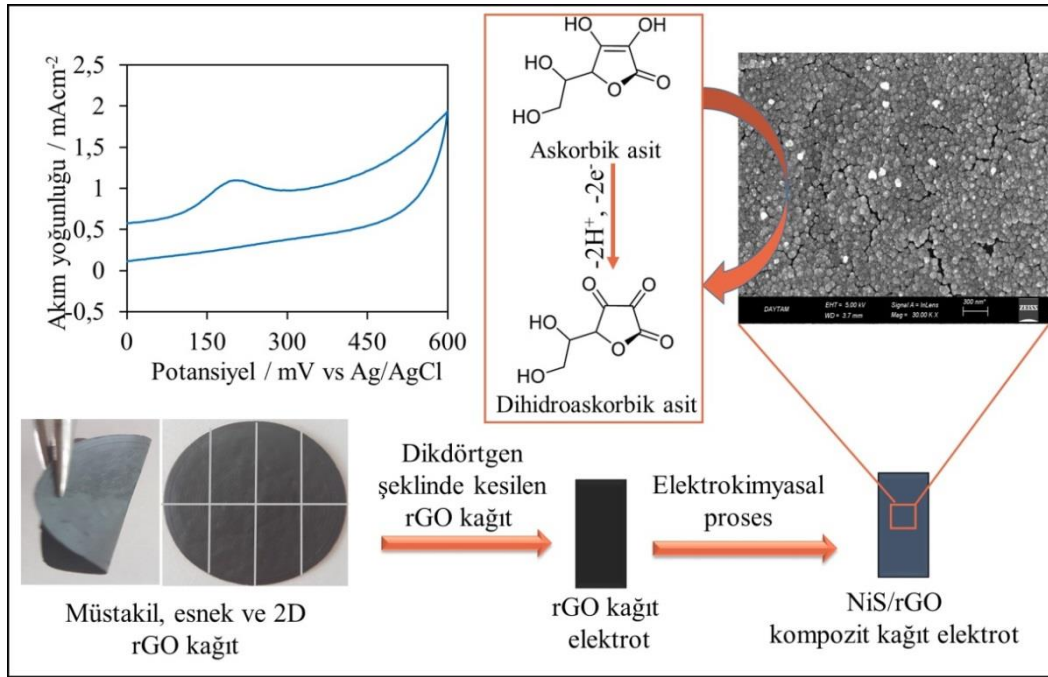
AA'nın tayini de amperometrik yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Amperometrik yöntemde, üç elektrotlu elektrokimyasal hücre içerisinde, sabit karıştırma koşulları altında (1000 rpm karıştırma hızında), analit türün yükseltgenme potansiyeli kör numune çözeltisinde bulunan çalışma elektroduna uygulandı. Bu koşullar altında belli aralıklar ile analit tür ilave edildi. Analit türün artan miktarlarda ilavesiyle akımdaki değişim zamana bağlı olarak belirlendi. "Amperometrik yöntemde" akım-zaman grafiğinden ise "amperogram" elde edilmiştir.

NiS/rGO kompozit kağıdın morfolojisi ZEISS SIGMA 300 marka SEM-EDS cihazı ile incelenmiştir. Analizler sırasında kullanılan cihaz

SEM-EDS ile temel kimyasal analiz yapmak içinde uygun bir cihazdır. XRD spektrumları, monokromatize Cu Ka radyasyonu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) sahip bir Rigaku TTR III X ışını difraktometresi ile elde edilmiştir. XPS ölçümleri, standart Al X ışın kaynağına sahip bir Spect-Flex spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir. Raman spektrumları, oda sıcaklığında WITech alpha 300R marka mikro-Raman spektrometresi ile elde edilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

NiS/rGO kompozit kağıdın hazırlanma prosedürü Şekil 1'de temsili olarak gösterilmiştir. Öncelikle rGO kağıt daha önceki çalışmalarımıza göre vakum filtrasyon yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır (Dağcı ve Alanyalıoğlu, 2016; Dağcı Kıranşan vd., 2016). rGO kağıdın oldukça esnek olduğu Şekil 1'de gösterilmiştir.

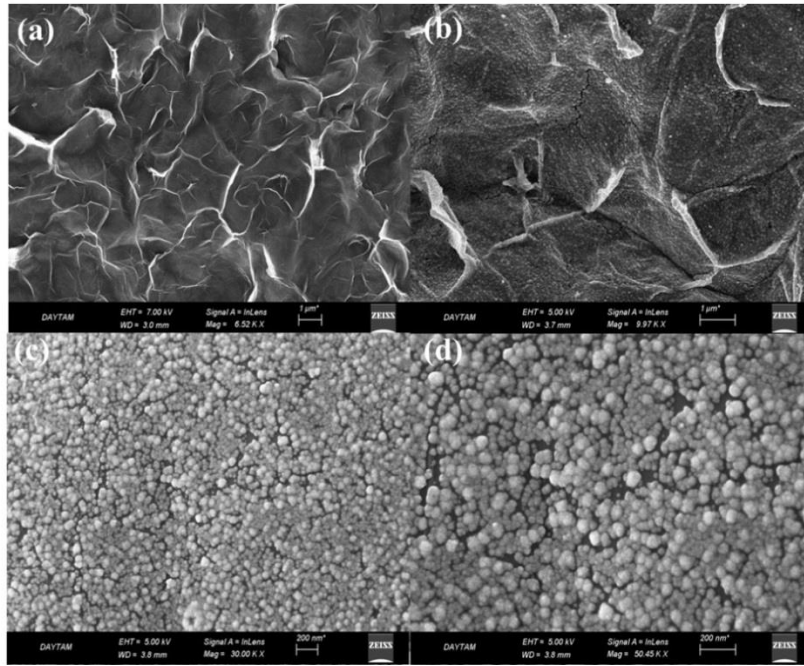


Şekil 1. NiS/rGO kompozit kağıdın şematik üretim prosedürü.

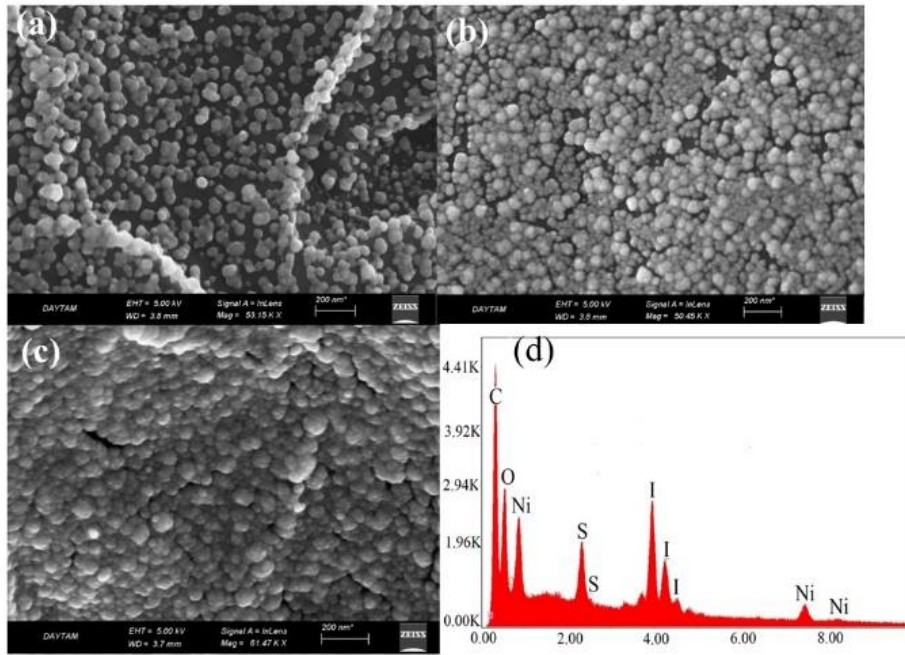
Ardından rGO kağıt çalışma elektrotu olarak kullanılmış ve Nikel klorür ve tiyoüre içeren çözeltide CV tekniği uygulanarak NiS/rGO kompozit kağıt hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan NiS/rGO kompozit kağıt yüzeyinde AA'nın elektrokimyasal performansı araştırılmıştır. Hazırlanan kompozit kağıt elektrotun morfolojik karakterizasyonu için FESEM tekniği kullanılmıştır. Şekil 2'de rGO ve serbest duran ve esnek NiS/rGO kağıtlara ait üst yüzey FESEM görüntüleri gösterilmiştir. rGO kağıda ait FESEM görüntüsü (Şekil 2a) incelendiğinde metalik parlak yüzey ve grafen yapısına ait karakteristik kıvrılmış yapı dikkat çekmektedir. Şekil 2b incelendiğinde ise kağıt elektrot yüzeyinin NiS nanoyapıları ile homojen bir şekilde kaplandığı gözlenmiştir. rGO yüzeyinde yaklaşık 50 nm boyutunda top benzeri NiS nanoyapılarının oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 2c, d). 2 boyutlu rGO kağıt elektrot yüzeyinde oluşan top benzeri NiS yapılarından dolayı, hazırlanan NiS/rGO kompozit kağıdın 3 boyutlu özellik sergileyeceği belirtilmiştir. Böylece NiS/rGO kompozit kağıt

elektrodun sahip olduğu büyük aktif yüzey alanından dolayı katalitik çalışmalarda oldukça etkili olacağı öngörülmüştür.

rGO yüzeyinde hazırlanan NiS nanoyapılarının optimum film kalınlığını belirlemek için farklı döngü sayısında hazırlanan NiS/rGO kompozit kağıtlarına ait FESEM görüntüleri Şekil 3'de sunulmuştur. Elde edilen FESEM görüntüleri incelendiğinde 5 döngü sonrası yüzeyde NiS çekirdeklerinin oluşmaya başladığı gözlenmiştir. 10 döngü sonrası rGO yüzeyinin tamamen yaklaşık 50 nm boyutunda top benzeri NiS nanoyapıları ile homojen bir şekilde kaplandığı gösterilmiştir. Döngü sayısı 15'e çıkarıldığında ise yüzeyinin tamamen ve yığın bir şekilde NiS yapıları ile kaplandığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde yüzeyde en düzenli nanoyapıların 10 döngü sonrası elde edildiği belirlenmiş ve daha sonraki çalışmalarda 10 döngü ile hazırlanan NiS/rGO kompozit kağıtlar kullanılmıştır.



Şekil 2. rGO kağıda (a), NiS/rGO kompozit kağıda (b), düşük (c) ve yüksek (d) çözünürlükte NiS nanotoplarına ait FESEM görüntüleri.



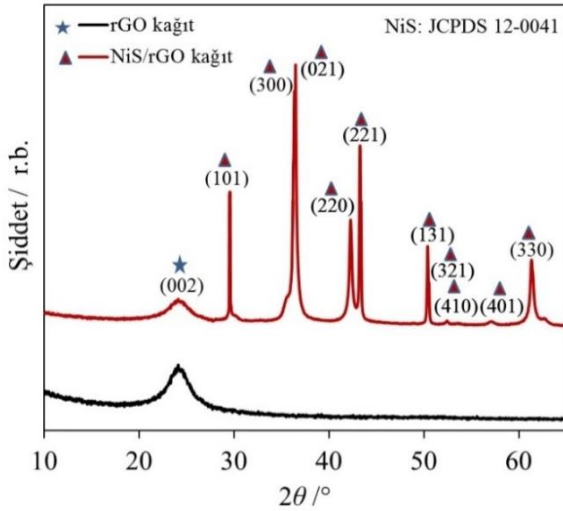
Şekil 3. 2.0 mM NiCl₂ · 6 H₂O ve 0.2 M CH₄N₂S içeren çözeltide, -1200 mV ile 200 mV potansiyelleri arasında, (a) 5, (b) 10 ve (c) 15 döngü ile hazırlanan NiS/rGO kompozit kağıtlara ait yüzey FESEM görüntüleri, (d) NiS/rGO kompozit kağıdına ait EDX spektrumu. Tarama hızı: 5 mVs⁻¹

NiS/rGO esnek kağıda ait EDS spektrumu Şekil 3.d'de gösterilmiştir. EDS spektrumu incelendiğinde 0.27 ve 0.56 keV'da sırasıyla karbon (%61.91) ve oksijen (%20.30) atomlarının K α enerjilerine karşılık gelen piklerin oluştuğu belirlenmiştir. Karbon ve oksijen atomlarına ilave olarak GO kağıt elektrodun kimyasal olarak HI içerisinde indirgenmesinden kaynaklanan I elementinin de varlığı dikkate değerdir. Ayrıca

rGO kağıt üzerinde oluşturulan NiS yapısından kaynaklı Ni (%6.67) ve S (%8.08); 0,8 ve 1.2 keV K α enerjilerine karşılık gelen piklerin oluştuğu belirlenmiştir. Bu piklerin oluşumu rGO kağıt elektrot yüzeyinde NiS nano yapısının oluştuğunu desteklemektedir.

rGO kağıdın ve NiS/rGO kompozit kağıdın kristal yapılarını belirleyebilmek için XRD tekniği

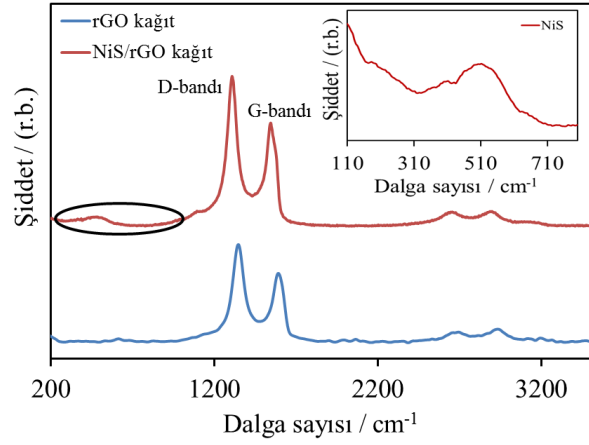
kullanılmıştır (Şekil 4). rGO kağıda ait XRD spektrumu incelendiğinde 25.4° 'de grafen yapılarının karakteristik (002) kristal kırınımına karşılık gelen pikin olduğu belirlenmiştir. NiS/rGO kompozit kağıdına ait XRD spektrumu incelendiğinde rGO'ya ait kırınım pikine ilave olarak yaklaşık 29.8° , 35.5° , 35.7° , 41.4° , 43.2° , 50.2° , 50.8° , 52.4° , 58.3° ve 61.9° 2θ değerlerinde NiS'nin sırasıyla (101), (300), (021), (220), (221), (131), (321), (410), (401) ve (330) kırınımına karşılık gelen piklerin olduğu gösterilmiştir (JCPDS card No: 12-0041) (Ma vd., 2015). Bu durum NiS/rGO kompozit kağıdın başarılı bir şekilde hazırlandığını göstermektedir.



Şekil 4. rGO kağıt ve NiS/rGO kompozit kağıdına ait XRD spektrumları.

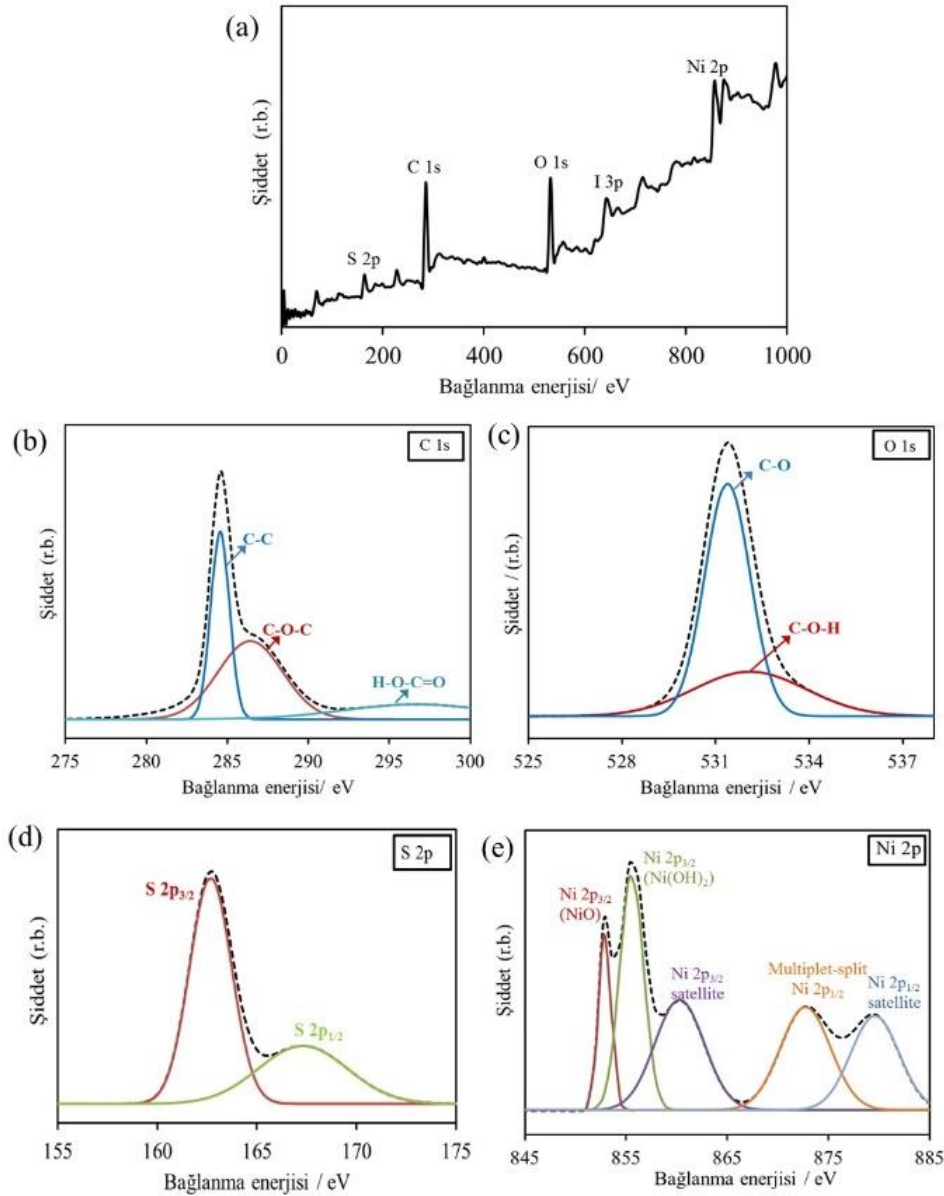
rGO ve NiS/rGO kağıtlara ait Raman spektrumları Şekil 5'de gösterilmiştir. rGO kağıda ait Raman spektrumu incelendiğinde 1610 cm^{-1} dalga sayısında iki boyutlu hegzagonal C=C sp^2 yapısının E_{2g} geometrisine karşılık gelen G bandı gözlenmiştir. Buna ilave olarak yaklaşık 1365 cm^{-1} dalga sayısında grafen tabakalarının kusurlarından kaynaklanan D bandı oluşmuştur. NiS/rGO kompozit kağıdına ait Raman spektrumunda ise D ve G bantlarına ek olarak 110 ile 720 cm^{-1} dalga sayısı aralığında NiS yapısına karşılık gelen piklerin olduğu belirlenmiştir ve iç şekil olarak sunulmuştur (Salavati-Niasari vd., 2010). Böylece rGO kağıt elektrot yüzeyine NiS yapısının başarılı bir şekilde depozit edildiği gösterilmiştir. Grafen esaslı kağıtların yüzey kusurlarını belirlemek için D ve G bantlarının şiddet oranları kullanılmaktadır (Aksu ve Alanyalıoğlu, 2017). rGO ve NiS/rGO kağıtlara ait Raman spektrumlarında I_D/I_G oranları sırasıyla 1.52 ve 1.05 olarak belirlenmiştir. NiS/rGO ait I_D/I_G oranının rGO kağıda göre düşük olması,

grafen kağıdın yüzey kusurlarının kısmen de olsa NiS yapılarının depozisyonu sonucu azaldığına işaret etmektedir. Bu durumda rGO yüzeyinin NiS yapıları ile kaplandığını göstermektedir.



Şekil 5. rGO kağıdına and NiS/rGO kompozit kağıdına ait Raman spektrumları. İç şekil: NiS/rGO kompozit kağıdın 110 ve 720 cm^{-1} dalga sayısı aralığına ait Raman spektrumu.

Hazırlanan NiS/rGO kompozit kağıdına ait kimyasal yapı analizi için XPS yöntemi kullanılmıştır. Şekil 6'da NiS/rGO kompozit kağıdına ait XPS spektrumu sunulmuştur. Elde edilen genel XPS spektrumunda kimyasal yapıda C, O, Ni, S ve I atomlarının varlığı gözlenmiştir (Şekil 6a). Hazırlanan NiS/rGO kompozit kağıt elektrodun %60.03 C, %21.65 O, %6.88 Ni, %8.99 S ve %2.46 I atomlarını içerdiği belirlenmiştir. NiS/rGO kompozit kağıdına ait spektrumdaki maksimum pik pozisyonu 283.7 eV olan C1s piki fit edildiğinde, C-O, C-O-H ve H-O-C=O kimyasal bağ yapılarına, maksimum pik pozisyonu 531.9 eV olan O1s piki fit edildiğinde ise C-O ve C-OH bağlanmalarına sahip piklerin olduğu gösterilmiştir (Şekil 6b,c). Yüzeyde sentezlenen S yapılarına ait XPS spektrumu incelendiğinde; 162.5 ve 67.5 eV değerlerinde sırasıyla S $2p_{3/2}$ ve S $2p_{1/2}$ bağlanma enerjilerine karşılık gelen piklerin olduğu belirlenmiştir. Buna ilave olarak Ni elementine ait XPS spektrumu incelendiğinde ise farklı kimyasal çevrelerden dolayı farklı bağlanma enerjilerine sahip Ni $2p_{3/2}$ ve Ni $2p_{1/2}$ piklerinin olduğu gösterilmiştir (Şekil 6.e). Kimyasal yapıda bulunan I ise rGO kağıt elektrot hazırlanırken kimyasal indirgeme işlemi sırasında kullanılan HI'dan kaynaklanmaktadır. Bu veriler doğrultusunda elde edilen XPS sonuçları, EDS sonuçları ile uyumlu olup tasarlanan kompozit kağıt elektrodun istenilen kompozisyonunda ve başarılı bir şekilde hazırlandığını ortaya koymuştur.



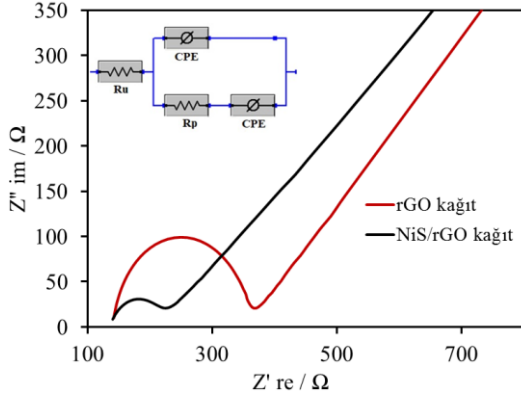
Şekil 6. NiS/rGO kompozit kağıdın: (a) genel, (b) C 1s, (c) O 1s, (d) S 2p ve (e) Ni 2p elementlerine ait XPS spektrumları.

Elektrokimyasal çalışmalarda elektrodun arayüzey özellikleri hakkında bilgi almak için kullanılan en iyi yöntemlerden birisi EIS'dir. Eşit molarlı $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ içeren 0,1 M KCl çözeltisinde, rGO ve NiS/rGO kağıt elektrotlar için elde edilmiş Nyquist grafikleri Şekil 7'de gösterilmiştir. Nyquist grafikleri iç şekilde verilen elektriksel devreye göre fit edilmiştir. Burada faradayik yük transfer direnci (R_p), oluşan yarım dairenin çapına karşılık gelmektedir. Çözelti direnci (R_u) ise grafiğin Real Z' eksenini kesim noktasıdır. sabit faz elemanı (CPE) ise çift tabakanın kapasitansdır. rGO ve NiS/GO kağıtlar için elektron transfer dirençleri sırasıyla 224 ve 80 Ω olarak belirlenmiştir. NiS/rGO kompozit kağıdın elektron transfer direncinin rGO'ya göre oldukça düşük olması, yüzeyde bulunan NiS yapılarının

elektron transferini kolaylaştırmasından kaynaklanmaktadır. NiS nanoyapısında bulunan boş d orbitallerinde elektron kolaylıkla hareket edebildiği için elektron transferi daha kolay gerçekleşebilmektedir (Topçu ve Dağcı Kıranşan, 2018).

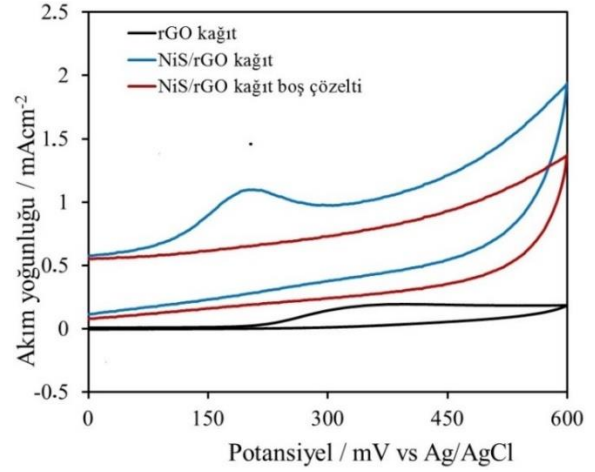
Hazırlanan kağıt elektrotlar üzerinde AA'nın elektrokimyasal davranışı CV tekniği kullanılarak incelenmiştir. 1.0 mM AA içeren 0,1 M pH 7.0 fosfat tampon çözeltisinde 0 ile 600 mV potansiyel aralığında elde edilmiş voltamogramlar Şekilde 8'de gösterilmiştir. Literatürde konu ile ilgili yapılan çalışmalarda voltamogramlar incelendiğinde rGO elektrot yüzeyinde yaklaşık 350 mV potansiyel değerinde oluşan oksidasyon pikinin AA'nın dönüşsüz oksidasyonuna

karşılık geldiği belirtilmiştir (Chen vd., 2019). Bu çalışmada ise AA'nın elektrokimyasal cevabının NiS/rGO kompozit kağıt elektrot üzerinde 1.01 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda ve 220 mV potansiyel değerinde oluştuğu belirlenmiştir.



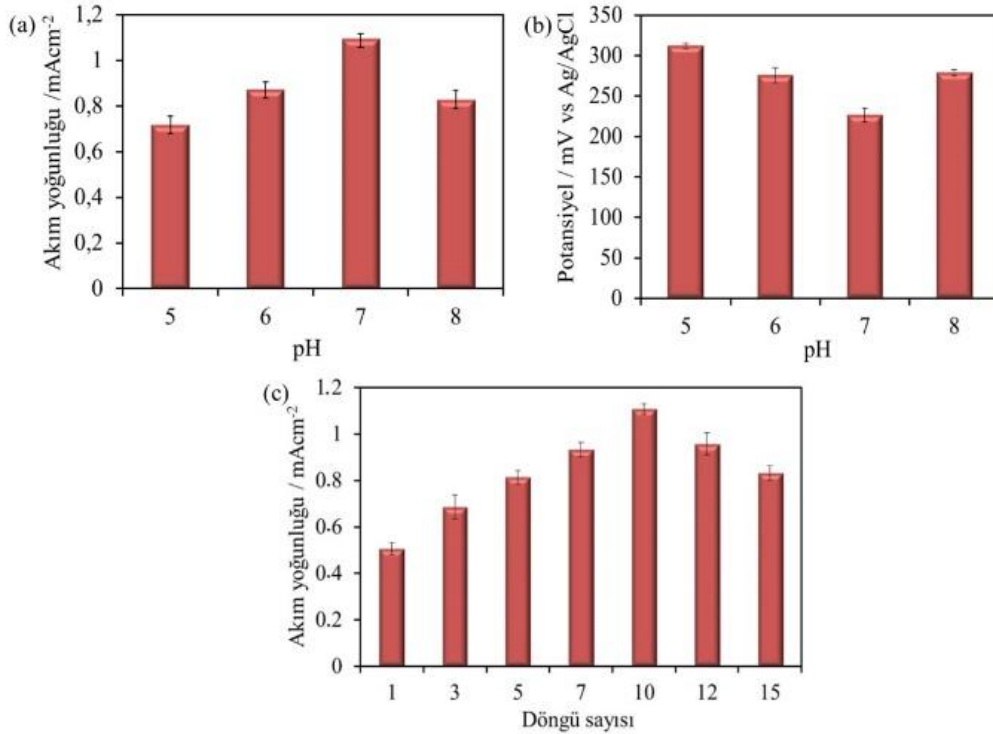
Şekil 7. 0.1 M KCl , $1.0 \text{ mM K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ve $1.0 \text{ mM K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ içeren çözeltide rGO kağıt ve NiS/rGO kompozit kağıt elektroda ait Nyquist eğrileri. İç şekil: Kullanılan eşdeğer devre modeli. Frekans değişim: $0.1-10^5 \text{ Hz}$.

rGO elektrot ile karşılaştırıldığında NiS/rGO kompozit kağıt elektrotun yaklaşık 130 mV daha düşük potansiyel değerinde ve yaklaşık 10 kat daha yüksek akım yoğunluğunda elektrokimyasal cevap oluşturduğu belirlenmiştir.



Şekil 8. rGO kağıt (siyah) ve NiS/rGO kompozit kağıt elektrotların 1.0 mM AA içeren (mavi) ve içermeyen (kırmızı) 0.1 M fosfat tampon çözeltisinde ($\text{pH } 7.0$) elde edilmiş CV grafikleri. Tarama hızı: 50 mVs^{-1} .

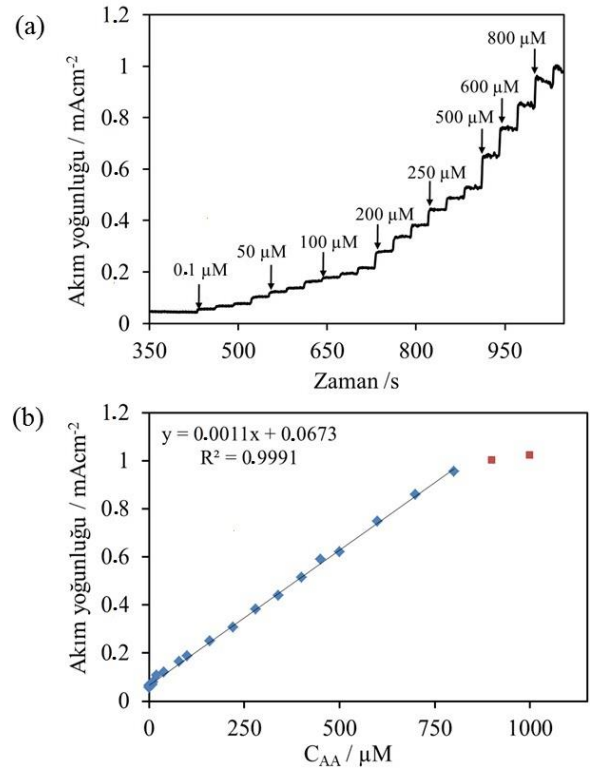
Bunun yanı sıra NiS/rGO kompozit elektrot AA içermeyen elektrokimyasal çözeltide de herhangi bir akım cevabı oluşturmamıştır. NiS/rGO kompozit elektrot yüzeyinde bulunan nanotop benzeri yapılarının, hem büyük elektroaktif yüzey alanı sağladıkları hem de 3 boyutlu yapılarından dolayı AA'nın elektrokimyasal reaksiyonunu için oldukça iyi katalitik performans sergilediği tespit edilmiştir.



Şekil 9. 1.0 mM AA 'in NiS/rGO kompozit kağıt elektrot kullanılarak belirlenen pik akım yoğunluğu (a), ve anodik pik potansiyeli (b) üzerine analit çözeltisinin pH değerinin etkisi. 1.0 mM AA 'nın pik akım yoğunluğu üzerine farklı döngü sayısı ile hazırlanan NiS/rGO kompozit kağıt elektrotlar kullanılarak elde edilmiş akım yoğunluğu- zaman grafiği (c).

Elektrokatalitik çalışmalarda, katalitik performansı etkileyen önemli faktörlerden biri de analit çözeltisinin pH değeridir. Bu kapsamda öncelikle NiS/rGO kompozit kağıt elektrot üzerinde AA'nın hangi pH değerinde en iyi katalitik performansı sergilediği belirlenmiştir. 0.1 M fosfat tampon çözeltisi içerisinde farklı pH değerlerinde (pH 5.0, 6.0, 7.0, ve 8.0) elde edilmiş akım yoğunlukları ve potansiyel değerleri Şekil 9.a ve b'de gösterilmiştir. Elde edilen grafikler incelendiğinde, NiS/rGO kompozit kağıt elektrot üzerinde AA için en iyi katalitik performansı, en yüksek oksidasyon akım yoğunluğu (1.01 mAcm^{-2}) ve en düşük potansiyel değeri (220 mV) ile pH 7.0'de sergilediği görülmüştür. Daha sonra gerçekleştirilen bütün elektrokimyasal çalışmalar pH 7.0 tampon ortamında gerçekleştirilmiştir. AA'nın elektrokatalitik performansına etki eden diğer bir parametre ise rGO yüzeyine elektrokimyasal olarak kaplanan NiS yapısının film kalınlığıdır. rGO kağıt elektrot yüzeyinde farklı depozisyon süreleriyle hazırlanan NiS/rGO kompozit kağıt elektrotlar kullanılarak AA'nın elektrokatalitik performansı incelenmiş ve sonuçlar Şekil 9.c'de sunulmuştur. Elde edilen grafik incelendiğinde en iyi katalitik performansın 10 döngü sayısı ile hazırlanan NiS/rGO kompozit kağıt elektrot üzerinde gerçekleştiği anlaşılmıştır. 10 döngü sayısına kadar kağıt elektrodun yüzey alanının ve yüzeyde bulunan elektroaktif grupların artmasına bağlı olarak elektrokimyasal aktivite artmıştır. 10 döngüden sonra ise elektrokimyasal aktivite azalmaya başlamıştır. NiS/rGO kompozit kağıt elektrot yüzeyinde elektron transfer hızına etki eden parametreler hem yüzeyde bulunan NiS nanoyapıları hem de rGO kağıt elektrot yüzeyidir. Çünkü rGO kağıt elektrot yüzeyi de aktif bir yüzeydir. Fakat NiS yapıları yüzeye kaplandıkça hem kendileri elektroaktif oldukları için elektron transferinin hızlanmasına yardımcı olurlar hem de rGO elektrot yüzeyinde birikerek yüzey alanını artırdıkları için elektrokimyasal aktiviteyi artırmaktadırlar. Fakat yüzeyde fazla yığın haline geldiklerinde, rGO yüzeyi ile elektron transferini engelledikleri ve yüzeyde metal yoğunluğunun artmasına bağlı olarak elektron transferinin azalmaya başladığı şeklinde yorumlanmaktadır. Bu sebeplerden dolayı optimum kaplama miktarı 10 döngü olarak belirlenmiştir.

Amperometrik çalışmalar 10 döngü ile hazırlanan NiS/rGO kompozit kağıt elektrot üzerinde pH değeri 7.0 olan 0.1 M fosfat tampon çözeltisinde 220 mV sabit potansiyelde 1000 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. AA'nın art arda ilavesi sonucu elde edilen akım-zaman grafiği Şekil 10a'da gösterilmiştir.



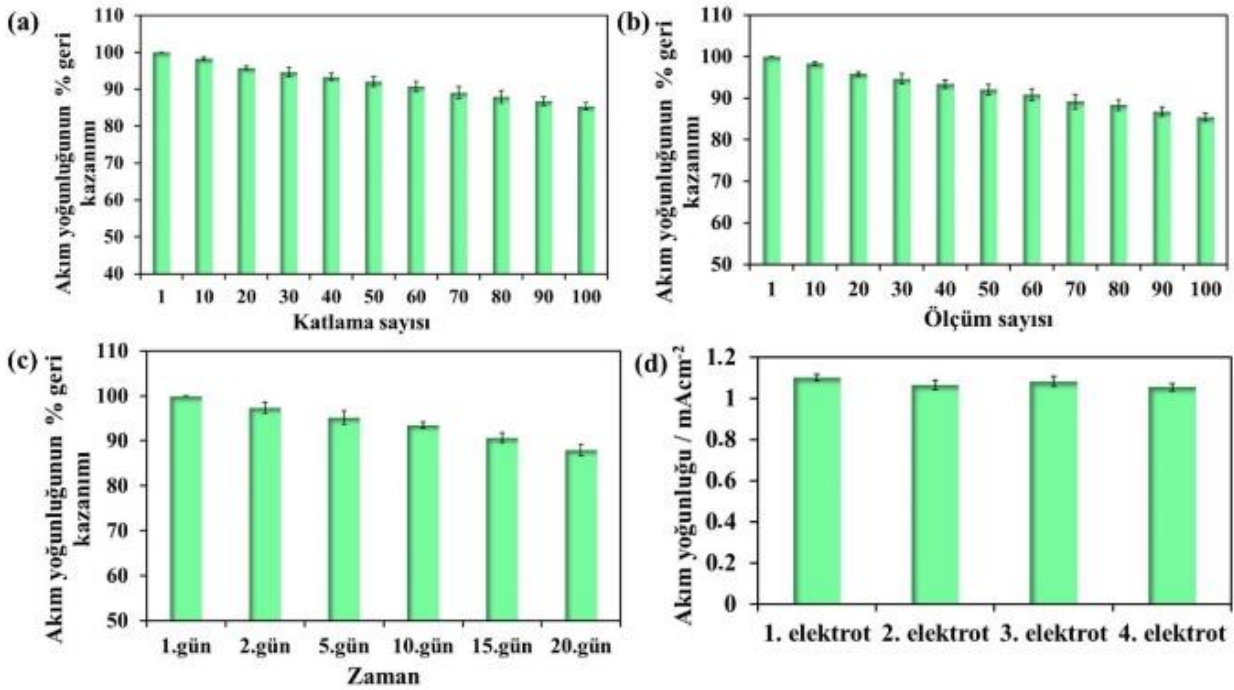
Şekil 10. (a) NiS/rGO kompozit kağıt elektrot kullanılarak 10 mL 0.1 M fosfat tampon çözeltisine (pH 7.0) ardışık AA ilaveleri ile elde edilen AA'nın elektrokatalitik oksidasyonuna karşılık gelen akım yoğunluğu-zaman grafiği (b) Akım-zaman grafiğinden türetilen kalibrasyon eğrisi. Uygulanan potansiyel: 220 mV, karıştırma hızı: 1000 rpm

AA ilavesinden sonra akım yoğunluğunun hızlı bir şekilde arttığı ve ardından sabit kaldığı gözlenmiştir. Bunun sonucu olarak da NiS/rGO kompozit kağıt elektrodun AA'nın elektrokatalitik oksidasyonuna oldukça hızlı cevap verdiği belirlenmiştir. Şekil 10a'dan elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 10b'de gösterilmiştir. Kalibrasyon grafiği incelendiğinde NiS/rGO kompozit kağıt elektrodun AA'nın elektrokatalitik oksidasyonuna 1.0-800 μM aralığında lineer cevap verdiği belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi için eşitlik $j(\text{mAcm}^{-2}) = 0.0011C_{AA}(\mu\text{M}) + 0.0673$ ve korelasyon katsayısı 0.9991 olarak hesaplanmıştır. Metodun duyarlılığı $0.0011 \text{ mA}\mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-2}$, tayin limiti (S/N=3 için) ise $7 \times 10^{-7} \text{ M}$ olarak hesaplanmıştır.

Hazırlanan NiS/rGO kompozit kağıt elektrodun esnekliğini test etmek için, eğilen-bükülen elektrot üzerinde AA'nın elektrokatalitik performansı değerlendirilmiş ve sonuçlar Şekil 11a'da sunulmuştur. 180 derece, 50 ve 100 kez eğilme-bükülme sonrası başlangıç akım cevabının sırasıyla sadece %8 ve %15 azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar, hazırlanan esnek ve

serbest duran kağıt elektrodun özellikle in-vivo uygulamalar için uygun olduğunu göstermiştir. AA'nın elektrokatalitik olarak belirlenmesinde, NiS/rGO kompozit kağıt elektrodun mekanik ve fiziksel kararlılığı test edilmiştir. AA'nın elektrokatalitik belirlenmesinde NiS/rGO kompozit kağıt elektrot aynı gün içerisinde 10, 30 ve 100 kere kullanıldığında başlangıç akım cevabını sırasıyla %98, %95 ve %85 koruduğu belirlenmiştir (Şekil 11b). Bu durum hazırlanan NiS/rGO kompozit kağıt elektrodun AA'nın elektrokatalitik belirlenmesinde oldukça yüksek tekrar kullanım kararlılığına sahip olduğunu göstermiştir. AA'nın elektrokatalitik belirlenmesi için hazırlanan NiS/rGO kompozit kağıt

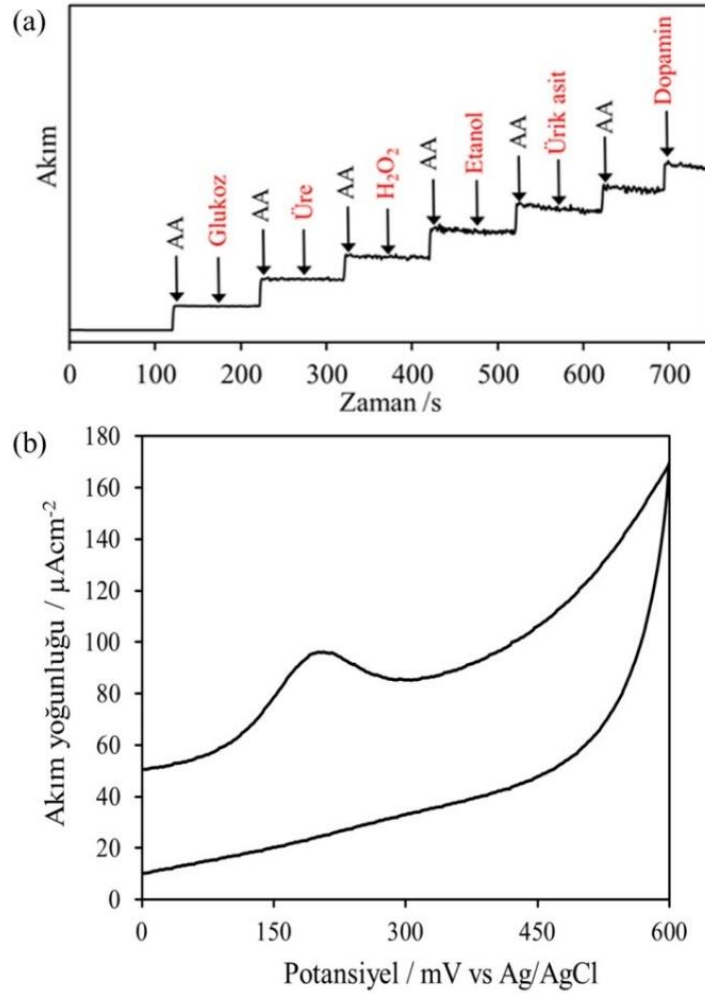
elektrodun atmosfer koşullarında depolanma kapasitesi test edilmiş ve 5. ve 20. gün sonunda başlangıç akım değerlerini sırasıyla %95 ve %88 koruduğu Şekil 11c'de gösterilmiştir. Bu durum sensörün atmosfer koşullarında uzun süre kararlı kalabildiğini göstermiştir. Hazırlanan NiS/rGO kompozit kağıt elektrodun yeniden üretilebilirliğini test etmek için aynı koşullarda farklı kompozit kağıtlar hazırlanmış ve AA'nın elektrokatalitik belirlenmesinde kullanılmıştır (Şekil 11d). Sonuçlar değerlendirildiğinde yüzde relatif standart sapmanın (%RSD) 0.2 olduğu belirlenmiştir. Böylece NiS/rGO kompozit kağıt elektrodun basit bir metot kullanılarak tekrar tekrar üretilebileceği belirlenmiştir.



Şekil 11. AA'nın amperometrik belirlenmesinde NiS/rGO kompozit kağıt elektrotun (a) esneklik; (b) tekrar kullanılabilirlik; (c) zamana bağlı kararlılığı ve (d) yeniden üretilebilirlik test sonuçlarını gösteren grafikler.

NiS/rGO kompozit kağıt elektrodun, AA'nın amperometrik belirlenmesinde ne ölçüde seçici olduğunun belirlenmesi için, girişim yapan farklı türlerin varlığında amperometrik çalışma gerçekleştirilmiştir. AA'nın ve girişim yapan diğer türlerin art arda ilavesiyle (0.1 M pH 7.0 fosfat tampon çözeltisine) elde edilen amperometrik akım-zaman grafiği Şekil 12a'da gösterilmiştir. Amperamogram incelendiğinde, her bir AA enjeksiyonundan sonra akım cevabının oluştuğu, fakat AA'dan 10 kat daha düşük olan diğer türler ilave edildiğinde ise herhangi bir akım cevabının oluşmadığı gözlenmiştir. Fakat dopamin ilavesinden sonra akım artışının olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak dopamin ile AA'nın elektrooksidasyon potansiyellerinin

oldukça yakın olması gösterilmiştir (Liu vd., 2018). Böylece NiS/rGO kompozit kağıt elektrot kullanılarak AA'nın tayinine dopaminin girişim yaptığı ortaya konmuştur. Diğer bir seçicilik çalışmasında ise meyve suyu numunesi yaklaşık 1/10 oranında 0.1 M pH 7.0 fosfat tampon çözeltisinde seyreltilmiş ve bu şekilde hazırlanmış çözeltide, NiS/rGO kompozit kağıt elektrot üzerinde AA için elde edilmiş CV grafiği Şekil 12b'de sunulmuştur. CV grafiği incelendiğinde AA'ya ait yükseltgenme pikinin meyve suyu numunesinde bile iyi bir şekilde belirlendiği ve ilave herhangi bir pikin oluşmadığı gösterilmiştir. Böylece hazırlanmış olduğumuz kompozit kağıt elektrodun AA tayini için oldukça seçici olduğu belirlenmiştir.



Şekil 12. (a) NiS/rGO kompozit kağıt elektrotuna 0.1 M fosfat tampon çözeltisine (pH 7.0) 50 s düzenli aralıklar ile ardı ardına aynı derişime sahip AA, glikoz, üre, H₂O₂, etanol, ürik asit ve dopamin ilavesi ile elde edilen amperometrik akım-zaman eğrisi (Uygulanan potansiyel: 220 mV). (b) 0.1 M pH 7.0 fosfat tampon çözeltisinde 1/10 oranında seyreltilerek hazırlanmış meyve suyu numunesine ait NiS/rGO kompozit kağıt elektrot üzerinde elde edilmiş CV grafiğı. Tarama hızı: 50 mV s⁻¹

Bu sonuçlar doğrultusunda NiS/rGO kompozit kağıt elektrodun AA'nın elektrokatalitik belirlenmesinde kısmen iyi bir anti-girişim performansına ve seçiciliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

Hazırlanan NiS/rGO kompozit kağıt elektrotun gerçek numunelerde AA'nın olarak belirlenmesi için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Gerçek numune analizler için gereç ve yöntem kısmında belirtilen özelliklere sahip izotonik serum numunesi seçilmiş ve standart ilave yöntemi kullanılarak analizler yapılmıştır. Analizler optimum koşullar altında gerçekleştirilmiştir. İzotonik serumu numunelerinde AA olmadığı için başlangıçta belirlenememiştir ardından farklı miktarlarda AA ilave edilmiş ve NiS/rGO kompozit kağıt elektrot kullanılarak analizler yapılmıştır. Benzer şekilde AA ilave edilmeden meyve suyu (özellikleri gereç ve yöntem

kısımında belirtilmiş) numunelerinde de AA tayini yapılmıştır. Ardından meyve suyu numunelerine bilinen miktarda AA ilave edilmiş ve yeniden analiz yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 1'de özetlenmiştir. Analizler sonucunda geri kazanımın %98.5'den %102.4'e değiştiği ve her bir numune için %RSD'nin %3.02'den daha az olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde hazırlanmış olduğumuz NiS/rGO kompozit kağıt elektrodun AA'in gerçek numunelerde tayinin için oldukça uygun ve etkili olduğu belirlenmiştir.

NiS/rGO kompozit kağıt elektrotun hazırlanması ve AA'nın amperometrik tayininde kullanımı ile ilgili herhangi bir çalışma literatürde mevcut değildir. AA'nın amperometrik tayini için NiS/rGO kompozit kağıt elektrotunun sensör performansları literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılmıştır (Tablo 2).

Tablo 1. NiS/rGO kompozit kağıt elektrot kullanılarak izotonik serum ve meyve suyu numunelerinde AA'nın belirlenmesi.

		Başlangıçta tayin edilen (μM) ^a	İlave edilen (μM)	Sonradan tayin edilen ^a (μM)	Geri kazanım (%)	%RSD
Serum örnekleri	1	-	40	38.5	98.5	1.82
	2	-	80	80.8	100.8	2.25
	3	-	160	160.2	100.2	2.17
Meyve suyu	1	10	30	42.1	102.1	3.02
	2	12	60	73.4	102.4	2.45

^a Beş çalışmanın ortalaması.

NiS/rGO kompozit kağıdın, AA'nın belirlenmesinde önceki çalışmalarla kıyaslandığında nispeten geniş doğrusal aralık ve düşük tayin limiti sergilediği belirlenmiştir. Literatür verileri incelendiğinde AA tayini için daha geniş doğrusal çalışma aralıklarının ve daha düşük tayin limitlerinin elde edildiği çalışmaların olduğu bilinmektedir. Fakat Tablo 2'de sunulan referanslarda kullanılan elektrotlar genellikle camı karbon elektrot (Glassy Carbon Electrode,

GCE) gibi katı destek materyali üzerinde hazırlanan modifiye elektrotlardır. Bu çalışmanın en önemli farkı esnek, herhangi bir desteğe ihtiyaç durmadan durabilen ve dayanıklı bir malzeme olan NiS/rGO kompozit kağıt elektrot kullanarak AA'nın tayin edilmesidir. Buna ilave olarak hazırlanmış olan NiS/rGO kompozit kağıt elektrodun AA tayinin için oldukça yüksek depolama, tekrar kullanım ve tekrar üretilebilirlik kararlılıklarına sahip olduğu da belirlenmiştir.

Tablo 2. NiS/rGO kompozit kağıt elektrotun AA'nın amperometrik tayini için diğer modifiye elektrotlarla karşılaştırılması.

Elektrot materyalleri	Doğrusal aralık (μM)	Tayin limiti (μM)	Kaynaklar
MWCNT-PEDOT/GCE	100-200	100	Lin vd., 2010
Ni/C/GCE	20-2400	5.0	He vd., 2016
Ni-PANI/GCE	10-300	7.1	Anu-Prathap vd., 2013
Au/rGO/GCE	240-1500	51	Wang vd., 2014
GR/SnO ₂ /GCE	100-1000	100	Xie vd., 2015
APMCNPE	0.2 – 1200	0.08	Gheibi vd., 2015
NiO/NPs/CPE	0.5-1000	0.2	Karimi-Maleh vd., 2014
NiO/GR/GCE	0.05-1100	0.0167	Liu vd., 2014
MWCNT/GCE	10-500	0.0035	Gupta vd., 2014
MoS ₂ PANI/rGO/GCE	50-8000	22	Li vd., 2019
rGO-ZnO/GCE	50-2350	3.7	Zhang vd., 2016
GO-PANI/GCE	150-105	50	Bao vd., 2011
NiS/rGO kağıt	1.0-800	0.7	Bu çalışma

GCE: Camı karbon elektrot, MWCNT:Çok duvarlı karbon nanotüp, PEDOT: poly(3,4 etilendioksitiyofen), PANI: Polyanilin, NPs: Nanopartikül, GR: Grafen, APMCNPE: p-aminofenol modifiye karbon nanotüp baskı elektrot, NiO: Nikel oksit, SnO₂: Kalay IV oksit, GO: Grafen oksit, C: Karbon, Ni: Nikel, Au: Altın

4. Sonuç

Basit bir elektrokimyasal yöntem kullanılarak NiS/rGO kompozit kağıt elektrot hazırlanmış ve yapısal, morfolojik ve elektriksel özellikleri farklı teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. NiS/rGO kompozit kağıt elektrodun esnek, serbest durabilen ve kararlı olmasının yanı sıra yüzeyinde bulunan top benzeri NiS nanoyapılarından dolayı oldukça yüksek elektroaktif yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. AA'nın amperometrik belirlenmesinde kullanılan NiS/rGO kompozit kağıt elektrodun katalitik performansının oldukça yüksek olduğu ortaya konmuştur. NiS/rGO kompozit kağıdın validasyon parametreleri incelendiğinde oldukça yüksek depolama, tekrar kullanım ve tekrar üretilebilirlik performanslarına sahip olduğu tespit edilmiştir. Buna ilave olarak, NiS/rGO kompozit kağıt atmosferik koşullarda kimyasal ve fiziksel olarak kararlıdır ve mekanik olarak esnektir. Bu özelliklere sahip olan çalışma konusu sensörün AA'nın kantitatif tayini için farklı uygulamalarda kolayca kullanılabilir olduğu ortaya konmuştur. Gerçekleştirilmiş olan gerçek numune çalışmalarında yüksek duyarlılıkta AA analizine imkan sağlandığı kanıtlanmıştır.

Kaynaklar

- Aksu, Z. ve Alanyalıoğlu, M., 2017. Fabrication of free-standing reduced graphene oxide composite papers doped with different dyes and comparison of their electrochemical performance for electrocatalytic oxidation of nitrite. *Electrochimica Acta*, 258,1376-1386.
- Anu Prathap, M.U. ve Srivastava, R., 2013. Tailoring properties of polyaniline for simultaneous determination of a quaternary mixture of ascorbic acid, dopamine, uric acid, and tryptophan. *Sensors and Actuators B*, 177, 239-250.
- Arumugam, N. ve Kim J.S., 2018. Quantum dots attached to graphene oxide for sensitive detection of ascorbic acid in aqueous solutions. *Materials Science and Engineering C*, 92, 720-725.
- Bao, Y., Song, J., Mao, Y., Han, D., Yang, F., Niu, L. ve Ivaska, A., 2011. Graphene Oxide-Templated Polyaniline Microsheets toward Simultaneous Electrochemical Determination of AA/DA/UA. *Electroanalysis*, 23, 4, 878-884.
- Chen, H., Liu Y., Li, H., Zhang, Y. ve Yao, S., 2019. Non-oxidation reduction strategy for highly selective detection of ascorbic acid with dual-ratio fluorescence and colorimetric signals. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 281, 983-988.
- Chen, J., Ge, J., Zhang, L., Li, Z., Li, J., Sun, Y. ve Qu, L., 2016. Reduced graphene oxide nanosheets functionalized with poly(styrene sulfonate) as a peroxidase mimetic in a colorimetric assay for ascorbic acid. *Microchimica Acta*, 183,1847-1853.
- Dağcı, K. ve Alanyalıoğlu, M., 2016. Preparation of Free-Standing and Flexible Graphene/Ag Nanoparticles/Poly(pyronin Y) Hybrid Paper Electrode for Amperometric Determination of Nitrite. *ACS Applied Materials Interfaces*, 8, 2713-2722.
- Dagci Kiranşan, K., Topcu, E. ve Alanyalıoğlu, M., 2016. Surface-Confined Electropolymerization of Pyronin Y in the Graphene Composite Paper Structure for Amperometric Determination of Dopamine. *Journal of Applied Polymer Science*, 45139,1-10.
- Dağcı Kiranşan, K. ve Topçu, E., 2018. Free-standing and Flexible MoS₂/rGO Paper Electrode for Amperometric Detection of Folic Acid, *Electroanalysis*. 30, 810-818.
- Dağcı Kiranşan, K., Aksoy, M. ve Topçu, E., 2018. Flexible and freestanding catalase-Fe₃O₄/reduced graphene oxide paper: Enzymatic hydrogen peroxide sensor applications, *Materials Research Bulletin*. 106, 57-65.
- Gheibi, S., Karimi-Maleh, H., Khalilzadeh, M.A. ve Bagheri, H., 2015. A new voltammetric sensor for electrocatalytic determination of vitamin C in fruit juices and fresh vegetable juice using modified multi-wall carbon nanotubes paste electrode. *Journal of Food Science Technology*, 52(1), 276-284.
- Gupta, V.K., Jain, A.K. ve Shoor, S.K., 2013. Multiwall carbon nanotube modified glassy carbon electrode as voltammetric sensor for the simultaneous determination of ascorbic acid and caffeine. *Electrochimica Acta*, 93, 248-253.
- Harraz, F.A., Faisal, M., Al-Salami, A.E., El-Toni, A.M., Almadiy, A.A., Al-Sayari, S.A. ve Al-Assiri, M.S., 2019. Silver nanoparticles decorated stain-etched mesoporous silicon for sensitive, selective detection of ascorbic acid. *Materials Letters*, 234, 96-100.
- He, W., Ding, Y., Zhang, W., Ji, L., Zhang, X. ve Yang, F., 2016. A highly sensitive sensor for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on ultra-small Ni nanoparticles. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 775, 205-211.
- Hummers, W.S ve Offeman, R.E., 1958. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80, 1339-1339.

- Huo, J., Wu, J., Zheng, M., Tu, Y. ve Lan, Z., 2015. Effect of ammonia on electrodeposition of cobalt sulfide and nickel sulfide counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 180,574-580.
- Kaplan, İ.H., Dağcı, K. ve Alanyalıoğlu, M., 2010. Nucleation and Growth Mechanism of Electropolymerization of Methylene Blue: The Effect of Preparation Potential on Poly(methylene blue) Structure. *Electroanalysis*, 22, 2694-2701.
- Karimi-Maleh, H., Moazampour, M., Yoosefian, M., Sanati, A.L. Tahernejad-Javazmi, F. ve Mahani, M., 2014. An Electrochemical Nanosensor for Simultaneous Voltammetric Determination of Ascorbic Acid and Sudan I in Food Samples. *Food Analytical Methods*, 7, 2169-2176.
- Kim, W.S., Dahlgren, R.L., Moroz, L.L ve Sweedler, J.V., 2002. Ascorbic acid assays of individual neurons and neuronal tissues using capillary electrophoresis with laserinduced fluorescence detection. *Analytical Chemistry*, 74, 5614-5620.
- Koblová, P., Sklenářová, H., Brabcová, I. ve Solich, P., 2012. Development and validation of a rapid HPLC method for the determination of ascorbic acid, phenylephrine, paracetamol and caffeine using a monolithic column. *Analytical Methods*, 4, 1588-1591.
- Kumar, M.A., Lakshminarayanan, V. ve Ramamurthy, S.S., 2019. Platinum nanoparticles decorated graphene-modified glassy carbon electrode toward the electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine, and paracetamol. *Comptes Rendus Chimie*, 22, 58-72.
- Li, Y., Zhang, H.X., Liu, F.T., Dong, X.F., Li, X. ve Wang, C.W., 2019. New design of oriented NiS nanoflower arrays as platinum-free electrode for high-efficient dye-sensitized solar cells. *Superlattices and Microstructures*, 125, 66-71.
- Lin, K.C., Tsai, T.H. ve Chen, S.M., 2010. Performing enzyme-free H₂O₂ biosensor and simultaneous determination for AA, DA, and UA by MWCNT-PEDOT film. *Biosensors and Bioelectronics*, 26, 608-614.
- Liu, B., Luo, L., Ding, Y., Si, X., Wei, Y., Ouyang, X. ve Xu, D., 2014. Differential pulse voltammetric determination of ascorbic acid in the presence of folic acid at electro-deposited NiO/graphene composite film modified electrode. *Electrochimica Acta*, 142, 336-342.
- Liu, H., Li, N., Zhang, H., Zhang, F. ve Su, X., 2018. A simple and convenient fluorescent strategy for the highly sensitive detection of dopamine and ascorbic acid based on graphene quantum dots. *Talanta*, 189, 190-195.
- Luo, P., Zhang, H., Liu, L., Zhang, Y., Deng, J., Xu, C., Hu, N. ve Wang, Y., 2017. Targeted Synthesis of Unique Nickel Sulfide (NiS, NiS₂) Microarchitectures and the Applications for the Enhanced Water Splitting System, *ACS Applied Materials Interfaces*. 9, 2500-2508.
- Ma, Z., Yuan, X., Zhang, Z., Mei, D., Li, L., Ma, Z.F., Zhang, L., Yang, J. ve Zhang, J., 2015. Novel Flower-like Nickel Sulfide as an Efficient Electrocatalyst for Nonaqueous Lithium-Air Batteries. *Scientific Reports*, 5, 18199.
- May, B.M.M., Parani, S. ve Oluwafemi, O.S., 2019. Detection of ascorbic acid using green synthesized AgInS₂ quantum dots. *Materials Letters*, 236, 432-435.
- Peng, J., Ling, J., Zhang, X.Q., Zhang, L.Y., Cao, Q.E. ve Ding, Z.T., 2015. A rapid, sensitive and selective colorimetric method for detection of ascorbic acid. *Sensors and Actuators B.Chemical*, 221,708-716.
- Rather, M.A., Bhat, S.A., Pandit S.A., Rather, G.M., Khan, K.Z. ve Bhat M.A., 2017. Imidazolium Based Surface Active Ionic Liquids as Novel Micellar Media for Simultaneous and Sensitive Electrochemical Detection of Dopamine and Ascorbic Acid. *Electroanalysis*, 29, 1772-1782.
- Salavati-Niasari, M., Davar, F. ve Emadi, H., 2010. Hierarchical Nanostructured Nickel Sulfide Architectures Through Simple Hydrothermal Method in the Presence of Thioglycolic Acid. *Chalcogenide Letters*, 7, 12, 647-655.
- Sun, C.L., Chang, C.T., Lee, H.H., Zhou, J., Wang, J., Sham, T.K. ve Pong, W.F., 2011. Microwave-assisted synthesis of a core-shell MWCNT/GONR heterostructure for the electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine, and uric acid. *ACS Nano* 5, 7788-7795.
- Thearle R.A., Latiff, N.M., Sofer, Z., Mazanek, V. ve Pumera M., 2017. Boron and Nitrogen Doped Graphene via Microwave Exfoliation for Simultaneous Electrochemical Detection of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid. *Electroanalysis*, 29, 45-50.
- Topçu, E. ve Dağcı Kıranşan, K., 2018. Flexible and Free-standing PtNLS-MoS₂/Reduced Graphene Oxide Composite Paper: A High-Performance Rolled Paper Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *ChemistrySelect*, 3, 5941-5949.
- Topçu, E., Dağcı, K. ve Alanyalıoğlu, M., 2016. Free-standing Graphene/Poly(methylene blue)/AgNPs Composite Paper for Electrochemical Sensing of NADH. *Electroanalysis*, 28, 1-13.

- Tran, V.C., Sahoo, S. ve Shim, J.J., 2018. Room-temperature synthesis of NiS hollow spheres on nickel foam for high-performance supercapacitor electrodes. *Materials Letters*, 210, 105-108.
- Wang, C., Du, J., Wang, H., Zou, C., Jiang, F., Yang, P. ve Du, Y., 2014. A facile electrochemical sensor based on reduced graphene oxide and Au nanoplates modified glassy carbon electrode for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Sensors and Actuators B*, 204, 302-309.
- Wang, Z., Teng, X. ve Lu, C., 2012. Carbonate interlayered hydroxalclites-enhanced peroxyntrous acid chemiluminescence for high selectivity sensing of ascorbic acid. *Analyst*, 137,1876-1881.
- Xie, H., Fu, Y., Zhang, Q., Yan,K., Yang, R., Mao, K., Chu,P. K., Liu, L. ve Wu, X., 2019.Selective and high-sensitive label-free detection of ascorbic acid by carbon nitride quantum dots with intense fluorescence from lone pair states. *Talanta*, 196, 530-536.
- Xie, Y.L., Yuan, J., Ye, H.L., Song, P. ve Hu, S.Q., 2015. Facile ultrasonic synthesis of graphene/SnO₂ nanocomposite and its application to the simultaneous electrochemical determination of dopamine, ascorbic acid, and uric acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 749, 26-30.
- Zhang, X., Zhang, Y.C. ve Ma, L.X., 2016. One-pot facile fabrication of graphene-zinc oxide composite and its enhanced sensitivity for simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 227, 488-496.

Mikron Altı Boyutlu Alümina Katkısının ve Soğuk Deformasyon İşleminin Üretilen Alüminyum Kompozit Yapının Mekanik Özellikleri ve Mikroyapısına Etkisi

Effect of Submicron-Sized Alumina Addition and Cold Working Process on Mechanical Properties and Microstructure of Aluminum Based Composite Structure

Mahmut Can ŞENEL^{*a}, Mevlüt GÜRBÜZ^b

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, 55210, Samsun

• Geliş tarihi / Received: 18.02.2019 • Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 17.09.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 11.10.2019

Öz

Bu çalışma kapsamında, toz metalurjisi yöntemiyle ağırlıkça farklı alümina (Al_2O_3) katkı oranlarında (ağırlıkça %0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5) mikron altı boyutlu alümina takviyeli alüminyum matrisli kompozitler üretilmiştir. Üretilen kompozit malzemelere uygulanan mekanik testler sonucunda, en iyi mekanik özellikler Al-%2 Al_2O_3 kompozit yapıda ulaşılmıştır. Üretilen Al-%2 Al_2O_3 kompozitlerin mekanik özelliklerini artırmak amacıyla farklı soğuk şekil değişim oranlarında soğuk işlem uygulanmıştır. Soğuk işlemin Al-%2 Al_2O_3 kompozitlerin gözenekliliğine, yoğunluğuna, sertliğine, çekme dayanımına ve mikroyapısına olan etkisi incelenmiştir. Malzemelerin kristal yapısı ve mikroyapısı sırasıyla, X-ışını kırınımı (XRD) cihazı ve taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) analiz edilmiştir. Test sonuçlarına göre; %11.8 soğuk şekil değişim oranına kadar Al-%2 Al_2O_3 kompozitin mekanik özelliklerinin iyileştiği tespit edilmiştir. Al-%2 Al_2O_3 kompozit yapıda %11.8 soğuk şekil değişimi için, Vickers sertliğinin 43HV'den 68 HV'ye (%53 oranında), çekme dayanımının ise 71 MPa'dan 92 MPa'a kadar arttığı (%30 oranında) tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Alüminyum, Alümina, Mekanik Özellik, Soğuk İşlem, Toz Metalurjisi

Abstract

In this study, submicron-sized alumina reinforced aluminum matrix composites with various alumina (Al_2O_3) content (0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5wt.%) were fabricated by the powder metallurgy method. As a result of the mechanical tests performed to the composite materials, the best mechanical properties were obtained at the Al-2% Al_2O_3 composite structure. Cold working at the different cold work strain ratios was performed to increase the mechanical properties of Al-2% Al_2O_3 composites. The effect of cold working on the porosity, apparent density, tensile strength, and Vickers hardness of Al-2% Al_2O_3 composites was investigated. The microstructure and crystal structure of materials were analyzed with X-ray diffraction (XRD) device and scanning electron microscopy (SEM), respectively. According to the test results, the mechanical properties of Al-2% Al_2O_3 composite were enhanced up to 11.8% cold working rate. It was determined that the Vickers hardness increased from 43 HV to 68 HV (+53%) and the compressive strength improved from 71 MPa to 92 MPa (+30%) for 11.8% cold working rate in Al-2% Al_2O_3 composite structure.

Keywords: Aluminum, Alumina, Mechanical Property, Cold Working, Powder Metallurgy

^{*a} Mahmut Can ŞENEL; mahmutcan.senel@omu.edu.tr, Tel: (0362) 312 19 19/1315, orcid.org/0000-0001-7897-1366

^b orcid.org/0000-0003-2365-5918

1. Giriş

Kompozit malzemeler, iki veya daha fazla malzemenin üstün özelliklerini tek bir malzemede toplamak amacıyla geliştirilen yeni bir malzeme grubudur. Kompozit malzemeler; metal, seramik ve polimer matrisli kompozitler şeklinde sınıflandırılmaktadır (Şenel vd. 2015; Şahin, 2006). Metal matrisli kompozitlerde, matris malzeme olarak metal (alüminyum, magnezyum, titanyum, bakır vb.) veya metal alaşımı kullanılmaktadır. Takviye elemanı olarak da genellikle metal oksit (ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 vb.), metal nitrid (BN , Si_3N_4 , TiN , vb.) ve metal karbür (WC , SiC , B_4C , vb.) gibi seramik esaslı malzemeler kullanılmaktadır (Öztop ve Gürbüz, 2018).

Matris malzeme olarak kullanılan alüminyumun (Al), sahip olduğu üstün özellikler (kolay işlenebilirlik, hafiflik ve iyi elektriksel iletkenlik vb.) sayesinde günümüzde havacılık, otomotiv, uzay ve elektronik sektörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Martinez vd., 2017). Alüminyum birtakım önemli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip bir element olup alüminyumun atom ağırlığı 26.98 g/mol ve atom numarası 13'dür. Alüminyum oda sıcaklığında 2.7 g/cm^3 yoğunluğa sahip olup alüminyumun ısı iletkenliği $237 \text{ W/(m}^\circ\text{K)}$, sertliği 30 HV ve ergime sıcaklığı $660 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir (Şenel vd., 2017).

Takviye elemanı olarak kullanılan alüminanın (Al_2O_3) sahip olduğu yüksek sertlik, yüksek basma dayanımı ve refrakterlik özelliği sebebiyle kesici takımlarda, pompa parçalarında, motor parçalarında, türbin yataklarında, sızdırmazlık elemanlarında ve bujilerde sıklıkla kullanılmaktadır. Alüminanın teorik yoğunluğu 3.98 g/cm^3 , sertliği 200 HV ve ergime sıcaklığı $2050 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir (Srivastava ve Chaudhari, 2018; Kok, 2005).

Metal matrisli kompozitler; çoğunlukla toz metalurjisi, sıcak haddeleme veya sıkıştırma döküm yöntemiyle üretilmektedir. Diğer üretim yöntemleri arasında toz metalurjisi yöntemi, son şekle yakın, homojen, gözenekli ve karmaşık parça üretimi gibi avantajlara sahiptir. Bu sebeple, bu çalışmada toz metalurjisi yöntemiyle $Al-Al_2O_3$ kompozitlerin üretimi amaçlanmıştır (Torralba vd., 2003; Kaczmar vd., 2000).

Alüminyumun (Al) mekanik özelliklerinin artırılması; Al_2O_3 , B_4C , SiC , Si_3N_4 gibi seramik malzeme katkısıyla, sıcak/soğuk işleme veya mekanik alaşımlama yöntemi gibi proseslerle

gerçekleştirilmektedir (Sharma vd., 2015; Bastwros vd., 2014; Lianggang vd., 2015; Burlat vd., 2015). Bu işlemler sonucunda; sertlik, çekme-akma dayanımı ve tokluk gibi mekanik özellikler artmaktadır. Soğuk işlem, mekanik özellikleri iyileştirme işlemlerinden biridir. Soğuk işlem; deformasyon sertleşmesi, pekleşme ve soğuk şekillendirme şeklinde de ifade edilebilmektedir. Metallerin büyük çoğunluğunun mekanik dayanımı, oda sıcaklığında gerçekleşen deformasyonun etkisiyle artmaktadır. Soğuk şekil değişimi sonrasında oluşan plastik deformasyon seviyesini belirlemek amacıyla yüzde soğuk şekil değişimi (%SSD) ifadesi kullanılmaktadır (Ashtiani ve Karami, 2015; Callister ve Rethwicsch, 2014).

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde; alümina katkılı alüminyum matrisli kompozitlerin mikroyapısı ve mekanik özelliklerinin araştırılması üzerine çeşitli çalışmalar mevcuttur (Srivasta ve Chaudhari, 2018; Kok, 2005; Ezatpour vd., 2016; Sajjadi vd., 2011; Rahimian vd., 2011). Yürütülen bir çalışmada (Srivasta ve Chaudhari, 2018), ağırlıkça %1, 2, 3 nano alümina takviyeli $Al6061$ kompozitlerin mekanik özellikleri ve mikroyapısı incelenmiştir. En iyi mekanik özellikler $Al6061$ -% $2Al_2O_3$ kompozit yapıda elde edilmiş olup akma dayanımı +%81 ve Vickers sertliği +%76 oranında iyileşmiştir. Ağırlıkça %2 nano Al_2O_3 katkısından sonra mikro çatlakların oluşumu sebebiyle mekanik özelliklerin kötüleştiği tespit edilmiştir. Bir diğer çalışmada (Ezatpour vd., 2016), ağırlıkça %0.4, 0.8, 1.2 katkılı nano alümina katkılı $Al7075$ matrisli kompozitlerin mikroyapısı ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. En iyi mekanik özellikler, %0.4 Al_2O_3 katkılı alüminyum matrisli kompozit yapıda elde edilmiştir. Bu katkı oranından sonra, nano alümina taneciklerin toplanması sebebiyle üretilen kompozitlerin mekanik özelliklerinin kötüleştiği tespit edilmiştir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde; mikron altı boyutlu alümina (Al_2O_3) katkı oranının ve %soğuk şekil değişiminin $Al-Al_2O_3$ kompozitlerin mekanik özelliklerine ve mikroyapısına olan etkisinin incelenmesine yönelik herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmada, ağırlıkça farklı katkı oranlarında (ağırlıkça %0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5) mikron altı boyutlu alümina takviyeli alüminyum matrisli kompozitler toz metalurjisi yöntemiyle üretilmiştir. Yürütülen test çalışmalarında, en yüksek Vickers sertliğine ve deneysel yoğunluğa sahip en uygun alümina katkı oranı belirlenmiştir. Bu katkı oranı ve kompozit yapı esas alınarak

%soğuk şekil değişiminin (%SŞD) kompozitin deneysel yoğunluğuna, Vickers sertliğine, çekme dayanımına ve mikroyapısına olan etkisi analiz edilmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Materyal

Bu çalışmada, Al-Al₂O₃ kompozit malzeme üretiminde ana malzeme olarak Al tozu, takviye elemanı olarak ise mikron altı boyutlu Al₂O₃ tozu kullanılmıştır. Alüminyum tozu Alfa Aesar firmasından, alümina tozu ise Panadyne Inc. firmasından temin edilmiştir. Ticari olarak temin edilen alüminyum ve alümina tozlarının genel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir (Şahin, 2014; Kurşun, 2011).

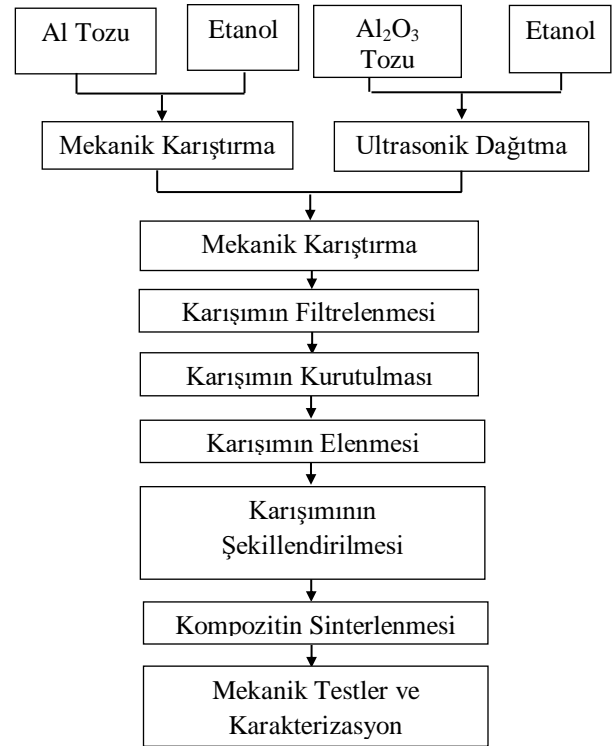
Tablo 1. Alüminyum ve alümina tozlarının genel özellikleri (Şahin, 2014; Kurşun, 2011).

Malzeme	Safılık Derecesi (%)	Tanecik boyut aralığı (µm)	Teorik yoğunluğu (g/cm ³)
Alüminyum	99	8-15	2.7
Al ₂ O ₃	98	0.3-0.6	3.97

2.2. Yöntem

Bu çalışmada, toz metalurjisi yöntemiyle mikron altı boyutlu alümina katkı alüminyum matrisli kompozitler üretilmiştir (Şekil 1). Öncelikle, alümina tozu etanol içerisinde ultrasonik dağıtıcıyla dağıtılır. Aynı süreçte, saf Al tozu etanol içerisinde mekanik karıştırıcıyla karıştırılır. Daha sonra, alüminyum çözeltisi azar azar alümina çözeltisine eklenerek karıştırılır. Karıştırma sonrası, karışımdan etanolü uzaklaştırmak için karışım filtrelenir ve 45°C sıcaklıkta vakum altında bir gece boyunca kurutulur. Kurutulmuş karışım, tek eksenli presle 600 MPa'lık bir basınçta sıkıştırılır. Şekillendirilen numuneler 630 °C sıcaklıkta ve 3 saat süresince sinterlenir. Soğuk şekil değişiminin kompozitin mekanik özelliklerine olan etkisini incelemek amacıyla kompozitler farklı basma gerilmeleri (50-100-150-200-250 MPa) altında preslenerek farklı %soğuk şekil değişimleri (%SŞD) elde edilmiştir. SŞD öncesi ve sonrası kompozit malzemelerin gözeneklilik oranı, deneysel yoğunluğu ve Vickers sertliği ölçülmüştür. Kompozitlerin yoğunluğu ve gözeneklilik oranı Arşimet yoğunluk ölçüm cihazıyla, Vickers sertliği HV1000B mikro Vickers sertlik ölçüm cihazıyla tespit edilmiştir.

Vickers sertliği, 200 g yük altında ve numune yüzeyindeki en az beş (5) farklı noktadan ölçülen sertlik değerinin ortalaması alınarak belirlenmiştir. Kompozitlerin çekme dayanımı, üniversal test makinasıyla (Mares Test-10 ton) belirlenmiştir. Toz metalurjisi yöntemiyle üretilen kompozitlerin mikroyapıları optik mikroskopla (SOIF BK300T) ve taramalı elektron mikroskopuyla (SEM, Jeol JSM-7001F), kristal yapıları ise X-ışını kırınımı (XRD, Rigaku Smartlab) cihazıyla incelenmiştir (Gürbüz vd., 2018a; Şenel, 2018).

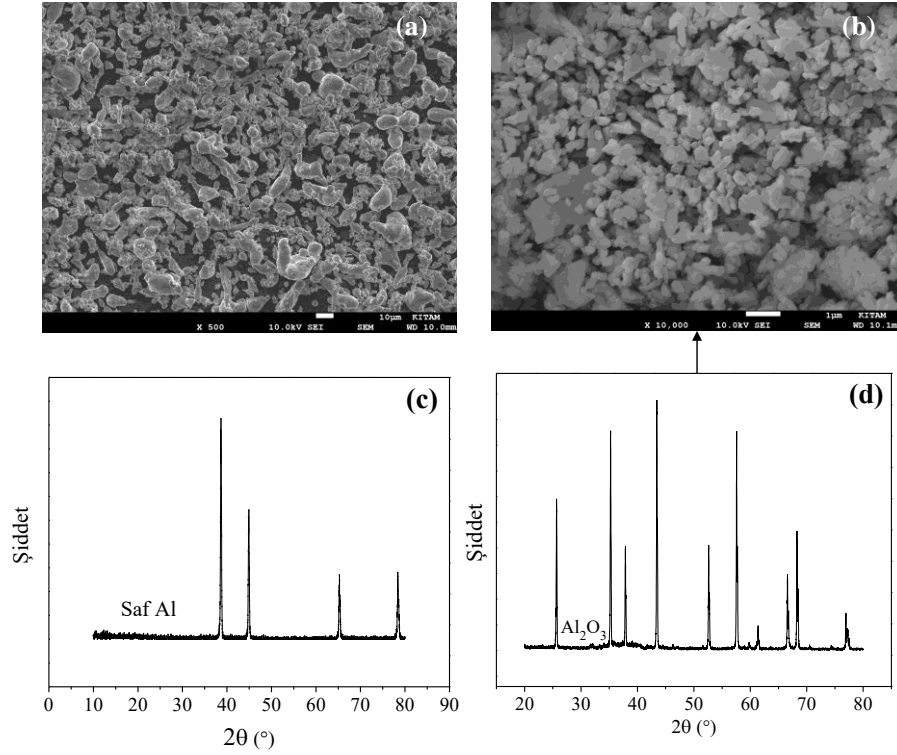


Şekil 1. Alümina katkı alüminyum matrisli kompozitlerin üretim şeması (Şenel, 2018).

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Tozların Karakterizasyonu

Tozların taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri ve X-ışını kırınımı (XRD) faz analizleri Şekil 2'de verilmiştir. SEM görüntülerinden; alüminyum (Al) ve alümina (Al₂O₃) tozlarının süngerimsi ve düzensiz bir morfolojide olduğu, ortalama Al ve Al₂O₃ tanecik boyutunun sırasıyla 10 µm ve 0.5 µm olduğu görülmüştür (Şekil 2a ve 2b). Alümina ve saf alüminyum tozlarına ait X-ışını kırınım açılarının sırasıyla; 2θ=25°, 35°, 38°, 43°, 53°, 58°, 61°, 67°, 68°, 77° ve 2θ=38°, 45°, 65°, 78° olduğu belirlenmiştir (Şekil 2c ve 2d).



Şekil 2. Tozlara ait SEM görüntüleri ve XRD faz analizleri: (a, c) saf alüminyum ve (b, d) alümina.

3.2 Soğuk Şekil Değişimi Öncesi Kompozitlerin Mekanik Özellikleri

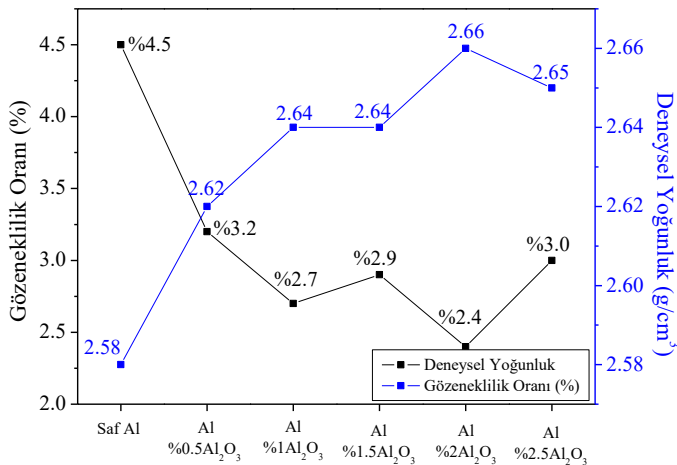
Bu bölümde, soğuk şekil değişimi öncesi Al-Al₂O₃ kompozitlerin mekanik özellikleri belirlenmiştir. Kompozitlerin deneysel yoğunluğu (ρ) ve %gözeneklilik oranı (%P) Arşimet yöntemiyle tespit edilmiş olup Eşitlik (1) ve (2)'de verilmiştir (German, 2007).

$$\rho = \left[\frac{m_K}{m_D - m_A} \right] \times \rho_{su} \quad (1)$$

$$\%P = \frac{m_D - m_K}{m_D - m_A} \times 100 \quad (2)$$

Burada, ρ_{su} suyun yoğunluğu (1 g/cm³), m_K kompozitlerin kuru ağırlığı, m_D doymuş ağırlığı ve m_A ise askı ağırlığıdır.

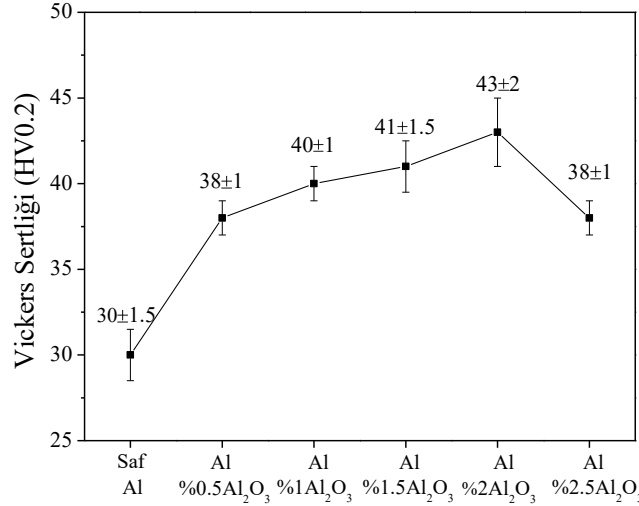
Alümina katkı oranıyla Al-Al₂O₃ kompozitlerin deneysel yoğunluğundaki ve gözeneklilik oranındaki değişim Şekil 3'de verilmiştir. En düşük gözeneklilik oranı (%2.4) ve maksimum deneysel yoğunluk (2.66 g/cm³) Al-%2Al₂O₃ kompozit yapıda elde edilmiştir. Ağırlıkça %2 alümina katkısından sonra alüminyum kompozitin deneysel yoğunluğu azalmış, gözeneklilik oranı artmıştır. Bu durumun, kompozit yapıdaki mikron altı boyutlu alümina taneciklerin topaklanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3. Al-Al₂O₃ kompozit yapıda alümina katkı oranıyla deneysel yoğunluk ve gözeneklilik oranındaki değişim.

Alümina katkı oranıyla Al-Al₂O₃ kompozitlerin Vickers sertliğindeki değişim Şekil 4’de verilmiştir. Saf alüminyumun Vickers sertliği 30±1.5 HV iken; Al-%2Al₂O₃ kompozitinki 43±2 HV’ye yükselmiştir. Ağırlıkça %2 alümina katkısından sonra alümina partiküllerin

topaklanması sebebiyle kompozitin Vickers sertliği düşmüştür. Bu sebeple, Al-%2Al₂O₃ kompozit yapı esas alınarak farklı şekil değişimi oranlarında soğuk deformasyon işlemi uygulanmıştır.



Şekil 4. Al-Al₂O₃ kompozit yapıda alümina katkı oranıyla Vickers sertliğindeki değişim.

3.3. Soğuk Şekil Değişimi Sonrası Kompozitlerin Mekanik Özellikleri

Soğuk şekil değişiminin kompozitin mekanik özelliklerine olan etkisini tespit etmek amacıyla numuneler farklı basma gerilmelerine (0-250 MPa arası) maruz bırakılmıştır. Yüzde soğuk şekil değişimi (%SŞD) ifadesi, Eşitlik (3)’de verilmiştir (Callister ve Rethwicsch, 2014; Gürbüz, 2018b).

$$\%S\text{ŞD} = \frac{(A_0 - A_d)}{A_0} \times 100 \quad (3)$$

Bu eşitlikte, A_d deformasyon sonrası kesit alanını ve A₀ ise deformasyon öncesi kesit alanını ifade etmektedir. Uygulanan basma gerilmelerine karşılık yüzde şekil değişiminin (%SŞD) %1.9’dan %23.5’e kadar arttığı belirlenmiştir (Tablo 2).

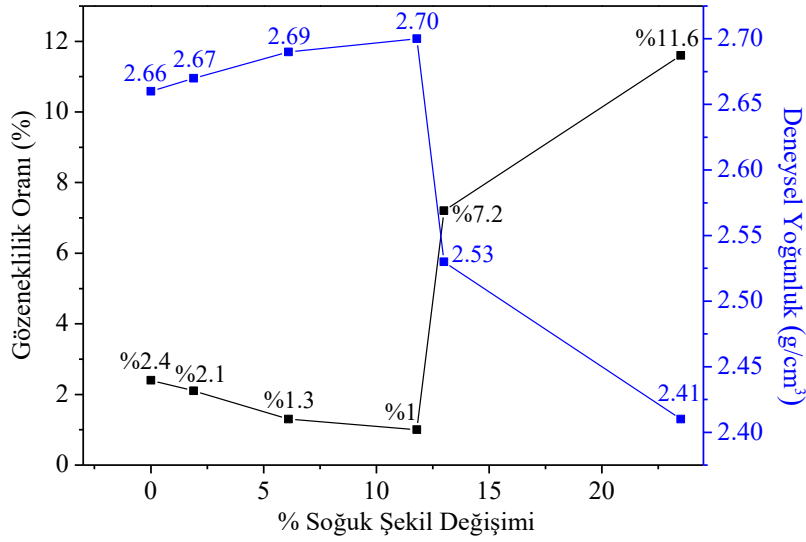
Tablo 2. Uygulanan basma gerilmesine karşılık %SŞD miktarı.

Basma Gerilmesi (MPa)	SŞD (%)
50	1.9
100	6.1
150	11.8
200	13
250	23.5

Soğuk işlemin etkisiyle Al-%2Al₂O₃ kompozitlerin gözeneklilik oranı ve deneysel yoğunluğundaki değişim Şekil 5’de verilmiştir.

Şekilden %11.8 SŞD’ye kadar kompozitin gözeneklilik oranının azaldığı, deneysel yoğunluğun ise arttığı görülmüştür. Bu orandan sonra ise aşırı plastik deformasyon oluşumu sebebiyle yoğunluk değerinde düşüş, gözeneklilik oranında ise artış tespit edilmiştir. Soğuk deformasyon öncesi deneysel yoğunluk ve gözeneklilik oranı 2.66 g/cm³ ve %2.4 iken; %11.8 SŞD oranında bu değerler 2.7 g/cm³ ve %1’dir. Deneysel yoğunluktaki artışın, artan soğuk şekil değişimi etkisiyle içyapıdaki gözeneklerin kapanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Gökmeşe ve Bostan, 2013).

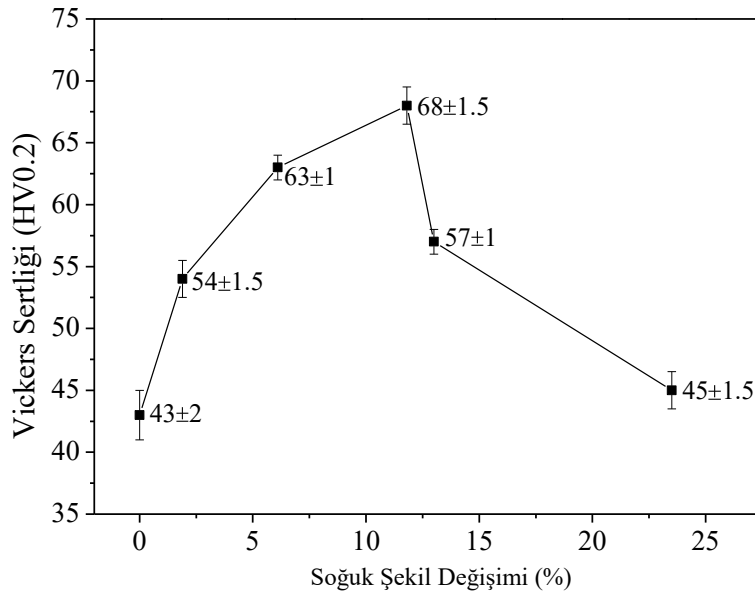
Üretilen Al-%2Al₂O₃ kompozitlerin yüzde soğuk şekil değişimiyle Vickers sertliğindeki değişim Şekil 6’da verilmiştir. Soğuk işlem öncesi üretilen Al-%2Al₂O₃ kompozitin Vickers sertliği 43±2 HV iken; %11.8 soğuk şekil değişim oranında Vickers sertlik değeri 68±1.5 HV’ye (+%53 oranında) yükselmiştir. Daha fazla soğuk şekil değişiminde ise kompozit malzemenin yan yüzeylerinde şişme oluşmuş olup basma gerilmesinin artmasıyla malzeme yüzeyinde ve içyapıda çatlaklar meydana gelmiştir. Bu çatlaklar ise gözenek gibi davrandığından deneysel yoğunluğun ve Vickers sertliğinin düşmesine sebep olmuştur. Bu yüzden çekme testi, en yüksek Vickers sertlik değerinin elde edildiği %11.8 SŞD’ye maruz kalan Al-%2Al₂O₃ kompozit yapıya uygulanmıştır.



Şekil 5. Al-%2Al₂O₃ kompozit yapıda %soğuk şekil değişimiyle (%SŞD) deneysel yoğunluk ve gözeneklilik oranı değişimi.

Çok kristalli bir metal veya metal alaşımı, soğuk şekil değişimine uğradığında basma durumunda taneler basmaya dik yönde, çekme durumunda ise çekme yönünde uzama göstermektedir. Soğuk

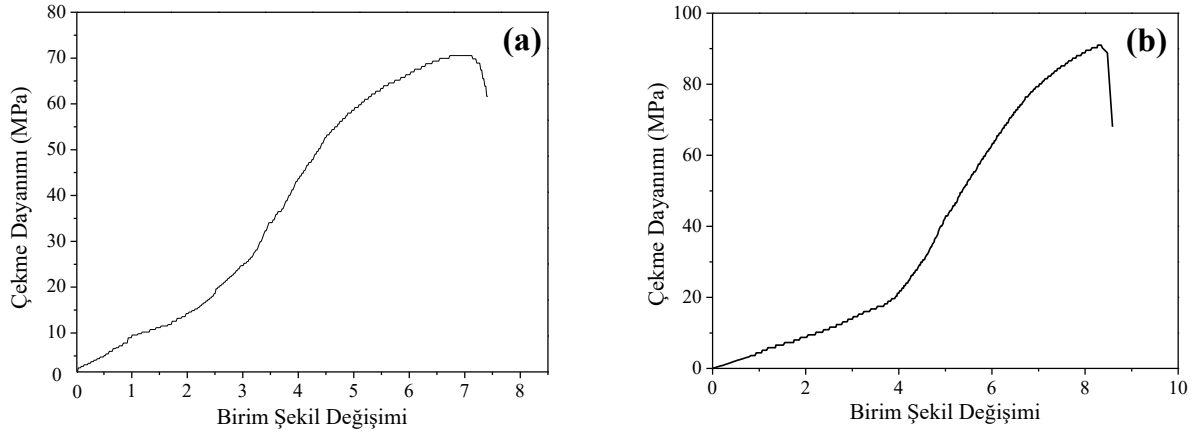
şekil değişimi sonrası oluşan pekleşme ve yoğunluk artışı sebebiyle kompozitin Vickers sertliği artmıştır (Çapan, 2003; Mansourinejad ve Mirzakhani, 2012; Hou vd., 2015).



Şekil 6. Al-%2Al₂O₃ kompozit yapıda % soğuk şekil değişimiyle (%SŞD) Vickers sertliğindeki değişim.

Al-%2Al₂O₃ kompozitlerin soğuk deformasyon öncesi ve sonrası çekme test sonuçları Şekil 7'de verilmiştir. Kompozitin çekme dayanımı soğuk deformasyon işlemi öncesi (%0 SŞD) 71 MPa iken; soğuk deformasyon işlemi (%11.8 SŞD) sonrası 92 MPa'a yükselmiştir. Özellikle sünek davranış gösteren metaller, soğuk deformasyon sonrası pekleşme etkisiyle daha yüksek sertliğe ve

çekme dayanımına sahip olmaktadır. Bu durum, plastik deformasyon sebebiyle dislokasyon yoğunluğunun artmasından kaynaklanmaktadır. Artan deformasyon etkisiyle dislokasyonlar arası mesafe azalarak dislokasyon hareketi engellenmektedir. Böylece malzemenin mekanik özellikleri iyileşmektedir (Mansourinejad ve Mirzakhani, 2012; Hou vd., 2015).

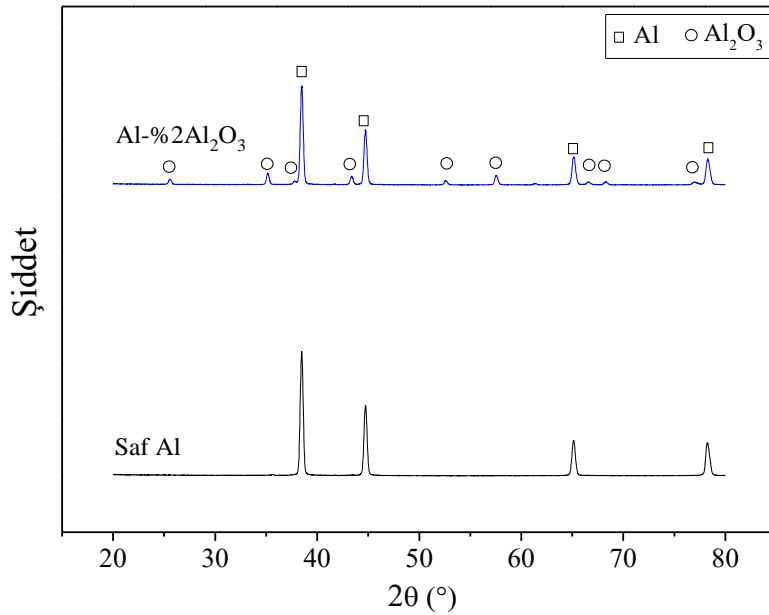


Şekil 7. Al-%2Al₂O₃ kompozit yapıda %soğuk şekil değişimiyle (%SŞD) çekme dayanımındaki değişim: (a) %0 SŞD ve (b) %11.8 SŞD.

3.4. Alümina Katkısının ve Soğuk Şekil Değişiminin Kompozitlerin Mikroyapısına Etkisi

Toz metalurjisi yöntemiyle üretilen saf alüminyum ve Al-%2Al₂O₃ kompozitlere ait X-ışını kırınımı (XRD) örgü desenleri Şekil 8'de verilmiştir. Şekilde saf Al'ye ait kırınım eğrisi incelendiğinde, en güçlü kırınım pikleri $2\theta = 38$,

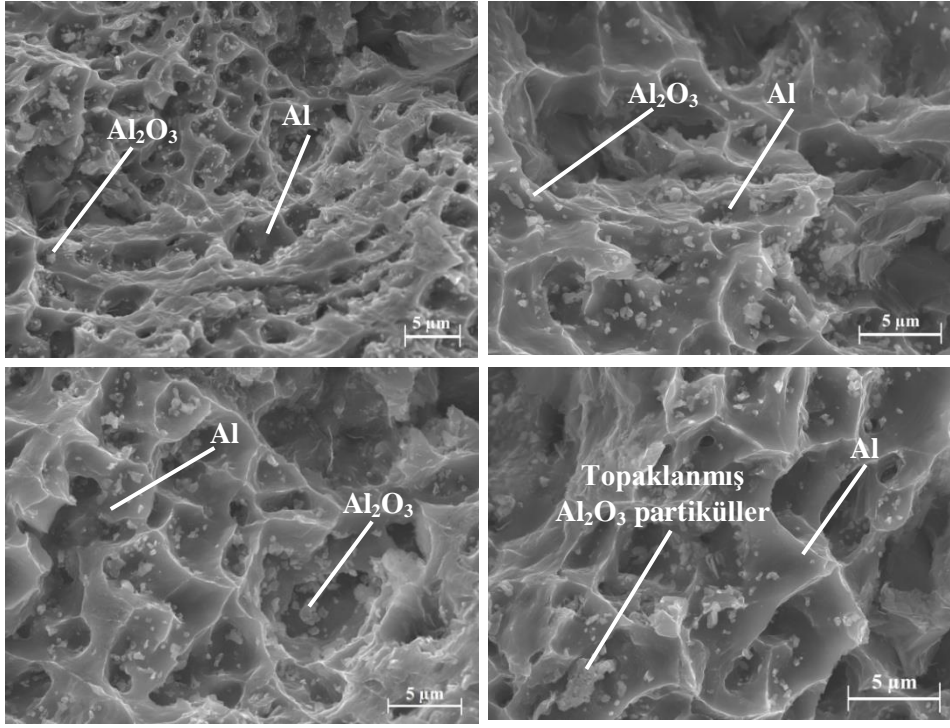
45, 65 ve 78°'de elde edilmiştir. Al-%2Al₂O₃ kompozite ait kırınım eğrisinde ise kırınım açılarının sırasıyla; $2\theta \sim 25^\circ, 35^\circ, 38^\circ, 43^\circ, 53^\circ, 58^\circ, 61^\circ, 67^\circ, 68^\circ, 77^\circ$ olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Al-%2Al₂O₃ kompozitin faz analizinde, yalnızca Al ve Al₂O₃ fazları yer almakta olup alüminyum karbür (Al₄C₃) gibi istenmeyen ikincil fazlara rastlanmamıştır.



Şekil 8. Saf alüminyum ve Al-%2Al₂O₃ kompozit yapıya ait XRD örgü desenleri.

Üretilen Al-%1Al₂O₃, Al-%1.5Al₂O₃, Al-%2Al₂O₃ ve Al-%2.5Al₂O₃ kompozitlerin taramalı elektron mikroskobu kırık yüzey içyapı görüntüleri Şekil 9'da verilmiştir. Kırık yüzey içyapı görüntülerinden, kompozit yapının oldukça yoğun olduğu, kırılmanın gevrek bir kırılma olduğu ve alüminyum taneciklerin boyun vererek iyi bir şekilde sinterlendiği belirlenmiştir. Al-

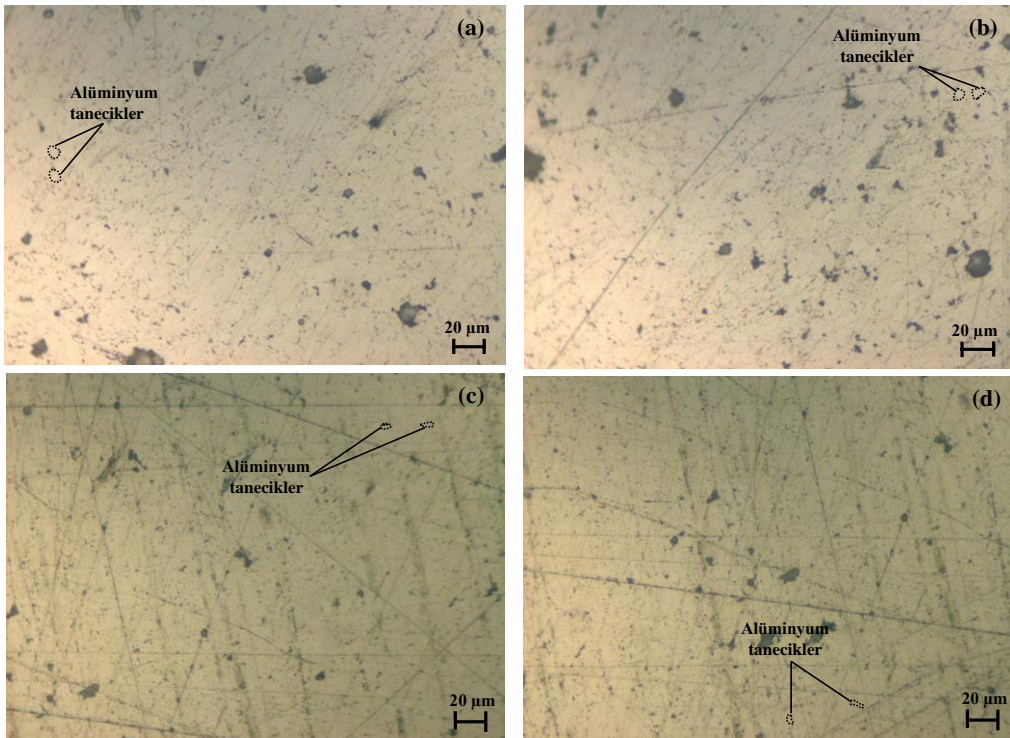
%1Al₂O₃, Al-%1.5Al₂O₃ ve Al-%2Al₂O₃ kompozit yapılarında alümina taneciklerin arayüzeyde yer alarak homojene yakın bir şekilde dağıldığı; Al-%2.5Al₂O₃ kompozit yapıda ise alümina taneciklerin topaklandığı tespit edilmiştir. Bu topaklanmaların da Al-%2.5Al₂O₃ kompozitin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilediği sonucuna varılmıştır.



Şekil 9. Soğuk şekil değişimi öncesi üretilen kompozitlerin kırık yüzey içyapı görüntüleri: (a) Al-%1Al₂O₃, (b) Al-%1.5Al₂O₃, (c) Al-%2Al₂O₃ ve (d) Al-%2.5Al₂O₃ kompozit yapısı.

Toz metalurjisi yöntemiyle üretilen Al-Al₂O₃ kompozitler basma gerilmeleri altında farklı yüzde soğuk şekil değişimine (%SSD) maruz bırakılmıştır. Soğuk şekil değişimine uğrayan kompozitlerin yüzeyi parlatılarak metal mikroskopuyla tanelerin görüntüleri elde edilmiştir (Şekil 10). %11.8 SSD'ye kadar Al tanelerinin farklı yönlerde yönlendiği ve daha

yuvarlak olduğu tespit edilmiştir. %23.5 soğuk şekil değişimi oranında ise tanelerin soldan sağa doğru yöneldiği ve basma gerilmesi etkisiyle yukarıdan aşağıya doğru kesitin daraldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, aşırı soğuk şekil değişiminin (%11.8 SSD'den fazla) kompozitin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilediği görülmüştür.



Şekil 10. Soğuk şekil değişimi öncesi ve sonrası alüminyum tanelerin parlatılmış yüzey görüntüleri: (a) %0, (b) %6.1, (c) %11.8 ve (d) %23.5 SSD

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, Al-Al₂O₃ kompozitler ağırlıkça farklı alümina katkı oranlarında (%0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5) toz metalurjisi yöntemiyle başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretilen kompozitlere uygulanan yoğunluk ve sertlik ölçümleri neticesinde; en iyi mekanik özelliklere sahip kompozit yapı Al-%2Al₂O₃ olarak belirlenmiştir. Ağırlıkça %2 alümina katkısından sonra kompozit yapıda alümina taneciklerin topaklanması sebebiyle mekanik özellikler kötüleşmiştir. Bu sebeple Al-%2Al₂O₃ kompozit yapı esas alınarak, farklı presleme basınçlarında (50, 100, 150, 200, 250 MPa) soğuk şekil değişimi uygulanmıştır. En yüksek Vickers sertliği (68±1.5 HV) ve çekme dayanımı (92 MPa), %11.8 oranında soğuk şekil değişimine maruz kalan Al-%2Al₂O₃ kompozit yapıda elde edilmiştir. %11.8 oranındaki soğuk şekil değişimi etkisiyle kompozitin çekme dayanımı +%30 ve Vickers sertliği +%53 oranında artmıştır. Yürütülen mekanik testler ve mikroyapı incelemeleri neticesinde; en uygun mikron altı boyutlu alümina katkı oranı %2 ve %soğuk şekil değişimi oranı %11.8 olarak belirlenmiştir.

Kaynaklar

Ashtiani, H.R.Z. ve Karami, P., 2015. Prediction of the microstructural variations of cold-worked pure aluminum during annealing process. *Modeling and Numerical Simulation of Material Science*, 5, 1-14.

Bastwros, M., Kim, G.Y., Zhang, C.Z.K., Wang, S. ve Tang, X., 2014. Effect of ball milling on graphene reinforced Al6061 composite fabricated by semi-solid sintering. *Composites Part B-Engineering*, 60, 111-118.

Burlat, M., Julien, D., Levesque, M., Bui-Quoc, T. ve Bernard, M., 2008. Effect of local cold working on the fatigue life of 7475-T7351 aluminium alloy hole specimens. *Engineering Fracture Mechanics*, 75, 2042-2061.

Callister, W.D. ve Rethwisch, D.G., 2014. *Materials Science and Engineering*, John Wiley&Sons, Inc., USA, 215p.

Çapan, L., 2003. *Metallere Plastik Şekil Verme*, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 106s.

Ezatpour, H.R., Torabi Parizi, M., Sajjai, S.A., Ebrahimi, G.R. ve Chaichi, A., 2016. Microstructure, mechanical analysis and optimal selection of 7075 aluminum alloy based composite reinforced with alumina nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 178, 119-127.

German, R.M. 2007. *Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri* (Çev. Türk Toz Metalurjisi Derneği), Türk Toz Metalurjisi Derneği Yayınları, ISBN: 975-924-632-5, Ankara, 574s.

Gökmeşe, H. ve Bostan, B., 2013. AA 2014 alaşımında presleme ve sinterlemenin gözenek morfolojisi ve mikroyapısal özelliklere etkileri. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part:C*, 1, 1, 1-8.

Gürbüz, M., Şenel, M.C., Koç, E., 2018a. The effect of sintering temperature, time and graphene addition on the mechanical properties and microstructure of aluminum composites. *Journal of Composite Materials*, 52, 4, 553-563.

Gürbüz, M., 2018b. Atık içecek kutularından üretilmiş alüminyumun mekanik özelliklerine soğuk işlemin etkisi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 20, 58, 28-35.

Hou, M.J.P., Wang, Q., Yang, H.J., Wu, X.M., Li, C.H., Li, X.W. ve Zhang, Z.F., 2015. Microstructure evolution and strengthening mechanisms of cold-drawn commercially pure aluminum wire. *Materials Science & Engineering A*, 639, 103-106.

Kaczmar, J.W., Pietrzak, K. ve Wlonsinski, W., 2000. The production and application of metal matrix composite materials. *Journal of Materials Processing Technology*, 106, 58-67.

Kok, M., 2005. Production and mechanical properties of Al₂O₃ particle-reinforced 2024 aluminium alloy composites. *Journal of Materials Processing Technology*, 161, 381-387.

Kurşun, T., 2011. Alüminyum esaslı SiC takviyeli metal matrisli kompozitlerin birleştirilmesinde Al₄C₃ oluşumunun önlenmesi ve sinerjik kontrollü darbeli MIG (GMAW-P) kaynak yöntemi. *Selçuk Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Teknik-Online Dergi*, 10, 1, 86-98.

Lianggang, G., Shuang, Y., He, Y. ve Jun, Z., 2015. Processing map of as-cast 7075 aluminum alloy for hot working. *Chinese Journal of Aeronautics*, 28, 6, 1774-1783.

Mansourinejad, M. ve Mirzakhani, B., 2012. Influence of sequence of cold working and aging treatment on mechanical behaviour of 6061 aluminum alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22, 2072-2079.

Martinez, V.P., Torres, J.T. ve Valdes, A.F., 2017. Recycling of aluminum beverage cans for metallic foams manufacturing. *Journal of Porous Materials*. 24, 707-712.

- Öztop, B. ve Gürbüz, M., 2018. Investigation of properties of composites produced from waste aluminum with Si_3N_4 reinforcement. *Technological Applied Sciences*, 13, 1, 57-66.
- Rahimian, M., Parvin, N ve Ehsani, N., 2011. The effect of production parameters on microstructure and wear resistance of powder metallurgy Al– Al_2O_3 composite. *Materials and Design*, 32, 1031-1038.
- Sajjadi, S.A., Ezatpour, H.R. ve Beygi, H., 2011. Microstructure and mechanical properties of Al– Al_2O_3 micro and nano composites fabricated by stir casting. *Materials Science and Engineering A*, 528, 8765– 8771.
- Sharma, P., Sharma, S. ve Khanduja, D. 2015. Production and some properties of Si_3N_4 reinforced aluminium alloy composites. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3, 352-359.
- Srivastava, N. ve Chaudhari, G.P., 2018. Microstructural evolution and mechanical behavior of ultrasonically synthesized Al6061-nano alumina composites. *Materials Science&Engineering A*, 724, 199-207.
- Şahin, İ., 2014. Alüminyum matrisli kompozit malzemelerin matkap ile delinmesi konusunda yapılan çalışmaların incelenmesi. *Mühendis ve Makina Dergisi*, 55, 649, 9-16.
- Şahin, Y., 2006. *Kompozit Malzemelere Giriş*, Seçkin Yayınevi, Ankara, 436s.
- Şenel, M.C., Gürbüz, M. ve Koç, E., 2015. Grafen takviyeli alüminyum matrisli yeni nesil kompozitler. *Mühendis ve Makina Dergisi*, 56, 669, 36-47.
- Şenel, M.C, Gürbüz, M. ve Koç, E. 2017. Grafen takviyeli alüminyum esaslı kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23, 8, 974-978.
- Şenel, M.C., Gürbüz, M. ve Koç, E., 2018. The Fabrication and characterization of synergistic Al-SiC-GNPs hybrid composites. *Composites Part B-Engineering*, 154, 1-9.
- Torralba, J.M., Costa, C.E. ve Velasco, F., 2003. P/M aluminum matrix composites: an overview. *Journal of Materials Processing Technology*, 133, 1, 203-206.

TiO₂ Nanopartikülü ve TiO₂/Aktif Çamur Sentezi ile Sulu Çözeltilerden Cu (II) İyonlarının Adsorpsiyonu

Removal of Cu(II) ions from Aqueous Solution by Synthesis of TiO₂ nanoparticles and TiO₂/Activated Sludge

Neşe KEKLİKÇİOĞLU ÇAKMAK^{*a}, Gamze TOPAL CANBAZ^b

Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 58140, Sivas

• Geliş tarihi / Received: 17.01.2019

• Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 25.09.2019

• Kabul tarihi / Accepted: 14.10.2019

Öz

Son zamanlarda sulardan ağır metal giderim çalışmaları önem kazanmıştır. Bu amaçla bu çalışmada sulu çözeltilerden Cu (II) iyonlarının gideriminde kullanılmak üzere sol-jel yöntemi ile saf TiO₂ nanopartikülleri ve TiO₂/aktif çamur bileşimi sentezlenmiştir. Sentezlenen materyallerin karakterizasyon analizleri; X ışını kırınım analizi (XRD), UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi (UV-VIS), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım X-ışınları spektroskopisi (EDS) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TiO₂ nanopartikülleri ve TiO₂/aktif çamur bileşiminin Cu (II) giderim potansiyeli kesikli sistemde incelenmiştir. 25°C’de sentezlenen TiO₂/aktif çamur bileşimi bakır gideriminde en iyi adsorban olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon sisteminin optimum koşullarını belirlemek amacı ile pH, temas süresi, başlangıç metal iyon derişim gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Sistemin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu araştırılmış, Langmuir izotermine daha uygun olduğu belirlenmiş ve sistemin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 47.61 mg/g olarak hesaplanmıştır. En uygun kinetik modeli belirlemek için yapılan çalışmalarda ise adsorpsiyon prosesinin yalancı ikinci dereceden kinetik model ile uyum sağladığı gözlenmiştir. Gibbs serbest enerji ve entalpi değerleri ise sistemin kendiliğinden gerçekleştiğini ve ekzotermik olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Ağır Metal, Sol-jel, TiO₂ Nanopartikül

Abstract

In recent years, the removal of heavy metals from water has gained importance. For this purpose, pure TiO₂ nanoparticles and TiO₂/activated sludge composition were synthesized by sol-gel method for removal of Cu (II) heavy metal in this work. Characterization analyzes of the synthesized materials were performed using X-ray diffraction (XRD), Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS) spectrometer, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) techniques. The adsorption potential of nanosized TiO₂ and TiO₂/activated sludge composition for removal of Cu (II) was investigated in a batch system. TiO₂/sewage sludge at 25 °C was found to be the best adsorbent for copper removal. In order to determine the optimum conditions of the adsorption system, the effects of the parameters such as the effect of pH, contact time, initial metal ion concentrations were investigated. The suitability of the system for Langmuir and Freundlich adsorption isotherms was investigated, and it was determined that Langmuir isotherm was more suitable and the maximum adsorption capacity of the system was calculated as 47.61 mg/g. In the studies conducted to determine the most suitable kinetic model, it was observed that the adsorption process conformed to the pseudo-second kinetic model. Gibbs free energy and enthalpy values show that the system is spontaneous and exothermic.

Keywords: Adsorption, Heavy Metal, Sol-gel, TiO₂ Nanoparticle

^{*a} Neşe KEKLİKÇİOĞLU ÇAKMAK; nkeklikcioglu@cumhuriyet.edu.tr, Tel: (0346) 219 10 10 (2232), orcid.org/ 0000-0002-8634-9232

^b orcid.org/0000-0001-7615-7627

1. Giriş

Endüstriyel proseslerde ortaya çıkan atık sular Cd, Cr, Cu, Co, Pb ve Zn gibi bazı ağır metal iyonlarını içerebilir. Ağır metal içeren endüstriyel atık sular genellikle çevreye salınmaktadır. Salınan bu atık sular, ağır metal içerikleri nedeniyle çevre ve insan sağlığına ciddi zararlar verebilmektedirler. Bu nedenle, endüstriyel atık sulardaki ağır metaller uygun ayırma yöntemleri kullanılarak uzaklaştırılmalıdır (Deliyanni vd., 2004; Liu vd., 2011; Nguyen vd., 2013). Ağır metaller, organik kirleticiler gibi kimyasal olarak imha edilemediğinden dolayı atık suların uzaklaştırmak için daha farklı yöntemler geliştirilmiştir (Da Fonseca vd., 2006, Senturk vd., 2016). Sulu çözeltiden metal iyonlarının geri kazanılması veya uzaklaştırılması için kimyasal çökeltme, ultra-filtrasyon, ters osmoz, elektroforez, çözücü ekstraksiyonu, filtrasyon, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi birçok teknik kullanılabilir (Demirkran ve Künkül, 2011; Liu vd., 2011; Nguyen vd., 2013). Bu yöntemler karşılaştırıldığında her birinin yüksek maliyet, düşük verimlilik ve zaman alıcı olması gibi bazı dezavantajları vardır. Bu nedenle, ağır metalleri sulu çözeltiden uzaklaştırmak için en etkili, ucuz ve kısa sürede sonuç veren teknikler uygulanmalıdır. Bahsedilen yöntemler arasında adsorpsiyon işlemi, sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılması için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir.

Son yıllarda, metal iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılan ve önemli miktarda doğal organik makromolekül madde içeriğine sahip olan aktif çamura olan ilgi artmaktadır. Ağır metallerin aktif çamur tarafından adsorbe edilmesi, yapılarında bulunan, karboksil, hidroksil, amino, fosfat ve sülfat gibi çok sayıda negatif yüklü fonksiyonel gruplara ve ayrıca yüksek karbon içeriğine bağlıdır. Aktif çamurun bu özellikleri dışında arıtma tesislerinden kolaylıkla temin edilmesi ve ucuz olması onun adsorban olarak kullanımına olanak sağlamaktadır (Zhou vd. 2016) .

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda geniş yüzey alanları ve gözenek hacimleri ile nanomalzemeler günlük yaşamın her alanında kullanıldığı gibi adsorpsiyon alanında da yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu amaçla nanopartiküller, nanokompozitler, nanotüpler sentezlenerek atık su arıtım potansiyelleri incelenmiştir. Sol-jel yöntemi ile literatürde nanopartikül üretimi ile yapılmış çalışmalara rastlanmaktadır (Aware ve Jadhay 2016; Sharaf vd., 2016). Bu yöntemle sentezlenen

nanopartiküllerden olan TiO_2 nanopartikülü fiziksel ve kimyasal kararlılık, düşük maliyet, toksik olmaması ve korozyona karşı dayanıklı olması gibi nedenlerden dolayı çevresel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat yapılan çalışmalardan bazıları, bu nanopartiküllerin topaklanması sonucunda adsorpsiyon kapasitelerinin düştüğünü belirtmektedir. Bu durumun iyileştirilmesi için yapıya katkı maddelerinin eklenmesi gerektiği belirtilmiştir (Fu vd., 2019). Yuan vd., (2019) yaptığı çalışmada TiO_2 ' nin adsorpsiyon kapasitesini geliştirmek amacı ile yapıya lignin ekleyerek ağır metal giderim potansiyelini iyileştirmişlerdir.

Bu çalışmada TiO_2 nanopartikülü ve gözenekli yapıya sahip aktif çamur kullanılmıştır. Çalışmanın amacı TiO_2 nanopartikülü ve TiO_2 nanopartikülü aktif çamur bileşiminin atık suların bakır iyonlarını giderim potansiyelinin incelenmesidir. Çalışmada öncelikle sol-jel yöntemi ile TiO_2 nanopartikülü ve TiO_2 /aktif çamur bileşimi sentezlenmiştir. Sentez sonrasında ise materyallerin karakterizasyonu ve TiO_2 nanopartikülü ve TiO_2 /aktif çamurun bakır iyonları adsorpsiyon potansiyeli incelenmiştir. Bu çalışma sol jel yöntemi ile saf TiO_2 nanopartikülleri ve TiO_2 /aktif çamur bileşiminin sentezlenmesi ve sulu çözeltiden Cu (II) iyonlarının gideriminde kullanılması açısından literatüre yenilik katmıştır. Çalışmada hem ayrıntılı karakterizasyon analizleri hemde tarafımızdan sentezlenen nanopartikülün adsorpsiyon aşamalarında kullanılması ile literatüre katkı sağlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. TiO_2 Nanopartikülü Üretimi

Saf TiO_2 nanopartikülleri, sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir (Aware ve Jadhav 2016). Çalışma kapsamında ön başlatıcı olarak bir alkoksit olan Titanium(IV)-iso-propoxide (TIP) kullanılmıştır. Etanol ve izo-propanol karışımı, başlatıcı ile 80 °C'de 4 saat sürekli olarak karıştırılmıştır. Fazla su sürekli olarak karıştırılarak su banyosu üzerinde buharlaştırma ile uzaklaştırılmıştır. Elde edilen son ürün, 110°C' de 12 saat kurutulmuş ve son olarak 300 °C ve 400 °C'lerde 4 saat yüksek sıcaklık kül fırında kalsine edilmiştir. Ticari olarak satın alınan TiO_2 nanopartikülleri Sigma Aldrich (CAS numarası, 1317-70-0) firmasından temin edilmiştir.

2.2. TiO₂/aktif Çamur Sentezi

TiO₂/aktif çamur bileşimi sentezi Sol-jel yöntemi ile üretilmiştir (Sharaf El-Deen ve Zhang 2016). Bu amaca yönelik olarak Sivas Atıksu Arıtma Tesisinden elde edilen aktif çamur 105 °C’ de 6 saat kurutulmuş ve yüzey alanını arttırmak ve tüm çamurun homojen olmasını sağlamak amacıyla yönelik olarak eleme ile 0.3 mm boyutuna kadar küçültülerek kullanılmıştır. Başlatıcı ve propanol karışımına aktif çamur eklendikten sonra 500 rpm’ de 5 dakika karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra HCl:n-propanol karışımı çözelti üzerine eklenmiştir. Elde edilen yeni çözelti 30 dk karıştırılmış ve sonra su:n-propanol karışımı solüsyon üzerine eklenmiştir. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmış ve oluşan jel gece boyunca kurutulmuştur. Son olarak 300 °C ve 400 °C ‘lerde 1 saat yüksek sıcaklık kül fırında kalsine edilmiştir.

2.3. Karakterizasyon

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin karakterizasyonu farklı teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışını kırınım (XRD) analizi Rigaku DMAX IIIC cihazı ile Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü’ nde, UV analizleri Shimadzu UV-1280 UV-VIS Spektrofotometre ile Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’ nde yapılmıştır. FTIR analizleri ise Bruker Model: TensorII ve SEM ve EDX analizleri TESCAN MIRA3 XMU cihazı ile Sivas Cumhuriyet Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde yapılmıştır.

2.4. Adsorpsiyon Deneyleri

Çalışmada kullanılan Cu-(II) ağır metalinden 1000 mg/L derişiminde stok çözelti hazırlanmış ve istenilen derişimlerde ki Cu- (II) çözeltileri stok çözeltinin seyreltilmesi ile elde edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri, kesikli sistemde 100 ml çalışma hacmine sahip 250 ml hacmindeki erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH’sı (2-5), başlangıç ağır metal Cu-(II) derişimi (20-100 mg/L) etkisi belirtilen aralıklarda incelenmiştir. Adsorpsiyon sistemi dengeye ulaştıktan sonra örnekler 4000 rpm’ de 5 dakika santrifüjlenmiştir. Sıvı fazda kalan adsorplanmamış Cu (II) derişimi sodium diethyl di-thio-carbamate ile sarı-kahverengi renkli kompleks haline getirilerek spektrofotometrede 460 nm’ de absorbans değeri okunduktan sonra kalibrasyon grafiği yardımıyla belirlenmiştir (Sandell, 1948).

Adsorpsiyon deneyleri sonrasında hesaplanan adsorpsiyon verimi ve adsorplanan kirletici derişimi aşağıda verilen Eşitlik 1 ve Eşitlik 2 yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\% Ads = \frac{C_o - C_d}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

$$q_d = \frac{(C_o - C_d)V}{m} \quad (2)$$

Burada; C_o başlangıç kirletici derişimi (mg/L), C_d adsorpsiyon sonrasında çözeltide kalan maddenin derişimi (mg/L), V çözelti hacmi (L), m adsorban miktarı (g).

3. Bulgular ve Tartışma

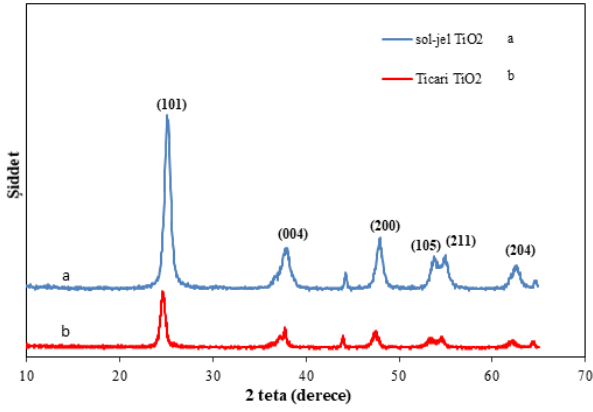
3.1. Karakterizasyon Sonuçları

3.1.1. XRD Analizleri

Şekil 1 sol-jel yöntemi ile sentezlenen malzemelerin XRD analiz sonuçlarını göstermektedir. Şekilden en şiddetli pikler, (101) düzleminde 25.281; (200) düzleminde 48.050; (004) düzleminde 37.801; (105) düzleminde 53.891; (211) düzleminde 55.061; (204) düzleminde 62.690 açıları ile ICDD (International Centre for Diffraction Data) tarafından oluşturulan JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) standartlarına göre 21-1272 JCPDS kart numarasına uyumluluk göstermektedir. Buna göre, sol-jel yöntemi ile sentezlenen nanomalzemenin anataz yapısında olduğu açıkça görülmektedir. Ticari olarak satın alınan ve sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ nanopartikülleri birbiri ile uyum içerisindedir. Ayrıca XRD pik genişliklerinin artması kristal ve tane boyutlarının küçük olduğunun göstergesidir. Pik genişledikçe kristal ve tane boyutu küçülmektedir ki, bu durum sentezlenen anataz formdaki TiO₂’ nin fotokatalitik aktivitesini artırmaktadır.

XRD analiz sonuçlarından elde edilen Full Width at Half Maximum (FWHM) değerleri Debye-Scherrer denkleminde (Spurr ve Myers 1957) uygulanmış ve ortalama kristal boyutu değerleri elde edilmiştir.

$$D_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$



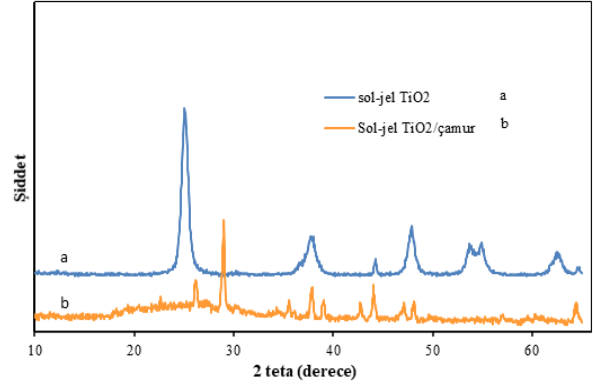
Şekil 1. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen ve ticari TiO₂ nanopartiküllerinin XRD analiz sonuçları

Eşitlik 3' de D_p , nanometre cinsinden kristal boyutu; K , sabit 0.94; λ (0.154056 nm), Cu-K α ışınması ile elde edilen X ışınım dalga boyu; β . XRD' den elde edilen grafikte, maksimum şiddete sahip pik'in tam yarı şiddetinde iken pik genişliği arasında çizilen doğrunun bittiği noktaların dik olarak X eksenine indirildiği değerler arasındaki farkın (FWHM) bulunarak buradan itibaren uzunluk olarak elde edilen pik genişliğinin radyana dönüştürülerek sistemdeki açı cinsinden değeridir. Burada θ , kırınım açısı olan Bragg açısıdır. Analizden elde edilen değer 2θ , θ ya oradan da radyana dönüştürülür. Elde edilen değerler yerlerine yerleştirilerek kristal boyut hesaplaması yapılır.

Şekil 1'e Scherrer denklemi uygulandığında ticari ve sol-jel TiO₂ için kristal boyut değeri ortalama olarak 12.24 nm olarak hesaplanmıştır. Ticari olarak Sigma firmasından temin edilen TiO₂ nanopartikülünün boyutu 21 nm iken kristal boyutu hesaplama sonucu 12.24 nm elde edilmiştir. Eşitlikten elde edilen kristal boyutu ile partikül boyutu birbirinden farklı değerlerdir. Birden çok kristal bir araya gelerek partikülü meydana getirmektedir. Dolayısıyla bir malzemenin kristal boyutu nanometre boyutunda iken aynı malzemenin partikül boyutu daha büyük olabilir.

Şekil 2'de sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ ve sol-jel TiO₂/aktif çamur nanopartiküllerinin XRD analiz sonuçları verilmiştir. Sol-jel TiO₂/aktif çamur spektrumunda birkaç güçlü ve keskin ve çok sayıda küçük pikler göze çarpmaktadır. Bunun nedeninin aktif çamur içerisinde var olan birçok mineralden ileri geldiği düşünülmektedir. TiO₂/aktif çamur için, maksimum pik aktif çamurun en önemli minerali olan kuvars (SiO₂) 'ye karşılık gelir (Aware ve Jadhav, 2016; Cheng vd., 2016; Lin vd., 2013). TiO₂/aktif çamur

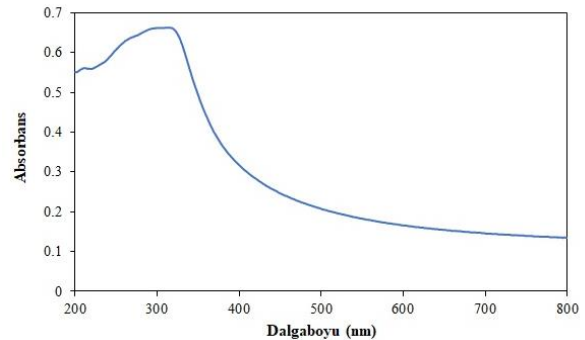
yüksek termal kararlılığa sahiptir. Bu durum anatazdan rutil faza TiO₂ faz dönüşümünü inhibe etmiştir. Bu sonuç, aktif çamurda SiO₂' nin varlığına bağlı olabilir. Çünkü Si⁴⁺ iyonunun yarıçapı (0.40 Å) Ti⁴⁺ iyonunun yarıçapından (0.61 Å) daha küçüktür.



Şekil 2. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ nanopartikülü ve sol-jel TiO₂/aktif çamurun XRD sonuçları

3.1.2. UV Analizleri

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂ nanopartikülünün UV analiz sonucu Şekil 3' de verilmiştir. Maksimum absorpsiyon değeri, dalga boyu 400 nm'den düşük olduğunda gözlenmiştir. Diğer bir ifade ile bu dalga boylarında TiO₂-su tamamıyla opaktır. Bu sonuç TiO₂ nanopartikülünün karakteristik özelliğinden kaynaklanmaktadır. 400 nm'den daha düşük dalga boylarında absorpsiyonda belirgin bir artış, TiO₂' nin özgün (intrinsik) bant boşluğu emilimine aittir (Karkare, 2014).



Şekil 3. TiO₂ nanopartiküllerinin UV/Vis absorpsiyon spektrumu

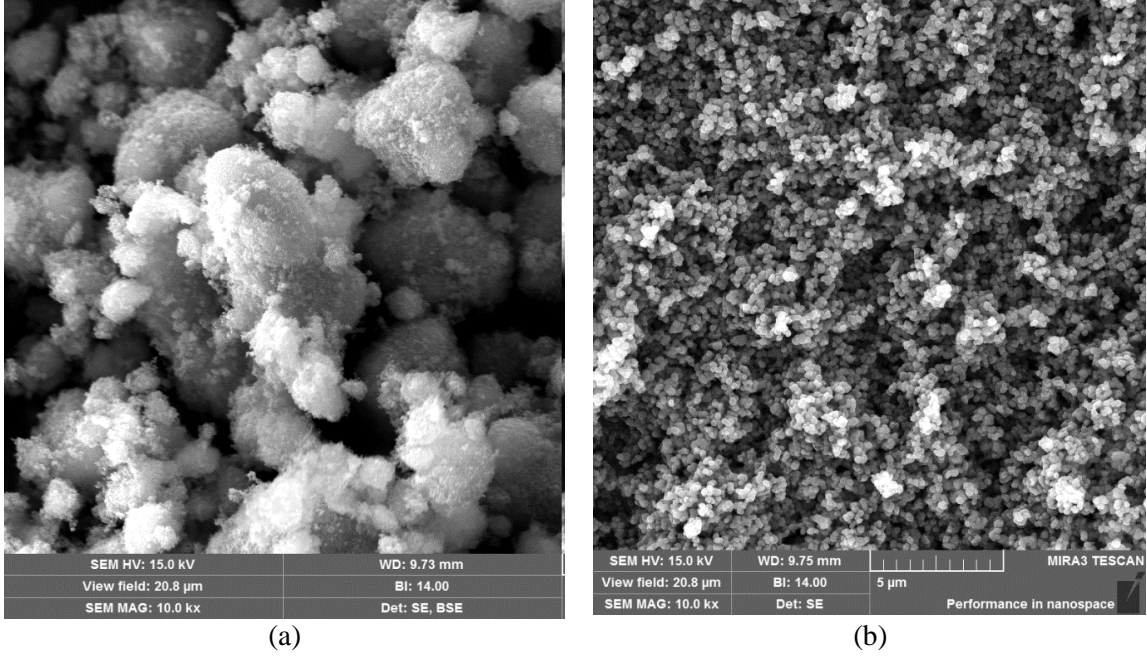
3.1.3.SEM Analizleri

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen nano boyutlu anataz formdaki TiO₂ nanopartikülleri ve TiO₂/aktif çamur görüntüleri Şekil 4 ve 5' de

görülmektedir. Şekil 4.a' da ticari olarak satın alınan TiO_2 nanopartiküllerinin, b de ise sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO_2 nanopartiküllerinin SEM görüntüleri bulunmaktadır.

SEM görüntüleri ile malzemenin boyutu şekli ve morfolojisi ile ilgili ayrıntılı bilgiler elde edilmektedir. Yapılan bu çalışmada elde edilen

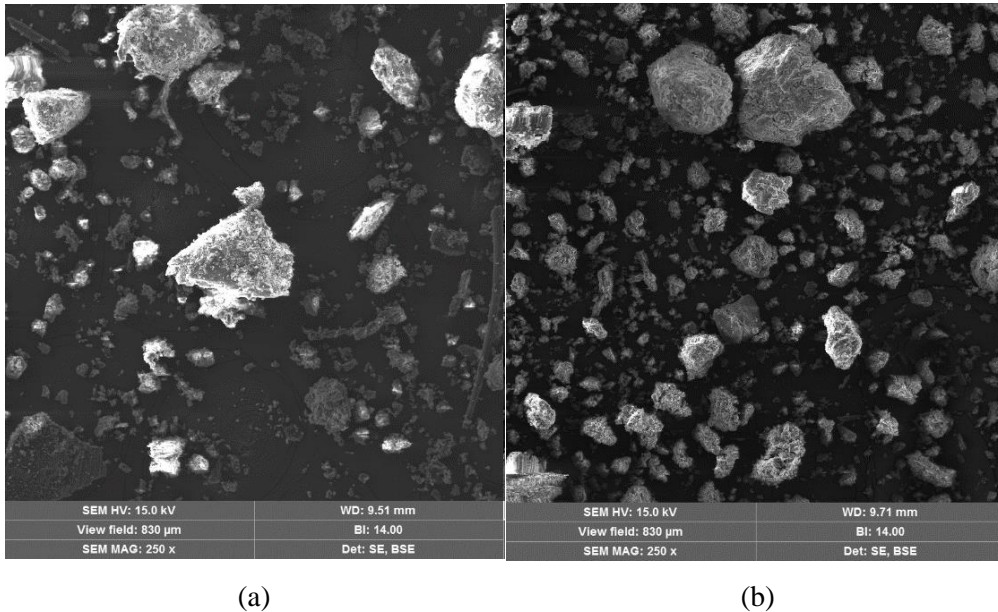
SEM görüntülerinde şekil 4a. da ki görüntüden malzemenin aglomera olduğu 4b' de ise aynı taramada daha küçük boyutlarda olduğu ve herhangi bir aglomerasyon olmadığı görülmektedir. Her iki görüntüde de malzemelerin küresel olduğu ve hatta homojen görüntünün (b)'de daha fazla sağlandığı açıkça görülmektedir.



Şekil 4. Ticari TiO_2 (a) ve sol-jel TiO_2 (b) nanopartiküllerinin SEM görüntüleri

Şekil 5'de aktif çamur (a) ve sol-jel TiO_2 /aktif çamur (b) nanopartiküllerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Aktif çamurda yüksek kül içeriğinden dolayı daha karmaşık bir fiziksel yapının ortaya çıktığı görülmektedir. Büyük partiküllerin mineral

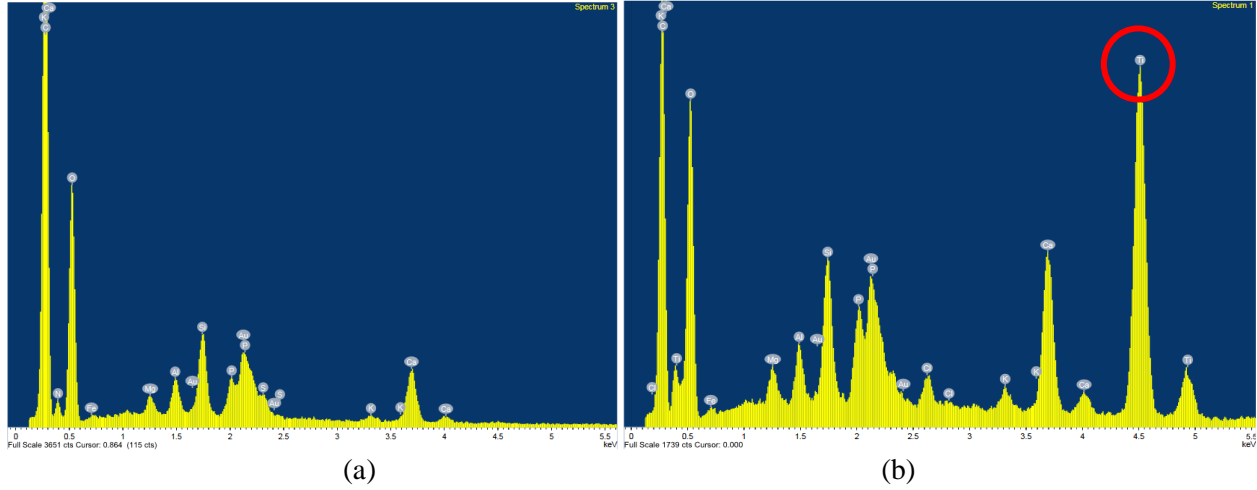
kristal pullarla kaplanarak daha büyük partikül çapı oluşturduğu tahmin edilmektedir. Sol-jel TiO_2 /aktif çamur da ise yalnız aktif çamura kıyasla daha küçük partikül çapı ve daha düzenli bir morfoloji olduğu görülmektedir.



Şekil 5. Aktif çamur (a) ve sol-jel TiO_2 /aktif çamur (b) nanopartiküllerinin SEM görüntüleri.

Enerji dağılımlı spektroskopik (EDS) analiz hem aktif çamur hem de TiO₂/aktif çamurun analizi için gerçekleştirilmiştir. EDS analizi ile herhangi bir numunenin içeriği veya numune üzerinde elementel kompozisyon tanımlanır ve EDS analizi bu amaç için kullanılan bir yöntemdir. TiO₂/aktif çamur da var olan Ti pikinin aktif çamurun EDS

spektrumunda gözlenmediği Şekil 6'da görülmektedir. EDS analizi ile TiO₂/aktif çamur spektrumu sentezinin gerçekleştiğini kanıtlar niteliktedir. Ayrıca EDS analizi sonrasında Si, Fe, O, C, Ca gibi farklı minerallere ait pikler görülmektedir.



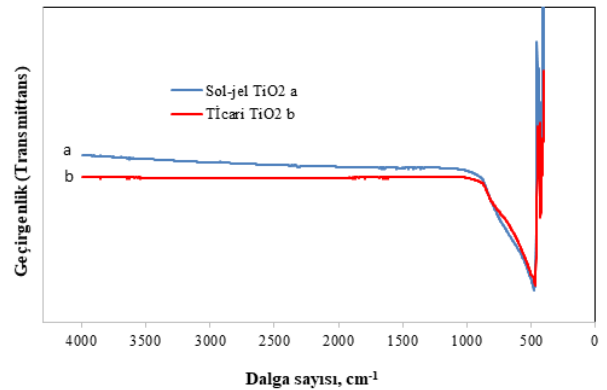
Şekil 6. Aktif çamur (a) ve TiO₂/aktif çamurun (b) EDS spektrumları.

3.1.4. FTIR Spektrumları

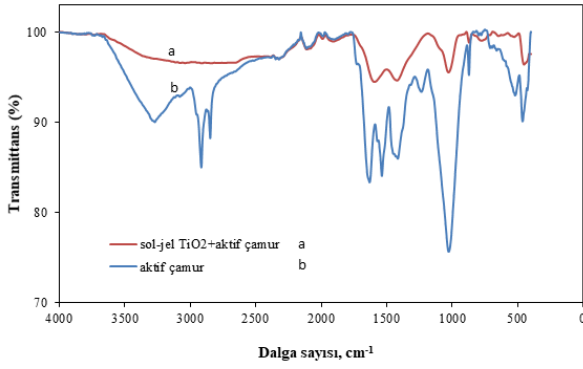
Sol-jel yöntemi ile sentezlenen nano boyutlu anataz formdaki TiO₂ nanopartikülleri ve TiO₂/aktif çamur nanomalzemelerinin yüzey özelliklerini belirlemek için Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR, Bruker Model: Tensor II) kullanılmıştır. Tüm ölçümler malzemelerin toz formu kullanılarak incelenmiştir. Şekil 7'de ticari olarak satın alınan ve sentezlenen TiO₂ nanopartiküllerinin FTIR spektrumları verilmiştir. Bu spektruma göre, 500-660 cm⁻¹ aralığındaki güçlü bandın TiO₂'nin karakteristik durumu ile ilişkili olduğu söylenebilir. Ayrıca 500 cm⁻¹'e yakın pik tipik Ti-O-Ti titreşiminden kaynaklanmaktadır (Lei vd., 2014; Vasei vd., 2014, Hamaloğlu vd., 2019). Ticari ve sentezlenen TiO₂ nanopartikülünün spektrumda görülen pikleri uyum içerisindedir.

Şekil 8' de 105 °C' de 6 saat kurutulan ve elenerek 0.3 mm boyutuna küçültülen aktif çamur ve sol-jel TiO₂/aktif çamur nanopartiküllerinin FTIR analiz sonuçları görülmektedir. Aktif çamurda 3000-3500 cm⁻¹ de görülen pik, hidroksil fonksiyonel grupların O-H gerilme titreşimine dayanmaktadır. 2925 ve 2855 cm⁻¹ 'de metilen gruplarından hem asimetric hem de simetric C-H gerilme titreşimleri, lipidlerin yağ asitlerinden kaynaklanmaktadır. Bu pikler sol-jel TiO₂/aktif çamurda kaybolmuştur. 1650, 1540 ve 1200-1360

cm'de absorpsiyon piklerinin C=O, C-N ve N-H titreşimlerinden sırasıyla proteinlerin amid I, amid II ve amid III' ü ile ilişkili olduğu ortaya konulmuştur (Li vd., 2014). Aktif çamurdaki yüksek kül içeriği 1000-1170 cm⁻¹ 'de büyük bir karakteristik pikin meydana gelmesine katkıda bulunmuştur (Cheng vd., 2016). Ayrıca yaklaşık olarak 1080 cm⁻¹ civarında görülen pikler siloksan (Si-O-Si) ve Si-O-C gruplarının var olduğunu göstermektedir. Sol-jel TiO₂/aktif çamurda 400-700 cm⁻¹ aralığında görülen pikler, Ti-O ve Ti-O-Ti gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Sharaf El-Deen ve Zhang 2016).



Şekil 7. Sol-jel TiO₂ ve ticari TiO₂ nanopartiküllerinin FTIR analiz sonuçları



Şekil 8. Sol-jel TiO₂/aktif çamur ve aktif çamurun FTIR analiz sonuçları

3.2. Adsorpsiyon Sonuçları

3.2.1. Adsorban Seçimi

Adsorpsiyon deneylerinin ilk aşaması olan adsorban belirleme çalışmalarında, çözeltiden Cu (II) iyonlarını en iyi adsorplayan adsorbanın belirlenmesi amaçlanmıştır. 50 ppm sabit Cu (II) derişiminde ve ortam pH'ında (pH=4.21) yapılan deneyler, sabit 10 mg/L adsorban miktarında 6 saat temas süresinde gerçekleştirilmiştir. Burada adsorban olarak sol-jel yöntemi ile üretilen saf TiO₂ nanopartikülü, 25°C' de kurutulan TiO₂/aktif çamur bileşimi, 300°C' de kalsine edilen TiO₂/aktif çamur ve 400°C' de kalsine edilen TiO₂/aktif çamur kullanılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar % adsorplanan miktar olarak Tablo1' de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, çözeltilerden Cu (II) adsorpsiyonu için en iyi adsorban TiO₂/A.Ç. (25°C) olarak belirlenmiştir. Bunun nedeni artan kalsinasyon sıcaklığı ile birlikte nanopartiküllerin aglomerasyona uğraması veya sinterleşmesi sonucu gözeneklerinin yok olmasıdır. Bundan sonraki adsorpsiyon deneylerinde adsorban olarak TiO₂/A.Ç. (25 °C) kullanılmıştır.

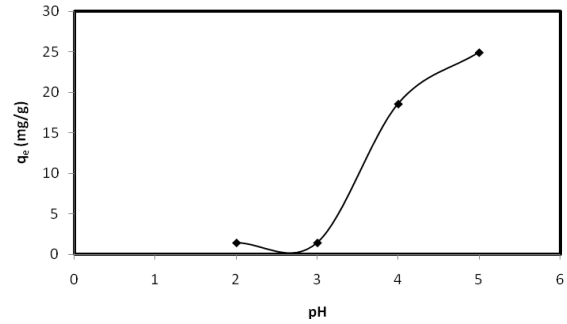
Tablo1. Farklı adsorbanlar ile Cu (II) adsorpsiyon sonuçları

Adsorban	% Adsorplanan Miktar
TiO ₂	25
A.Ç.	56
TiO ₂ /A.Ç. (25°C)	85
TiO ₂ /A.Ç. (300°C)	68
TiO ₂ /A.Ç. (400°C)	27

3.2.2. pH Etkisi

Ağır metal çözeltisinin pH'sı, adsorbanlar üzerine metal iyonlarının emilimini etkileyen önemli bir parametre olarak tanımlanmaktadır (Fu ve Viraraghavan, 2001). Bu nedenle Cu (II) adsorpsiyon deneyleri, Cu (II) iyonlarında çökme gözlenmeyen bir pH aralığında araştırılmıştır. Bu

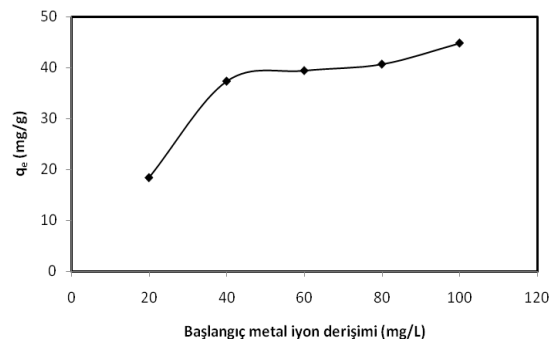
amaçla Cu (II) çözelti pH değerleri 2-5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar oda sıcaklığında 10 g/L adsorban miktarı ve 50 mg/L Cu (II) derişiminde 180 dk temas süresinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 9'da sunulmuştur ve şekil incelendiğinde pH değeri arttıkça Cu (II) gideriminde artış görülmüştür. Çözeltilerden Cu (II) giderimi için optimum pH değeri 5 olarak belirlenmiştir. pH'nın 6.0'dan büyük olduğu değerlerde bakır çözeltisi içerisindeki Cu (II) iyonlarının hidroliz olması sonucunda hidrokso Cu(II) iyonları oluşarak mavi renkli bakır (II) hidroksit olarak çökme gerçekleşmektedir. Bu nedenle deney sonucunda elde edilen pH 5 değerinde çökme gözlenmediği için sadece adsorpsiyon ile giderim sağlanmaktadır (Wu, 2007).



Şekil 9. Cu (II) adsorpsiyonunda pH etkisi

3.2.3. Başlangıç metal iyon derişim etkisi

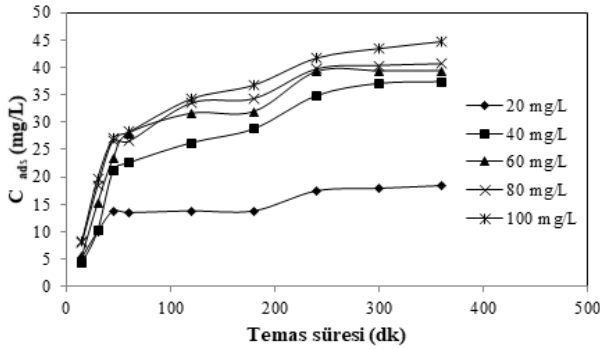
Başlangıç metal iyon derişim etkisi oda sıcaklığında (25 °C) incelendi. Bunun için Cu (II) metalinin başlangıç derişimleri 20-100 mg/L aralığında, 10 mg/L sabit adsorban miktarında ve pH 5'te incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 10'da verilmiştir. TiO₂/A.Ç. (25 °C)' un adsorpsiyon kapasitesi artan başlangıç metal iyon derişimi ile artış göstermiştir. 20 mg/L başlangıç Cu (II) metal iyon derişiminde adsorplanan miktar 18.41 mg/g iken, 100 mg/L başlangıç Cu (II) metal iyon derişiminde adsorplanan miktar 44.76 mg/g olarak belirlenmiştir.



Şekil 10. Adsorpsiyona başlangıç metal iyon derişimi etkisi

3.2.4. Temas Süresi Etkisi

Adsorpsiyon sisteminin dengeye ulaşması için gereken süreyi belirlemek amacı ile temas süresinin Cu (II) adsorpsiyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 11’de gösterilmiştir. Cu (II) 'nin adsorplanan derişiminin ilk 45 dakika içinde hızla arttığı görülmektedir. Bunun nedeni; adsorpsiyon işleminin başlangıcında, adsorban yüzeyi üzerindeki aktif adsorpsiyon bölgelerinin boş olmasından dolayı ile metal iyonunun kolayca etkileşime girebilmektedir (Ozdes vd., 2011). Temas süresinin 360 dakikaya kadar devam etmesiyle, adsorban yüzeyi doygunluğa ulaşp Cu (II) 'nin adsorpsiyonunun daha yavaş bir artış hızıyla artmaya devam ettiği ve dengeye ulaştığı görülmektedir (Şekil 11). Yavaş adsorpsiyonun sebebinin; çözünen maddenin, adsorbanın gözenek içlerine doğru difüze olmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. 360 dakikadan sonra elde edilen verilerde, adsorplanan Cu (II) metal iyon derişiminde önemli bir değişiklik fark edilmemiştir. Bu nedenle, yapılan çalışmada adsorpsiyon sisteminin dengeye ulaşma süresi 360 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 11. Adsorpsiyona temas süresi etkisi.

3.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesinde, adsorbat ve adsorban arasında gerçekleşen mekanizmanın türünü belirlemek amacı ile kullanılan çeşitli kinetik modeller vardır. Bunlar; sözde birinci dereceden

kinetik model (Pseudo-first-order kinetik model), sözde ikinci dereceden kinetik model (pseudo-second-order kinetik model) ve partikül içi difüzyon modeli (Intra-particle diffusion model) olmak üzere üç kısımda incelenmiştir.

Sözde birinci derece kinetik model,

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$

Burada, q_e denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_1 hız sabiti (dk^{-1}), t ise temas süresidir. Hız sabiti k_1 , $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, teorik q_e değeri ise grafiğin kesim noktasından hesaplanır.

Sözde ikinci derece kinetik model,

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

Burada, q_e denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), k_2 hız sabiti ($g/mg.dk$) dir. Başlangıç adsorpsiyon hızı ise $h = k_2 \cdot q_e^2$ dir. Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin kesim noktasından ve eğiminden hesaplanır.

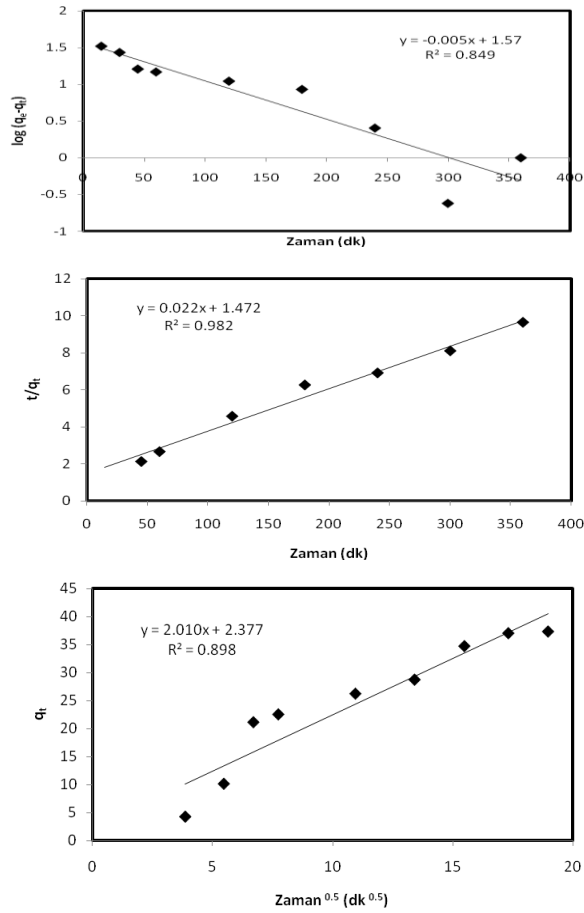
Partikül içi difüzyon modeli,

$$q_t = k_i \times t^{0.5} + C \quad (6)$$

Burada, k_i partikül içi difüzyon hız sabiti ($mg/g.dk^2$), C adsorban ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir. Hız sabiti k_i , q_t 'nin $t_{1/2}$ karşı çizilen grafiğinin eğiminden C ise kesim noktasından hesaplanır. Tablo 2’de ve Şekil 12’de 25 °C’de elde edilen kinetik veriler bulunmaktadır. Elde edilen sonuçlar sistemin sözde ikinci derece kinetik modele uyduğunu göstermiştir.

Tablo 2. $TiO_2/A.Ç.$ ile Cu (II) adsorpsiyon sistemi için elde edilen kinetik veriler

Adsorban	Sözde Birinci Derece Kinetik Model				Sözde İkinci Derece Kinetik Model			Partikül içi difüzyon		
	q_e (mg/g)	k_1	q_1 (mg/g)	R^2	k_2	q_2 (mg/g)	R^2	k_i	C (mg/g)	R^2
$TiO_2/A.Ç.$ (40mg/L)	37.30	0.011	4.80	0.84	0.0003	45.45	0.98	2.01	2.37	0.89
$TiO_2/A.Ç.$ (60mg/L)	39.36	0.011	4.30	0.71	0.0002	50.00	0.96	1.97	6.13	0.84
$TiO_2/A.Ç.$ (80mg/L)	40.63	0.011	4.39	0.86	0.0004	47.61	0.99	1.87	8.69	0.85
$TiO_2/A.Ç.$ (100mg/L)	44.76	0.006	4.29	0.81	0.0003	52.63	0.99	2.08	8.45	0.89



Şekil 12. $TiO_2/A.C.$ ile $Cu(II)$ adsorpsiyon sistemi için elde edilen sözde birinci derece, sözde ikinci derece kinetik model ve partikül içi difüzyon sonuç grafikleri (40 mg/L)

3.4. Adsorpsiyon İzotermi

Denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak araştırılmıştır. Langmuir izotermi tek tabakada adsorpsiyon gerçekleştiğini ve yüzeyin homojen olduğunu kabul eden izoterm tipidir. Langmuir izoterm denklemi Eşitlik 7 ile verilmiştir.

$$q_e = \frac{Q^o b C_e}{1 + b C_e} \quad (7)$$

Burada; q_e birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g), C_e adsorpsiyondan sonra sıvıda adsorplanmadan kalan derişimi (mg/L), Q^o adsorbatın adsorptivitesine bağlı olan sabit (mg/g), b adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit (L/mg)'dir. $TiO_2/A.C.$ ($25^\circ C$) için Q_o ve b değerleri sırasıyla 47.61 ve 0.0015 olarak bulunmuştur. Ancak Langmuir izotermi yüzeyin homojen olduğunu kabul eden sistemlerde geçerli olduğundan dolayı heterojen adsorpsiyon sistemlerinde denge durumunu tanımlamada yetersiz kalmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda Henry yasayı geçerli olduğu durumda C_e çok küçük olmaktadır. Bu nedenle adsorpsiyonun

uygunluğunu belirlemek amacı ile boyutsuz R_L (dağılıma sabiti) hesaplanır (Eşitlik 8) (Tablo 3).

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_o} \quad (8)$$

Burada; C_o maddenin çözelti içerisindeki başlangıç derişimi, b (Q_o) Langmuir sabitidir (Basibuyuk ve Forster, 2003; Bayat, 2002).

Tablo 3. Adsorpsiyon sistemi için R_L değer aralıkları

R_L Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

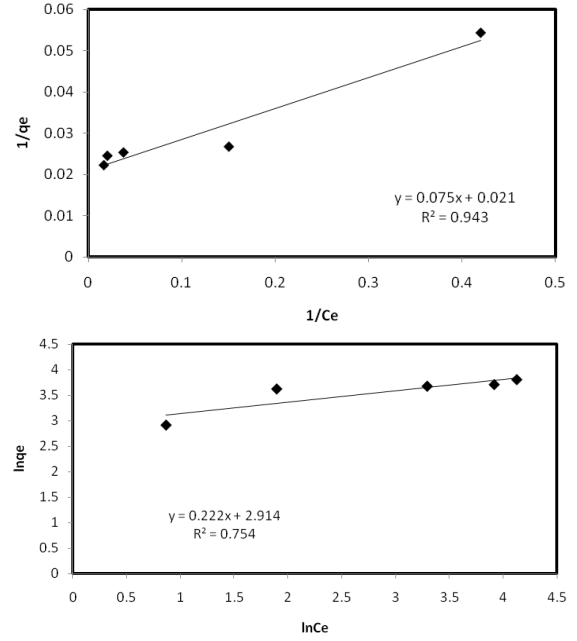
$TiO_2/A.C.$ ($25^\circ C$) için R_L değeri 0 ile 1 arasında bulunmaktadır. Bu sonuç adsorpsiyon sistemini elverişli olarak tanımlamaktadır.

Freundlich izotermi aşağıda verilen Eşitlik 9 ile ifade edilmektedir.

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (9)$$

Burada; k_f sıcaklığa, adsorbana ve adsorplanan bileşiğe bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti, n adsorpsiyon derecesi, q_e birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g), C_e adsorpsiyondan sonra sıvıda kalan maddenin derişimi (mg/L)'dir. Tablo 3'den ve Şekil 13'den de görüldüğü üzere $TiO_2/A.Ç.$ ($25^\circ C$) için k_f ve $1/n$ değerleri 2.91 ve 0.22 olarak belirlenmiştir. $1/n$ heterojenite faktörüdür. Yüzey ne kadar heterojense $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Ayrıca $1/n$ değeri adsorban/adsorbat sisteminin uygunluğu ve kapasitesi hakkında bilgi verir. Pek çok durumda $1 < n < 10$ arasındaki değerler adsorpsiyonun verimli olduğunu ifade etmektedir (Bhattacharya ve Sharma, 2005; Shahwan ve Erten, 2002).

Tablo 4 incelendiğinde $TiO_2/A.Ç.$ ($25^\circ C$) ile Cu (II) gideriminde adsorpsiyon sisteminin Langmuir izotermine daha uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 13. Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri

Tablo 4. Langmuir ve Freundlich izoterm ve korelasyon sabitleri

Freundlich izotermi			Langmuir izotermi			
k_F (L/g)	$1/n$	R^2	Q_0 (mg/g)	b (L/mg)	R_L	R^2
2.91	0.22	0.75	47.61	0.0015	0.86	0.94

3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Serbest enerji (ΔG), entalpi (ΔH) ve entropi (ΔS) değişimini içeren termodinamik parametreler $TiO_2/A.Ç.$ ($25^\circ C$) ile Cu(II) ağır metalinin adsorpsiyonunun termodinamik özelliklerini belirlemek için kullanılmıştır. Adsorpsiyon sisteminin serbest enerjisi, entalpisi ve entropisi aşağıda verilen eşitlikler ile hesaplanmıştır (Eşitlik 10 ve Eşitlik 11) (Dakiky vd., 2002).

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (10)$$

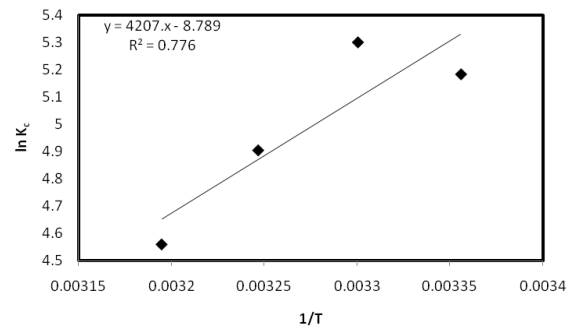
Burada; R gaz sabiti (8.314 j/mol K), T mutlak sıcaklık (Kelvin), K_c denge sabitidir.

$$\ln K_c = \frac{(\Delta S - \Delta H)}{R} \times \frac{1}{T} \quad (11)$$

ile ifade edilir.

$\ln K_c - 1/T$ değerlerinin grafiğinin çizilmesi ile oluşan doğrunun eğimi ΔH , kesim noktası ise ΔS değerini vermektedir. Negatif ΔH değerleri adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu, negatif ΔG değerleri ise adsorpsiyon sisteminin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Adsorpsiyon

sisteminin entalpi değerleri adsorpsiyonun tipi hakkında bilgi verir. Entalpi değerleri 2.1-20.9 kJ/mol aralığında ise adsorpsiyon fiziksel, 20.9-418.4 kJ/mol aralığında ise adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon meydana gelmektedir. Şekil 14 ve Tablo 5'te $TiO_2/A.Ç.$ ($25^\circ C$) ile Cu (II) adsorpsiyon sistemi için hesaplanan termodinamik parametreler verilmiştir. Çizelgeye bakıldığında sistemin ΔG değerinin negatif olduğu görülmektedir yani adsorpsiyon kendiliğinden olmaktadır. ΔH değerine bakıldığında ise sistemin ekzotermik olduğu ve adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon olduğu görülmektedir.



Şekil 14. Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik grafikler

Tablo 5. TiO₂/A.Ç. (25°C) ile Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonu için termodinamik parametreler (40 mg/L).

Cu (II) derişimi	T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	R ²
40 mg/L	298	-12.845	-30.603	0.932
	303	-13.357		
	308	-12.561		
	313	-11.866		

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, TiO₂ nanopartikülü ve TiO₂/aktif çamur bileşimi sol-jel yöntemi ile sentezlenmiş ve sulu ortamlardan Cu (II) giderim potansiyelleri araştırılmıştır. Öncelikle sentezlenen materyallerin karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiş, XRD analizi sonucunda saf TiO₂ nanopartiküllerinin anataz formda olduğu, ayrıca TiO₂/aktif çamur bileşimi için, maksimum pikin aktif çamurun en önemli minerali olan kuvars (SiO₂) pikine karşılık geldiği görülmüştür. UV-VIS analizi sonucunda TiO₂ nanopartikülünün maksimum absorbans değeri, dalga boyu 400 nm den daha düşük olduğunda ortaya çıkmıştır. SEM analizi sonucu sentezlenen TiO₂ nanopartikülünün küresel olduğu ve TiO₂/aktif çamur da yalnız aktif çamura kıyasla daha küçük partikül çapı ve daha düzenli bir morfoloji olduğu görülmüştür. EDS analizinde hem aktif çamurun hem de TiO₂/aktif çamurun kantitatif analizi gerçekleştirilmiştir. TiO₂/aktif çamur da var olan Ti pikinin aktif çamurun EDS spektrumunda gözlenmediği açıkça görülmüştür. TiO₂ nanopartikülü ve TiO₂/aktif çamurun FTIR spektrumlarında ortaya çıkan karakteristik piklerin

var olduğu görülmüştür. Karakterizasyonlardan sonra yapılan adsorpsiyon testlerinde Cu (II) giderimini etkileyen adsorban seçimi, pH, temas süresi, başlangıç metal iyon derişimi gibi parametreler incelenmiştir. Adsorban seçimi için yapılan deneylerde TiO₂, TiO₂/A.Ç. (25 °C), TiO₂/A.Ç. (30°C), TiO₂/A.Ç. (400°C) adsorbanları denenmiş ve %85 giderim ile en iyi sonucu TiO₂/A.Ç. (25°C)' nin verdiği tespit edilmiştir. Optimum pH değeri 5 olarak belirlenmiş, Cu (II) gideriminde adsorplanan ağır metal derişimi ilk 45 dakika hızlı gerçekleşmiş ve 360 dakikada denge süresine ulaşıldığı görülmüştür. 20 mg/L başlangıç Cu (II) derişiminde adsorplanan miktar 18.41 mg/g iken 100 mg/L başlangıç Cu (II) metal iyon derişiminde adsorplanan miktar 44.76 mg/g olduğu hesaplanmıştır. Yapılan izoterm çalışmalarında ise adsorpsiyon sisteminin kapasitesinin Langmuir izotermine daha iyi uyum sağladığı ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 47.61 mg/g olduğu hesaplanmıştır.

Çeşitli adsorbanlar ile yapılan Cu (II) giderim çalışmaları literatür ile kıyaslanarak Tablo 6' da verilmiştir. Adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde TiO₂/A.Ç. nanopartikülünün adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması Cu (II) giderimi için uygun potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Kinetik çalışmalar sistemin yalancı ikinci dereceden kinetiğe uyduğunu ve termodinamik çalışmalar ise adsorpsiyon sisteminin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen TiO₂/A.Ç. bileşiminin Cu (II) gideriminde etkili bir adsorban olduğu belirlenmiştir.

Tablo 6. Çeşitli adsorbanların Cu (II) adsorpsiyon kapasiteleri.

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referans
TiO ₂ /A.Ç. nanopartikülü	47.61	Bu çalışma
Selüloz	1.01	(Okieimen vd., 2005)
Selüloz-poliakrilonitril kompoziti	11.85	(Okieimen vd., 2005)
Al ₂ O ₃ nanopartikülü	8.75	(Sun vd., 2013)
Demir oksit nanopartikülü	1.26	(Lee vd., 2012)
Demir oksit nanopartikülü	19.61	(Tamez vd., 2016)
Silika kaplı manyetik nanopartikül	143	(Plohl vd. 2019)
Kadmiyum sülfid nanopartikül	200	(Golkhah vd. 2017)
Origanum nanopartikülü	1.86	(Al-Senani ve Al-Fawzan 2018)
Lavandula nanopartikülü	1.79	(Al-Senani ve Al-Fawzan 2018)
Nanosilika partiküller	3.73	(Moftakhar vd., 2016)

Teşekkür

Bu çalışma, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) tarafından **M-648** proje numarası ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Al-Senani, G.M. ve Al-Fawzan, F.F., 2018. Study on adsorption of Cu and Ba from aqueous solutions using nanoparticles of *Origanum* (OR) and *Lavandula* (LV). *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2018, 1-8.
- Aware, D.V., ve Jadhav, S.S., 2016. Synthesis, characterization and photocatalytic applications of Zn-doped TiO₂ nanoparticles by sol-gel method. *Applied Nanoscience*, 6(7) 965–972.
- Basibuyuk, M. ve Forster, C.F., 2003. An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. *Process Biochemistry*, 38, 1311-1316.
- Bayat, B., 2002. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes: I. The case of nickel(II), copper(II) and zinc(II). *Journal of Hazardous Materials*, 95, 251-273.
- Bhattacharya, K.G. ve Sharma, A., 2005. Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder". *Dyes and Pigments*, 65, 51-59.
- Cheng, J., Ding, L., Lin, R., Liu, M., Zhou, J. ve Cen, K., 2016. Physicochemical characterization of typical municipal solid wastes for fermentative hydrogen and methane co-production. *Energy Conversion and Management*, 117, 297–304.
- Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A. ve M. Mer'eb, M., 2002. Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in Environmental Research*, 6, 533-540.
- Deliyanni, E.A., Lazaridis, N.K., Peleka, E.N. ve Matis, K.A., 2004. Metals Removal from Aqueous Solution by Iron-Based Bonding Agents. *Environmental Science and Pollution Research*, 11(1), 18-21.
- Demirkiran, N., ve Künkül, A., 2011. Recovering of copper with metallic aluminum. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 21(12), 2778-2782.
- Da Fonseca, M. G., De Oliveira, M.M. ve Luiza N.H.A., 2006. Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 288-92.
- Fu, Yuan, Xin Liu, ve Guanyi Chen. 2019. Adsorption of heavy metal sewage on nano-materials such as titanate/TiO₂ added lignin. *Results in Physics* 12: 405-11.
- Fu, Y. ve Viraraghavan, T., 2001. Fungal decolorization of dye wastewaters: A review. *Bioresource Technology*, 79, 251-262
- Golkhah, S., Mousavi, H.Z., Shirkhanloo, H. ve Khaligh, A., 2017. Removal of Pb(II) and Cu(II) Ions from Aqueous Solutions by Cadmium Sulfide Nanoparticles. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(2), 105-117.
- Hamaloğlu, K.Ö., Sağ, E., Kip, Ç., Şenlik, E., Kaya, B.S., Tuncel, A. 2019. Magnetic-porous microspheres with synergistic catalytic activity of small-sized gold nanoparticles and titania matrix. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 13(3), 574-585.
- Karkare, M.M., 2014. Choice of precursor not affecting the size of anatase TiO₂ nanoparticles but affecting morphology under broader view. *International Nano Letters*, 4(3), 111
- Lee, S.M., Laldawngliana, C. ve Tiwari, D., 2012. Iron oxide nano-particles-immobilized-sand material in the treatment of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) contaminated waste waters. *Chemical Engineering Journal*, 195-196, 103-111.
- Lei, X.F., Xue, X.X. ve Yang, H.H., 2014. Preparation and characterization of Ag-doped TiO₂ nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light. *Applied Surface Science*, 321, 396-403.
- Li, X., Dai, X., Takahashi, J., Li, N., Jin, J., Dai, L. ve Dong, B., 2014. New insight into chemical changes of dissolved organic matter during anaerobic digestion of dewatered sewage sludge using EEM-PARAFAC and two-dimensional FTIR correlation spectroscopy. *Bioresource Technology*, 159, 412–420
- Lin, C., Zhu, W. ve Han, J. 2013. Strength and Leachability of Solidified Sewage Sludge with Different Additives. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25(11), 1594–1601.
- Liu, D., Sun, D. ve Li. Y., 2011. Removal of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by polyaniline on sawdust. *Separation Science and Technology*, 46(2), 321-29.
- Moftakhar, M. K., Yaftian, M.R. ve Ghorbanloo, M., 2016. Adsorption efficiency, thermodynamics and kinetics of Schiff base-modified nanoparticles for removal of heavy metals. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(7), 1707–1722.

- Nguyen, N.V., Jeong, J., ve Lee, J.C., 2013. Removal of chromium(VI) from the leachate of electronic scrap using non-ionic Amberlite XAD-7HP resin. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 88(6), 1014-22.
- Okieimen, F.E., Sogbaike, C.E. ve Ebhoaye, J.E., 2005. Removal of cadmium and copper ions from aqueous solution with cellulose graft copolymers. *Separation and Purification Technology*, 44(1), 85–89.
- Ozdes, D., Duran, C. ve Senturk, H.B., 2011. Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. *Journal of Environmental Management*, 92, 3082-3090
- Plohl, O., Finšgar, M., Gyergyek, S., Ajdnik, U., Ban, I ve Zemljič, L.F., 2019. Efficient Copper Removal from an Aqueous Environment using a Novel and Hybrid Nano-adsorbent Based on Derived-Polyethyleneimine Linked to Silica Magnetic Nanocomposites. *Nanomaterials*, 9(2), 209.
- Sandell, E.B., 1948. Colorimetric Determination of Traces of Gold. *Analytical Chemistry*, 20(3), 253-256.
- Senturk, I., Buyukgungor, H. ve Geyikci, F. 2016. Biosorption of phenol from aqueous solutions by the *Aspergillus niger* biomass: comparison of linear and non-linear regression analysis. *Desalination and Water Treatment*, 57(41), 19529-19539.
- Shahwan, T. ve Erten, H.N., 2002. Thermodynamic parameters of Cs⁺ sorption on natural clays. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 253, 115-120
- Sharaf El-Deen, S. E.A. ve Zhang, F.S., 2016. Immobilisation of TiO₂-nanoparticles on sewage sludge and their adsorption for cadmium removal from aqueous solutions. *Journal of Experimental Nanoscience*, 11(4), 239-258.
- Spurr, R.A., ve Myers, H., 1957. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Analytical Chemistry*, 29(5), 760–762.
- Sun, W., Yin, K. ve Yu, X., 2013. Effect of natural aquatic colloids on Cu(II) and Pb(II) adsorption by Al₂O₃ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 225, 464-473.
- Tamez, C., Hernandez, R. ve Parsons, J.G., 2016. Removal of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solution using engineered iron oxide nanoparticles. *Microchemical Journal*, 125, 97-104.
- Vasei, M., Das, P., Cherfouth, H., Marsan, B. ve Claverie, J.P., 2014. TiO₂@C core-shell nanoparticles formed by polymeric nano-encapsulation. *Frontiers in Chemistry*, 2, 47, 1-9
- Wu, C.H., 2007. Studies of the equilibrium and thermodynamics of the adsorption of Cu²⁺ onto as-produced and modified carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311, 338-346
- Zhou, Y., Zhang, Z., Zhang, J. ve Xia, S., 2016. New insight into adsorption characteristics and mechanisms of the biosorbent from waste activated sludge for heavy metals. *Journal of Environmental Sciences*, 45, 248-256.

Sualtı Doğalgaz Boru Hatlarındaki Sızıntıların Eğri Uydurma Tabanlı Alınan Sinyalin Gücü Yöntemiyle Konumlandırılması

Locating Leakages In The Underwater Natural Gas Pipelines Using Curve Fitting Based Received Signal Strength Method

Yiğit MAHMUTOĞLU^{*1,a}, Kadir TÜRK^{2,b}

¹Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Bölümü, Rize

²Karadeniz Teknik Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Trabzon

• Geliş tarihi / Received: 07.06.2019

• Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 15.10.2019

• Kabul tarihi / Accepted: 20.10.2019

Öz

Doğalgaz rezervleri dünyanın belirli bölgelerinde bulunduğundan bu önemli enerji kaynağı talep merkezlerine ağırlıklı olarak sualtı boru hatları yardımıyla iletilmektedir. Sualtı doğalgaz boru hatları başta iç/dış korozyon olmak üzere doğa ve insan kaynaklı bazı nedenlerden dolayı delinip denize gaz sızdırabilir. Bu nedenle sualtı doğalgaz boru hatlarındaki (SDBH) sızıntıların tespiti ve konumlandırılması enerji güvenliğini sağlama ve çevre kirliliğinin önüne geçmede önemli bir yere sahiptir. Bu çalışmada, SDBH'lerde ortaya çıkabilecek deliklerin yerlerinin belirlenebilmesi amacıyla sinyal güçlerine eğri uydurmaya dayalı bir yöntem önerilmiştir. Önerilen yöntemin konumlandırma başarımı, zamanla değişen çok yollu bir sualtı akustik kanalının ve gerçek hayatta kullanılan bir sualtı doğalgaz boru hattının parametrelerinin kullanıldığı benzetim çalışmalarıyla analiz edilmiştir. Sayısal sonuçlar, bu zamanla değişen çok yollu sualtı akustik kanalı için sızıntıların alıcı sayısı, ortam gürültüsü ve deniz dalga yüksekliğine bağlı olarak kilometrelerce uzaktan konumlandırılabilirliğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Konum Tespiti, Pasif Akustik, Sızıntı, Sualtı Doğalgaz Boru Hattı.

Abstract

Since natural gas reserves are located in certain regions of the world, this important energy resource is transported to demand centers mainly by means of underwater pipelines. Underwater natural gas pipelines can be punctured and so the natural gas may leak into the sea due to especially internal/external corrosion and nature and man-made based reasons. For this reason, detecting and locating leakages in the underwater natural gas pipelines has an important role in ensuring energy security and preventing environmental pollution. In this study, a curve fitting to signal strength based method is proposed for positioning the leakages. The localization performance of the proposed method is analyzed by simulation studies using a time-varying multipath underwater acoustic channel and parameters of a real life underwater natural gas pipeline. Numerical results show that for the time-varying multipath underwater acoustic channel leakages can be located with low errors from kilometers away depending on receiver number, ambient noise and sea wave height.

Keywords: Localization, Passive Acoustic, Leakage, Underwater Natural Gas Pipeline.

^a Yiğit MAHMUTOĞLU; yigit.mahmutoglu@erdogan.edu.tr, Tel: (0464) 223 75 18 (dâhili: 1580), orcid.org/0000-0003-4409-2587

^b orcid.org/0000-0002-4504-8417

1. Giriş

Doğalgazın üretildiği bölgelerden talep merkezlerine doğru taşınması için genellikle boru hatları kullanılmaktadır. Büyük bir oranı denizlerden geçen bu boru hatları üç temel nedenden dolayı delinip denize gaz sızdırabilmektedir. İlk neden olan başlangıç kusurları (tasarım/üretim/montaj) malzeme kusurları, kaynak kusurları ve büyük artık gerilmeler olarak tanımlanır. İkinci neden olan çevresel yükler (gaz akışı esnasında) dengesiz işletme basıncı, fırtına-kasırğa-dalga-akıntı, iç/dış korozyon ve deniz yatağındaki tektonik hareketleri kapsamaktadır. Üçüncü neden olan ek yükler (gaz akışı esnasında) ise gemi çapası ve balıkçılık ağlarını içermektedir (Mao vd., 2015). Sızıntı vakalarının ne sıklıkta meydana geldiğine dair bir örnek olarak Meksika Körfezindeki sualtı boru hatlarında 1967-1990 yılları arasında yaşanan 1047 sızıntı verilebilir (United Nations, 2017). Başka örnekler olarak ise 1971-2000 yılları arasında Avrupa’da sualtı boru hatlarında meydana gelen 542 sızıntı ve 2001-2011 yılları arasında İngiltere’deki sualtı boru hatlarında meydana gelen 1978 sızıntı verilebilir (United Nations, 2017; Li vd., 2016). Bu nedenle sualtı doğalgaz boru hatlarının (SDBH) izlenmesi ve sızıntı durumunda mümkün olan en hızlı biçimde müdahale edilmesi enerji güvenliğini sağlama ve çevre kirliliğinin önüne geçmede önemli bir yere sahiptir.

Literatüre bakıldığında, SDBH’lerde oluşabilecek sızıntıların tespit edilmesi, yerlerinin belirlenmesi için içsel yöntemler ve dışsal yöntemler olarak gruplandırılan çeşitli yöntemler tanıtılmıştır. Fakat dışsal yöntem olarak gruplandırılan yöntemlerden olan pasif akustik yöntemi (PAY) dışında diğer yöntemler sualtı ortamından etkilenme, yüksek maliyetli sistem gerektirme, konum tespiti yapamama gibi çok sayıda dezavantaja sahiptir (Mahmutoglu ve Turk, 2019). SDBH’lerdeki sızıntı deliklerinin konumlarının belirlenmesi için (Mahmutoglu ve Turk, 2017, 2018a,b, 2019) çalışmalarında pasif akustik tabanlı olan çeşitli yöntemler sunulmuştur. Bu çalışmalarda tek yollu sualtı akustik kanalı göz önüne alınmıştır. (Mahmutoglu ve Turk, 2018b) çalışmasında da kanalın rastgele değişim etkisi ihmal edilmiş ancak deniz yüzeyi ve tabanından dolayı oluşan yansıma etkilerini içeren çok yollu bir sualtı akustik kanalı kullanılmıştır. Ancak gerçekçi bir sualtı akustik kanalı deniz akıntıları, deniz yüzeyinin hareketli yapısı ve verici/alıcı hareketliliği nedeniyle değişken bir geometrik

yapıya, saçılım ve Doppler kayma etkilerine sahiptir.

Bu çalışmada, (Qarabaqi ve Stojanovic, 2013a) çalışmasında önerilen ve literatürde sıklıkla kullanılan oldukça gerçekçi bir sualtı akustik kanal modeli kullanılarak, SDBH’lerdeki sızıntıların konumlandırılması problemi ele alınmıştır. Deniz yüzeyinin zamanla değişim etkisinin de modellendiği bu kanal modelinde akustik yayılımın birçok fiziksel özelliği göz önünde bulundurulmuştur. Çok yollu bayılma etkisine sahip bu zamanla değişen kanalda sızıntı konumlarının tespit edilmesi için literatürde önerilmiş olan pasif akustik tabanlı yöntemler yetersiz kalmaktadır. Bu durumda sızıntıların konumlandırılabilmesi için sualtı akustik kanalının çok yolluluk etkisiyle mücadele edilmesi gerekmektedir.

Konumlandırma literatüründe kanalın çok yolluluk etkisinin azaltılması için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazılarında kullanılan erken-eksi-geç kilitlemeli çevrim, gecikme kilitlemeli çok yolluluk tahmincisi, çift delta tekniği, erken eksi geç eğimi, evre-uyumsuz gecikme kilitlemeli çok yolluluk tahmincisi ve dalgacık analizi gibi tekniklerde kanalı tanımak için vericiden alıcıya, alıcı tarafından bilinen bir eğitim dizisi gönderilmiştir (Aram vd., 2007; Marx vd., 2009; Bhuiyan ve Lohan, 2010; Tamazin vd., 2016). Başka çalışmalarda ise frekans çeşitlemesi yöntemi ve kepstrum yöntemleri kullanılmıştır (Ladha vd., 2007; Li-jun vd., 2012; Lazaro vd., 2013). Ancak bu yöntemler, doğal gereği SDBH’lerde ortaya çıkabilecek deliklerin yerlerinin tespit edilmesi için uygun değildir.

Bu çalışmada, SDBH’lerde ortaya çıkabilecek deliklerin yerlerinin belirlenebilmesi amacıyla ortalama sinyal güçlerine eğri uydurmaya dayalı yeni bir yöntem önerilmiştir. Bu yöntemde sızıntı deliklerinin konumlarının tespit edilmesi için doğrusal en küçük kareler (DEKK) ve ağırlıklandırılmış DEKK (ADEKK) algoritmaları kullanılmıştır. İncelemelerde (Qarabaqi ve Stojanovic, 2013a)’da önerilen gerçekçi sualtı akustik kanal modeli kullanılmıştır. Önerilen yöntemin ve algoritmaların başarımı çeşitli alıcı sayısı, ortam gürültüleri ve deniz yüzeyindeki dalga yükseklikleri için analizleri gerçekleştirilmiştir.

2. Sualtı Akustik Kanalı ve Ortam Gürültüsü

2.1. Sualtı Akustik Kanalı

Sualtı ortamı coğrafyaya, derinliğe sualtı şekillerine göre önemli değişikliklere sahip olduğundan sualtı akustik kanal modelleri konusunda literatürde bir fikir birliği yoktur. Kullanılan bazı kanal modellerinin, kanalın rastgele değişimlerini göz ardı etmekte (Porter ve Bucker, 1987), yüksek rüzgar hızları için tutarsız sonuçlar vermekte (Heitsenrether ve Badiey, 2004) ve yüksek hesaplama karmaşıklığına sahip olmaktadır (Peterson ve Porter, 2013). Bunların haricinde, sualtı akustik kanalı için stokastik model geliştirme amacıyla da çok sayıda araştırma gerçekleştirilmiştir (Galvin ve Coats, 1996; Wang ve Yang, 2006; Radosevic vd., 2009; Socheleau vd., 2009; Qarabaqi ve Stojanovic, 2009,2011; Tomasi vd., 2010; Zhang vd., 2010). Bahsi geçen çalışmalarda genellikle sınırlı bölgelerde yapılan akustik ölçümler kullanılarak kanal modelleri oluşturulmuştur. Ancak, yukarıda da belirtildiği gibi sualtı ortamları farklı bölgelerde birbirlerinden çok farklı özellikler gösterebilir. Bu nedenle bu çalışmalarda ortaya konulan kanal modellerinin geçerli olduğu bölgeler de kısıtlıdır.

Literatürde önerilen diğer sualtı akustik kanal modelleriyle karşılaştırılınca (Qarabaqi ve Stojanovic, 2013a)'da sualtı akustik kanalı daha gerçekçi modellenmiş olup ilgili çalışmanın yazarları kanalı tanımlamak için detaylı bir matematiksel inceleme yapmıştır. Kanal tanımlanırken akustik yayılımın fiziksel özellikleri olan alıcı/vericinin rastgele yer değiştirmeleri, Doppler etkisi, frekans tabanlı zayıflatma ve yüzey/tabana yansımaları gibi bir çok etki göz ardı edilmiştir. (Qarabaqi ve Stojanovic, 2013a)'da sualtı kanalındaki değişimler, küçük ölçekli ve büyük ölçekli olarak sınıflandırılmıştır. Değişen sistem geometrisine bağlı olarak ortaya çıkan konum belirsizliğini tanımlamak için alınan sinyalin ortalama gücünü etkileyen büyük ölçekli değişimler kullanılır. Anlık kanal tepkesindeki hızlı değişimlerden sorumlu olan küçük ölçekli değişimler ise saçılım ve Doppler etkilerini tanımlamak için kullanılır. Kısaca, vericiden gönderilen sinyal sabit geometriye sahip bir

kanalda (nominal kanal) alıcılara farklı varış açılarında ve farklı uzunluklara sahip yolları kat ederek ulaşacaktır. Büyük ölçekli değişimler, verici ile alıcı arasındaki yolun uzunluğunun rastgele değişmesine neden olmaktadır. Diğer taraftan küçük ölçekli değişimler ise verici ile alıcı arasındaki her bir yoldan ilerleyen sinyalin saçılmasına ve böylece çeşitli sayıda alt yola ayrılmasına neden olmaktadır. Literatürde sıklıkla kullanılan bu kanalın transfer fonksiyonu (1) denkleminde verilmiştir (Pedrosa vd., 2014; Kari vd., 2017; Zhao vd., 2017).

$$H(f) = \bar{H}_0(f) \sum_p h_p \gamma_p(f) e^{-j2\pi f \tau_p} \quad (1)$$

Burada, $\bar{H}_0(f)$, p , h_p , $\gamma_p(f)$ ve τ_p sırasıyla referans yol için transfer fonksiyonu, yol sayısı, yol kazancı, saçılma katsayısı ve yol gecikmesidir. Değişkenler hakkındaki detaylı bilgiler ve eşitlikler (Qarabaqi ve Stojanovic, 2013a)'da verilmiştir.

Qarabaqi ve Stojanovic tarafından önerilen bu analitik kanal modeli, yine yazarlar tarafından deneysel çalışmalar yapılarak doğrulanmış ve (Qarabaqi ve Stojanovic, 2013b)'de tanımlanan bir kanal simülatörü geliştirilmiştir. Bahsi geçen sualtı akustik kanal simülatöründe, küçük ölçekli değişimlerin benzetimleri için istatistikî denk model veya direk model kullanılmıştır. Büyük ölçekli değişimlerin etkisini ortaya koyabilmek için ise deniz tabanının ve yüzeyinin düzgün ve ses hızının sabit olduğu kabul edilerek Bellhop ya da basitleştirilmiş ışın izleme ışın seçenekleri sunulmuştur.

2.2. Sualtı Ortam Gürültüsü

Sualtı ortam gürültüsü kaynakları Gauss dağılımlı olarak modellenmektedir. Türbülans (N_t), gemi (N_s), dalga (N_w) ve termal (N_{th}) gürültüleri sualtı ortam gürültüsünü temsil etmek için kullanılan dört ana kaynaktır. (2)-(5) denklemlerinde bu gürültülerin güç spektral yoğunluklarının ampirik formülleri dB re $1\mu\text{Pa}/\text{Hz}$ cinsinden ve frekansın (kHz cinsinden) bir işlevi olarak sunulmuştur (Stefanov ve Stojanovic, 2011).

$$N_{t_dB} = 10 \log_{10} N_t(f) = 17 - 30 \log_{10}(f_0) \quad (2)$$

$$N_{s_dB} = 10 \log_{10} N_s(f) = 40 + 20(s - 0.5) + 26 \log_{10}(f_0) - 60 \log_{10}(f_0 + 0.03) \quad (3)$$

$$N_{w_dB} = 10 \log_{10} N_w(f) = 50 + 7.5\sqrt{w} + 20 \log_{10}(f_0) - 40 \log_{10}(f_0 + 0.4) \quad (4)$$

$$N_{th_dB} = 10 \log_{10} N_{th}(f) = -15 + 20 \log_{10}(f_0) \quad (5)$$

Burada w m/sn cinsinden rüzgar hızı ve s gemi aktivite faktörüdür ($0 \leq s \leq 1$). Ortam gürültüsünün toplam güç spektral yoğunluğu (6) denkleminde verilmiştir.

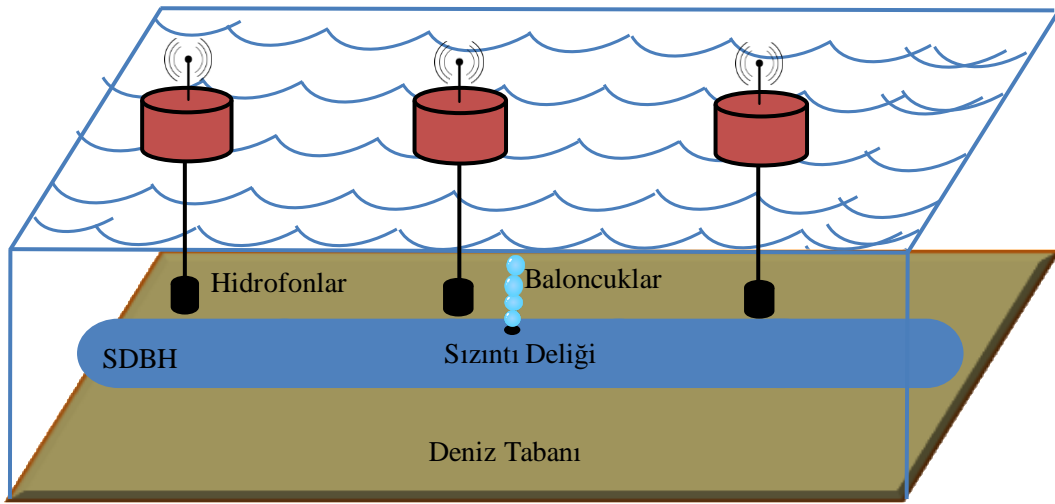
$$N(f) = N_t(f) + N_s(f) + N_w(f) + N_{th}(f) \quad (6)$$

3. Sızıntı Konumlandırma Yöntemi

Oluşturulan konumlandırma sistemi Şekil 1’de gösterilmiştir. Burada hidrofonların (alıcıların) aralarında eşit mesafe bulunan şamandıralardan SDBH’nin üstüne sarkıtıldığı varsayılmıştır. Bu hidrofonlar aracılığıyla alınan akustik sinyallerin kara ortamındaki bir merkeze gönderildiği ve

burada önerilen yöntem kullanılarak sızıntının konumlandırıldığı varsayılmıştır. SDBH’nin izlediği yol ve derinliği bilindiğinden üç boyutlu konumlandırma problemi tek boyuta indirgenmiştir.

Hidrofonlar tarafından alınan akustik sinyaller, sızıntı deliğinin çapı ve sualtı akustik kanalına göre değişiklik gösteren çok dar bir banda sahip işaretlerdir. Bu sebeple, (Mahmutoglu ve Turk, 2018a) çalışmasına benzer olarak, alıcı kısmında sızıntılardan dolayı oluşan akustik sinyalin bulunabileceği tüm spektrum 3 Hz’lik bir bant genişliğine sahip bant geçiren filtre yardımıyla taranır.



Şekil 1. Konumlandırma sistemi

Daha sonra, alınan sinyalin frekansı, benzetim sonuçları bölümünde verilen parametreler, (Mahmutoglu ve Turk, 2018a)’da verilen eşitlikler ve (7) denklemini kullanılarak delikten çıkan akustik sinyalin gücü hesaplanabilir. Filtreden geçirilen sinyallerin güçleri kaydedilir ve belirli bir süre boyunca ortalamaları alınır. Böylece ortam gürültüsünün sinyal üzerindeki etkisi azaltılmış olur.

$$P = \sum_{i=1}^B P_0 e^{-(\pi \delta f_0 (t - \tau_i))} \cos(2\pi f_0 (t - \tau_i) - \vartheta) \quad (7)$$

Burada, P , δ , ϑ , P_0 , t , B , f_0 ve τ_i sürekli bir baloncuk dizisi için akustik basınç sinyali, sönüm katsayısı, faz açısı, akustik basınç sinyalinin tepe değeri, zaman, salınım yapan baloncuk sayısı, salınım frekansı, 1. ve i. baloncuklar arasındaki zaman gecikmesidir. Bu değişkenler hakkındaki detaylı bilgiler ve eşitlikler (Mahmutoglu ve Turk, 2018a)’da verilmiştir.

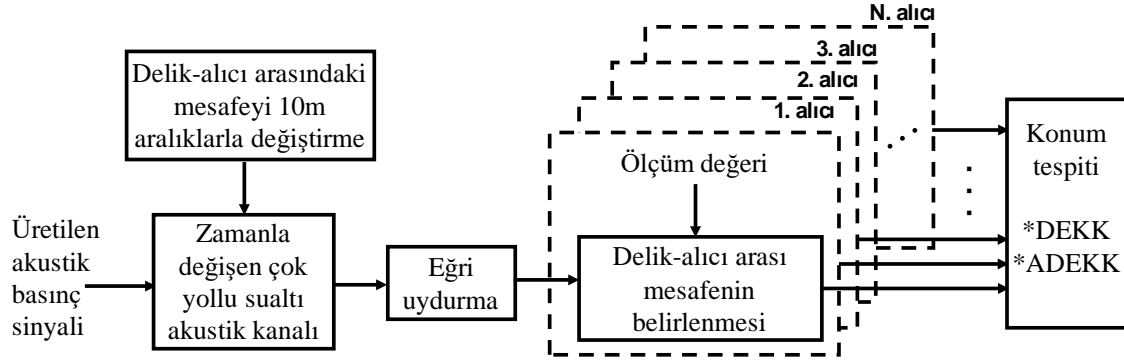
Her ne kadar delikten çıkan ve alınan akustik sinyallerin güçleri bilinse de zamanla değişen çok yollu sualtı akustik kanalının neden olduğu bayılma etkisinden dolayı sızıntıyı düşük hatalı olarak konumlandırmak mümkün değildir. Bu nedenle sızıntının konumunu tespit etmek için sinyal gücü tabanlı eğri uydurma yöntemi önerilmiştir. Bahsi geçen yöntemde, alıcıya ulaşan sinyal yukarıda verilen filtreleme ve ortalama olarak gürültü azaltma safhalarından geçirilir.

Blok diyagramı Şekil 2’de verilmiş olan yöntem aşağıdaki gibi maddeler halinde açıklanabilir.

- 1- Sızıntıyı oluşturan delik ile alıcı arasındaki mesafe kısa aralıklarla değiştirilerek tüm boru hattı taranır.
- 2- Sualtı akustik kanal modeline göre akustik sinyalin delikten çıkış gücü hesaplanabildiğinden, her mesafe için alıcılara ulaşması beklenen zamanla değişen gürültüsüz sinyalin gücü kaydedilir ve

- ortalaması hesaplanır. Bekleneceği sızıntı deliği ve alıcı mesafesi büyüdükçe alınan sinyalin gücü kanal sebebiyle ortaya çıkan bayılma nedeniyle düzensiz bir azalma gösterir. Bu düzensiz azalma ise yüksek konumlandırma hatalarına neden olur.
- 3- Bayılma ile oluşan düzensiz azalma etkisini azaltmak için kaydedilen delik-alıcı arası mesafeye göre değişen ortalama sinyal gücü veri setine (eğrisi), Gauss modeline göre eğri uydurulur.

- 4- Sızıntı deliği için konumlandırma yapılırken alıcılar tarafından alınan sinyallerin ortalama güçlerine karşılık gelen Gauss modeline göre elde edilmiş eğrideki mesafe değerleri delik ile alıcılar arasındaki uzaklığı vermektedir.
- 5- DEKK veya ADEKK algoritmaları kullanılarak sızıntı deliğinin konumu tespit edilir.



Şekil 2. Konumlandırma yönteminin blok diyagramı

Tek boyutlu uzayda konumu bilinmeyen deliğin yeri x ve konumları bilinen alıcıların yerleri x_z ($z = 1, 2, \dots, m$) ile verildiğinde sızıntı deliği ile alıcı arasındaki uzaklık $d_z = \sqrt{(x_z - x)^2}$ şeklinde elde edilebilir. Elde edilen eğri kullanılarak bulunan sızıntı deliği ile alıcı arasındaki uzaklık \hat{d}_z olmak üzere, konumu bilinmeyen deliğin yeri DEKK algoritmasına göre (8) denklemi kullanılarak bulunabilir (Yang ve Chen, 2009; Wang, 2015).

$$\hat{x} = (A^T A)^{-1} A^T b \quad (8)$$

Yukarıdaki denklemde A ve b değişkenleri sırasıyla (9) ve (10) eşitliklerinde sunulmuştur.

$$A = \begin{bmatrix} x_1 - \frac{1}{m} \sum_{z=1}^m x_z \\ \vdots \\ x_1 - \frac{1}{m} \sum_{z=1}^m x_z \end{bmatrix} \quad (9)$$

$$b = 0.5 \begin{bmatrix} \left(x_1^2 - \frac{1}{m} \sum_{z=1}^m x_z^2 \right) - \left(\hat{d}_1^2 - \frac{1}{m} \sum_{z=1}^m \hat{d}_z^2 \right) \\ \vdots \\ \left(x_m^2 - \frac{1}{m} \sum_{z=1}^m x_z^2 \right) - \left(\hat{d}_m^2 - \frac{1}{m} \sum_{z=1}^m \hat{d}_z^2 \right) \end{bmatrix} \quad (10)$$

ADEKK algoritmasıyla bilinmeyen delik konumu, (9), (10) ve (11) denklemlerinde verilen matrisler (12) denkleminde yerine yazılarak bulunur (Zekavat ve Buehrer, 2011; Wang, 2015).

$$W = \left[4 \left(\frac{1}{m} \sum_{z=1}^m \hat{d}_z \right)^2 \sigma^2 + 2\sigma^4 + \text{diag}(4\sigma^2 \hat{d}_1^2 + 2\sigma^4, \dots, 4\sigma^2 \hat{d}_m^2 + 2\sigma^4) \right]^{-1} \quad (11)$$

Burada W ağırlıklandırma matrisi ve σ^2 alıcılardaki gürültünün varyansıdır. $\text{diag}(\cdot)$ köşegen matrisi ifade etmektedir.

$$\hat{x} = (A^T W A)^{-1} A^T W b \quad (12)$$

4. Benzetim Sonuçları

Önerilen yöntemin konum tespiti performansını incelemek için oluşturulan benzetim platformunda gerçek bir SDBH'nin 10 km'lik kısmı ele alınmıştır. 400 m derinlikten geçen bu SDBH 136 m³/sn'lik gaz akış hızına sahiptir (Kandiyoti, 2009). Tablo 1'de verilen parametreler, (Mahmutoglu ve Turk, 2018a)'da verilen eşitlikler ve (7) denklemi kullanılarak birçok baloncuğun sürekli olarak oluştuğu durum için akustik sinyal elde edilmiştir.

Bu çalışmada, (Qarabaqi ve Stojanovic, 2013b)'de önerilen kanal simülatörü sualtı akustik kanalını oluşturmak için kullanılmıştır. Yukarıda da belirtildiği gibi bu simülatörde büyük ölçekli değişimlerin etkisini ortaya koyabilmek için ise deniz tabanının ve yüzeyinin düzgün ve ses

hızının sabit olduğu kabul edilerek Bellhop yada basitleştirilmiş ışın izleme ışın seçenekleri sunulmuştur. Deniz taban yapısı ve ses hızı profili (ses hızının derinlikle değişimi) bölgeden bölgeye farklılık göstereceğinden, belirli bir deniz taban yapısı ve ses hızı profili için ışın izleme işlemini gerçekleştiren Bellhop yerine daha genel olması sebebiyle basitleştirilmiş ışın izleme kullanılmıştır. Küçük ölçekli etkileri ortaya koymak için direk model kullanılmıştır.

Tablo 1. Varsayılan parametreler

Parametre	Değer
g (yer çekimi ivmesi)	9.8 m/sn ²
h (derinlik)	400 m
ρ (deniz suyunun yoğunluğu)	1000 kg/m ³
κ (özel ısı oranı)	1.49
τ (baloncuklar arasındaki zaman gecikmesi)	0.01975 sn
d_{ref} (referans mesafe)	1 m
d_{del} (sızıntı deliğini çapı)	1 mm
S (yüzey gerilmesi)	0.068 N/m
Q (gaz akış hızı)	136 m ³ /sn

Simülasyonda kullanılan kanal, yüzey dalga, büyük ve küçük ölçekli etkiler için kullanılan benzetim parametreleri değerleri Tablo 2 ve Tablo 3'te verilmiştir. İlgili denklemler (Qarabaqi ve Stojanovic, 2013a)'da yer almaktadır.

Tablo 2. Yüzey dalga ve kanal değişkenleri değerleri.

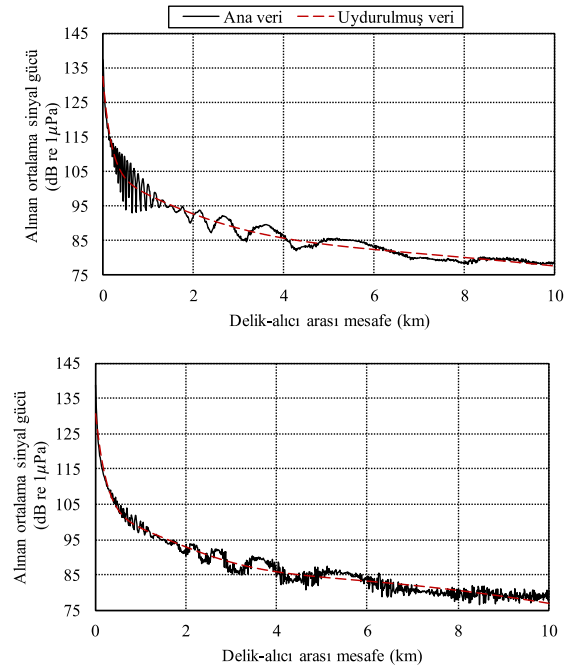
Değişken	Değeri
Alıcı derinliği	398 m
Boru hattı ve deniz derinliği	400 m
Delik – alıcı arası mesafe	0-10 km
Sızıntı deliğinin derinliği	400 m
Sudaki ses hızı	1500 m/sn
Yayılm faktörü	2
Deniz tabanının yoğunluğu	1800 kg/m ³
Deniz tabanındaki ses hızı	1200 m/sn
Kesim faktörü	20
Suyun yoğunluğu	1000 kg/m ³
Minimum frekans	49.7 Hz
Bant genişliği	3 Hz
Frekans çözünürlüğü	0.003 Hz
Zaman çözünürlüğü	0.1 s
Dalga genliği (yüksekliği, A_w)	1 m, 5 m
Dalga frekansı	0.1 Hz

Dalga yüksekliğinin 1 m ve 5 m olduğu durumlarda sızıntının olduğu delik ile alıcı arasındaki yolda 10 m aralıklarla boru hattı boyunca noktalar belirlenmiş ve bu noktalarındaki zamanla değişen gürültüsüz alınan sinyallerin güçlerinin ortalamaları hesaplanmıştır. Elde edilen ortalama sinyal gücü veri dizileri üç terimli olarak Gauss modeline uydurulmuştur. Şekil 3'te dalga

yüksekliğinin 1 m ve 5 m olduğu durumlar için elde edilmiş (ana) veri dizileri ve bu dizilere uydurulan eğriler sunulmuştur. Benzetimler boyunca, ortam gürültüsünün alıcılarda oluşturduğu gürültü gücü 3 Hz bant genişliği esas alınarak hesap edilmiştir. Sızıntının olduğu deliğin yeri 0-10 km arasında 10 m aralıklarla değiştirilmiştir.

Tablo 3. Büyük ölçekli ve küçük ölçekli etkiler için kullanılan değişken değerleri.

Değişken	Değeri
Alıcı yüksekliğinin değişim aralığı	[0 5] m
Deniz yüzeyindeki büyük ölçek yüksek değişimlerinin standart sapması	1
Deniz yüzey yüksekliğinin değişim aralığı	[-10 10] m
Toplam benzetim sinyali süresi	80 sn
Kanal mesafesinin değişim aralığı	[-20 20] m
Büyük ölçekli değişimler için AR	0.9
Deniz yüzeyindeki küçük ölçekli yüzey değişimlerinin varyansı	1.125
Kanal boyunun büyük ölçekli değişimleri için standart sapması	1
Küçük ölçekli değişimlerde bağdaşım süresi	40 sn
Alt yollardaki gecikmelerin 3-dB güç spektral yoğunlukları genişliği	0.0005
Küçük ölçekli taban değişimlerinin varyansı	0.5625
Alt yol genliklerinin ortalaması	0.025
Alıcı yüksekliğinin büyük ölçekli değişimlerinin standart sapması	1
Alt yol genliklerinin varyansı	0.000006
Alt yol sayısı	20



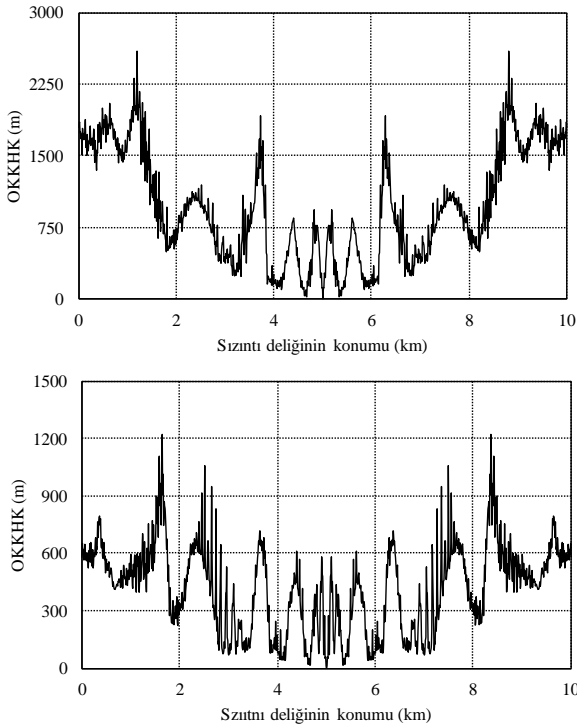
Şekil 3. Dalga yükseklikleri 1 m (üstte) ve 5 m (altta) için hesaplanan veri setleri ve bunlara üç terimli olarak Gauss modeline göre uydurulan eğriler.

Önerilen yöntemin konumlandırma başarımı farklı dalga yüksekliği, ortam gürültüsü ve alıcı sayısı olmak üzere üç değişik durum için incelenmiştir. Farklı alıcı sayısı durumu haricindeki diğer durumlarda alıcı sayısı 4 ve bu alıcıların yerleri (2 km, 4 km, 6 km, 8 km) olarak seçilmiştir. Bu çalışmada ele alınan beş farklı ortam gürültüleri olan N_1 , N_2 , N_3 , N_4 ve N_5 daha önce bahsedilen tüm ortam gürültüsü bileşenlerini içermektedir. Bahsedilen ortam gürültüleri Tablo 4'te verilmiştir. Burada w m/s cinsinden rüzgâr hızı ve GAF gemi aktivite faktörüdür.

Tablo 4. Ortam gürültüleri

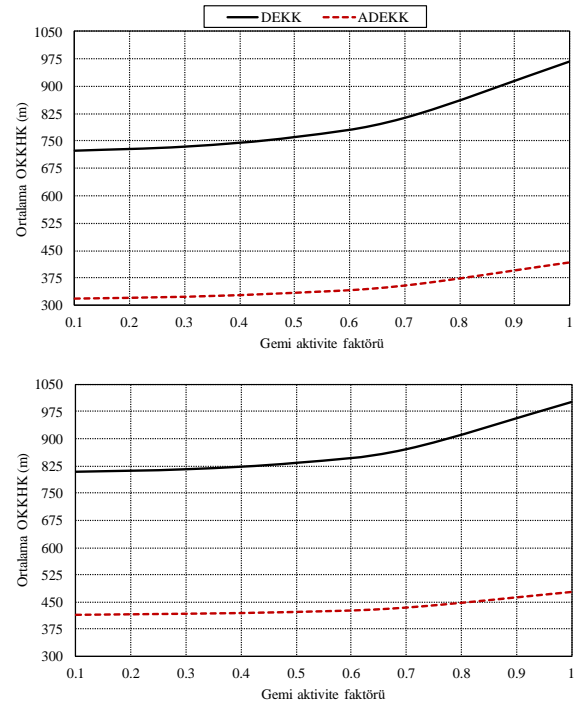
Ortam gürültüsü	w (m/s) ve GAF	Güç (dB re $1\mu\text{Pa}$)
N_1	19 ve 0.1	80.75
N_2	19 ve 0.3	83.87
N_3	19 ve 0.5	87.46
N_4	19 ve 0.7	91.3
N_5	19 ve 1	97.2

Şekil 4'te dalga yüksekliğinin 1 m, ortam gürültüsünün N_5 , alıcı sayısının 4 olduğu durum için DEKK ve ADEKK algoritmalarında sızıntı deliğinin konumu ile ortalama karesel konum hatasının karekökünün (OKKHK) değişimi verilmiştir. Kanalin bayılma etkisi kendisini bu eğrilerde OKKHK değerlerindeki ani düşüş ve artışlarla göstermiştir.



Şekil 4. DEKK (üstte), ADEKK (altta) algoritmaları, dalga yüksekliği 1 m, alıcı sayısı 4 ve ortam gürültüsü N_5 olduğu durumda sızıntı deliğinin konumuna göre OKKHK'nin değişimi.

Farklı dalga yüksekliği durumlarında delik konumunun 10 m aralıkla değiştirildiği 10 km uzunluğundaki boruda hesaplanan OKKHK değerlerinin ortalamaları ve gemi aktivite faktörleri arasındaki ilişkiler her iki algoritma için de Şekil 5'te gösterilmiştir. Bu şekillerden görüldüğü üzere ADEKK'nin başarımı DEKK'den daha yüksektir. Konumlandırma doğruluğunun gemi aktivitesinin (ortam gürültü gücü) artışıyla ters orantılı olduğu görülmektedir. Buna ek olarak, dalga yüksekliğinin konum tespitini önemli ölçüde bozduğu da görülmektedir.



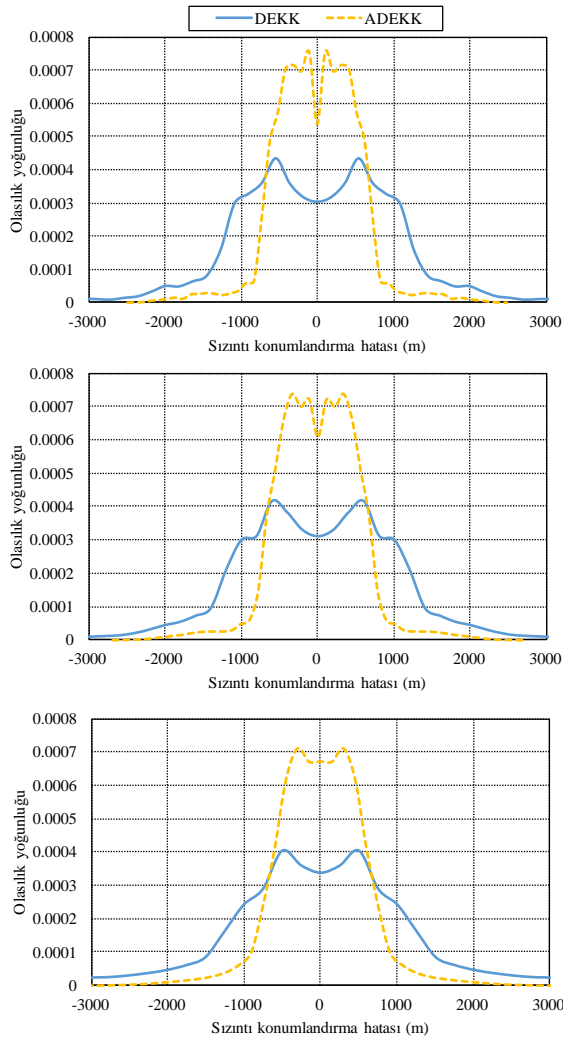
Şekil 5. Tüm algoritmalar için dalga yüksekliklerinin 1 m (üstte) ve 5 m (altta) olduğu durumda ortalama OKKHK'nın gemi aktivite faktörüne göre değişimi.

Ortam gürültüleri N_1 , N_3 , N_5 , dalga yüksekliği 5 m için DEKK, ADEKK algoritmalarının konum hataları ve bu konum hatalarının olasılık yoğunlukları arasındaki ilişkiler Şekil 6'da sunulmuştur. Tablo 5'te ise dalga yüksekliklerinin 1 m ve 5 m, ortam gürültülerinin N_1 , N_3 , N_5 olduğu durumda DEKK, ADEKK algoritmaları ile elde edilen 500 m'den düşük konumlandırma hatalarının olma ihtimalleri sunulmuştur.

Alıcı sayısının 3, 4, 5 ve 6 olduğu durumlar incelenmiştir. Bu alıcılar 10 km'lik hat üzerinde sırasıyla (3 km, 5 km, 7 km), (2 km, 4 km, 6 km, 8 km), (1 km, 3 km, 5 km, 7 km, 9 km) ve (1 km, 2.6 km, 4.2 km, 5.8 km, 7.4 km, 9.8 km) konumlarına yerleştirilmiştir.

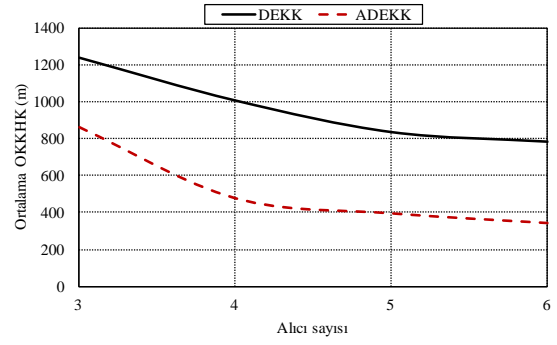
Tablo 5. 1 m ve 5 m dalga yükseklikleri, N_1 , N_3 , N_5 ortam gürültüleri ve DEKK, ADEKK algoritmaları için konum hatalarının 500 m'den düşük olma olasılıkları.

$A_w=1$ m	Gürültü	DEKK	ADEKK
	N_1	%40.4	%78.62
N_3	%37.7	%77.26	
N_5	%36	%71.7	
$A_w=5$ m	Gürültü	DEKK	ADEKK
	N_1	%36.48	%69.64
N_3	%34.76	%69.53	
N_5	%33.64	%67.69	



Şekil 6. 5 m dalga yüksekliği durumunda N_1 (üstte), N_3 (ortada), N_5 (altta) ortam gürültüleri ve her iki algoritma için konum hatası ve olasılık yoğunluğu arasındaki ilişkiler.

Çeşitli alıcı sayıları için sızıntı delik konumunun 10 m aralıklarla değiştirilerek elde edilen OKKHK'lerin ortalamalarının değişimi, dalga yüksekliğinin 5 m, ortam gürültüsünün N_5 olduğu durumda DEKK, ADEKK algoritmaları için Şekil 7'de sunulmuştur.



Şekil 7. Dalga yüksekliği 5 m, ortam gürültüsü N_5 için ortalama OKKHK'nın alıcı sayısına göre değişimi.

5. Sonuçlar

Bu çalışmada, sualtı doğalgaz boru hatlarında ortaya çıkabilecek deliklerin yerlerinin belirlenebilmesi amacıyla ortalama sinyal güçlerine eğri uydurmaya dayalı yeni bir yöntem önerilmiştir. Önerilen yöntemle DEKK ve ADEKK algoritmaları kullanılarak sızıntı deliği konumlandırılmıştır. Yöntemin konumlandırma başarımını ortaya koymak için yapılan benzetim çalışmalarında gerçek hayatta kullanılan bir SDBH göz önüne alınmış ve oldukça gerçekçi olan çok yollu zamanla değişen bir sualtı akustik kanal modeli kullanılmıştır. Yapılan benzetim çalışmaları sonucunda, 10 km uzunluğa sahip bu SDBH'deki sızıntının farklı dalga yüksekliği ve ortam gürültüsü durumlarında DEKK ve ADEKK algoritmaları için sırasıyla (4 alıcı için) %33.64 ile %40.4 ve %67.69 ile %78.62 arasında değişen olasılıklarla 500 m'den düşük hatalarla konumlandırılabilceği gösterilmiştir.

Kaynaklar

- Aram, M., El-Rabbany, A., Krishnan, S. ve Anpalagan, A., 2007. Single Frequency Multipath Mitigation Based On Wavelet Analysis. *Journal of Navigation* 60, 281-290.
- Bhuiyan, M.Z.H. ve Lohan, E.S., 2010. Advanced Multipath Mitigation Techniques for Satellite-Based Positioning Applications. *International Journal of Navigation and Observation*, 2010, 1-15.
- Galvin, R. ve Coats, R.E.W., 1996. A stochastic underwater acoustic channel model, *Proceedings of MTS/IEEE OCEANS Conference*, September 1996, Florida, USA, s. 203-210.
- Heitsenrether, R. M. ve Badiy, M., 2004. Modeling acoustic signal fluctuations induced by sea surface roughness, *Proceedings of High*

- Frequency Ocean Acoustics Conference, March 2004, California, USA, s. 214-221.
- Kandiyoti, R., 2009. Under the sea. *Engineering & Technology*, 4, 26-28.
- Kari, D., Marivani, I., Khan, F., Sayin, M. O. ve Kozat, S. S., 2017. Robust adaptive algorithms for underwater acoustic channel estimation and their performance analysis. *Digital Signal Processing*, 68, 57-68.
- Ladha, C., Sharif, B. S. ve Tsimenidis, C. C., 2007. Mitigating propagation errors for indoor positioning in wireless sensor networks, *IEEE International Conference on Mobile Adhoc and Sensor Systems (MASS)*, October 2007, Pisa, Italy, s. 8-11.
- Lazaro, A., Girbau, D., Moravek, P. ve Villarino, R., 2013. A Study on Localization in Wireless Sensor Networks using Frequency Diversity for Mitigating Multipath Effects. *ELEKTRONIKA IR ELEKTROTEHNIKA*, 19, 82–87.
- Li, X., Chen, G. ve Zhu, H., 2016. Quantitative risk analysis on leakage failure of submarine oil and gas pipelines using Bayesian network. *Process Safety and Environmental Protection*, 103, 163-173.
- Li-Jun, C., Xiang, G. ve Liang, A., 2012. Multipath passive localization in shallow water channel. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 48, 609-615.
- Mahmutoglu, Y. ve Turk, K., 2017. Remote leak hole localization for underwater natural gas pipelines, 40th *Telecommunications and Signal Processing Conference*, July 2017, Barcelona, Spain, s. 528-531.
- Mahmutoglu, Y. ve Turk, K., 2018a. A passive acoustic based system to locate leak hole in underwater natural gas pipelines. *Digital Signal Processing*, 76, 59-65.
- Mahmutoglu, Y. ve Turk, K., 2018b. Localization of Leakages in Underwater Natural Gas Pipelines for Multipath Propagation, 26th *Signal Processing and Communications Application Conference*, May 2018, İzmir, Turkey, s. 1-4.
- Mahmutoglu, Y. ve Turk, K., 2019. Received signal strength difference based leakage localization for the underwater natural gas pipelines. *Applied Acoustics*, 153, 14-19.
- Mao, D., Chu, G., Yanga, L. ve Li, Z., 2015. Deepwater Pipeline Damage and Research on Countermeasure. *Aquatic Procedia*, 3, 180–190.
- Marx, M., Kokozinski, R. ve Müller, H.C., 2009. Time Synchronization for Real Time Localization Systems with Multi Path Mitigation, *IEEE MTT-S International Microwave Workshop on Wireless Sensing, Local Positioning and RFID*, September 2009, Cavtat, Croatia, s. 1-4.
- Pedrosa, P., Dinis, R. ve Nunes, F. 2014., Joint Equalization and Phase Drift Estimation for Underwater Acoustic Communications, *IEEE Global Communications Conference*, December 2014, Texas, USA, s. 4096-4101.
- Peterson, J.C. ve Porter, M.B., 2013. Ray/beam tracing for modeling the effects of ocean and platform dynamics. *IEEE Journal of Oceanic Engineering*, 38, 655-665.
- Porter, M. B. ve Buckner, H.P., 1987. Gaussian Beam Tracing for Computing Ocean Acoustic Fields. *Journal of Acoustical Society of America*, 82, 1348-1359.
- Qarabaqi, P ve Stojanovic, M., 2013a. Statistical Characterization and Computationally Efficient Modeling of a Class of Underwater Acoustic Communication Channels. *IEEE Journal Oceanic Engineering*, 38, 701-717.
- Qarabaqi, P. ve Stojanovic, M. 2013b., Acoustic Channel Simulator, <http://millitsa.coe.neu.edu/?q=projects>.
- Qarabaqi, P. ve Stojanovic, M., 2009. Statistical modeling of a shallow water acoustic communication channel, *Proceedings of 3rd underwater acoustic measurements conference*, June 2009, Nafplion, Greece, s. 1341-1350.
- Qarabaqi, P. ve Stojanovic, M., 2011. Modeling the large scale transmission loss in underwater acoustic channels, *Proceedings of 49th Annual Allerton Conference on Communication, Control and Computing*, September 2011, Illinois, USA, s. 445-452.
- Radosevic, A., Proakis, J. ve Stojanovic, M., 2009. Statistical characterization and capacity of shallow water acoustic channels, *Proceedings of IEEE Oceans Europe Conference*, May 2009, Bremen, Germany, s. 1-8.
- Socheleau, F., Passerieux, J. ve Laot, C., 2009. Characterisation of timevarying underwater acoustic communication channel with application to channel capacity, *Proceedings of 3rd underwater acoustic measurements conference*, June 2009, Nafplion, Greece, s. 1-8.
- Stefanov, A. ve Stojanovic, M., 2011. Design and performance analysis of underwater acoustic networks. *IEEE Journal on Selected Areas in Communications*, 29, 2012-2021.
- Tamazin, M., Noureldin, A., Korenberg, M.J. ve Kamel, A.M., 2016. A New High-Resolution

- GPS Multipath Mitigation Technique Using Fast Orthogonal Search. *Journal of Navigation*, 69, 794-814.
- Tomasi, B., Casari, P., Badia, L. ve Zorzi, M., 2010. A study of incremental redundancy hybrid ARQ over Markov channel models derived from experimental data, *Proceedings of the 5th ACM International Workshop on UnderWater Networks*, October 2010, Massachusetts, USA, s. 1-8.
- United Nations, 2017. *The First Global Integrated Marine Assessment: World Ocean Assessment*: Cambridge University Press, 973 p.
- Wang, W. B. ve Yang, T.C., 2006. High-frequency channel characterization for -ary frequency-shift-keying underwater acoustic communications. *Journal of Acoustical Society of America*, 120, 2615-2626.
- Wang, Y., 2015. Linear least squares localization in sensor network. *EURASIP Journal on Wireless Communications and Networking*, 51, 1-7.
- Yang, J. ve Chen, Y., 2009. Indoor Localization Using Improved RSS-Based Lateration Methods, *Proceedings of the 28th IEEE conference on Global telecommunications*, November 2009, Hawaii, USA, s. 4506-4511.
- Zekavat, R. ve Buehrer, R.M., 2011. *Handbook of Position Location Theory Practice and Advances*: Wiley-IEEE Press, 1222 p.
- Zhang, J., Cross, J. ve Zheng, Y.R., 2010. Statistical channel modeling of wireless shallow water acoustic communications from experiment data, *Proceedings Military Communications Conference*, November 2010, California, USA, s. 2412-2416.
- Zhao, X., Pompili, D. ve Alves, J. 2017., *Underwater Acoustic Carrier Aggregation: Achievable Rate and Energy-Efficiency Evaluation*. *IEEE Journal of Oceanic Engineering*, 42, 1035-1048.

Koridor Ortalama Hız İhlal Tespit Sistemlerinin (KOHİTS) Tasarımdan İşletmeye Genel Yapısı ve Çalışma Prensibi Üzerine Bir Araştırma: Toprakkale Örneği

An Investigation on General Structure and Working Principle of Corridor Average Speed Enforcement Systems (KOHİTS) from Design to Operation: Toprakkale Case

Metin Mutlu AYDIN^{*1,a}, Sevil KÖFTECİ^{2,b}

¹Gümüşhane University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Department of Civil Engineering, 29100, Gümüşhane

²Akdeniz University, Faculty of Engineering, Department of Civil Engineering, 07100, Antalya

• Geliş tarihi / Received: 23.03.2019 • Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 15.10.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 22.10.2019

Öz

Trafikte aşırı hızdan kaynaklı trafik kazalarının çok oluşu, Dünya’da ve Türkiye’de yetkilileri ve araştırmacıları çözüm önerileri geliştirme konusunda daha da motive etmektedir. Son yıllarda, Türkiye dâhil dünyanın birçok ülkesinde sürücülerin şehiriçi ve şehirlerarası yollarda hız limitlerine riayet etmeden araç kullanmalarının önleyerek aşırı hızdan kaynaklı trafik kazalarının sayısını azaltmak amacıyla, Akıllı Ulaşım Sistemleri (AUS) olarak adlandırılan yeni sistemler geliştirilmektedir. Dünya genelinde olduğu gibi Türkiye’de de aşırı hızdan kaynaklanan trafik kazalarının sayısını azaltarak, yol güvenliğini artırmak ve sürücülerin hız limitlerinde hareket etmesini sağlamak amacıyla geliştirilen ve bir AUS uygulaması olan Koridor Ortalama Hız Tespit Sistemleri (KOHİTS) yaygın olarak uygulanmaya başlanmıştır. Çalışma kapsamında son yıllarda yaygın olarak kullanılan ortalama hız tespit sistemlerinin kurulumdan işletmeye açılıncaya kadar yapılan işlemler ve çalışma prensibi bilimsel yöntemlerle irdelenmiştir. Çalışma kapsamında yapılan saha ölçümü ve gözlemler ile belirlenen tüm hususlar hakkında detaylı bilgi verebilmek amacıyla Toprakkale/Osmaniye çevreyolunda yer alan 2 farklı yol güzergâhındaki KOHİTS uygulamalarının en baştan en sona kadar kurulum aşamaları ile çalışma prensibi detaylı olarak incelenmiş ve adım adım açıklanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre bu tür sistemlerin kurulumundaki en önemli hususlar kullanılan kameraların çözünürlük kalitesinin yüksek olması, sahadan merkeze veri aktarımını sağlayan ağ alt yapısının hızlı ve kesintisiz olması ile geliştirilen sistem yazılımının kapsamlı analiz imkânına sahip olması olarak belirlenmiştir. Yine gözlem ve ölçümlerden sistemin başarılı bir şekilde çalışmasında iyi bir yazılım ve teknolojik altyapısının olması ile uzman bir ekip tarafından kurulmasının performans açısından oldukça önemli olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Hız Koridoru, Hız İhlal Tespit Sistemleri, Ortalama Hız, Trafik Kazaları, Yüksek Hız

Abstract

High number of traffic accidents, caused by excessive vehicle speeds in traffic, motivate officials and researchers in Turkey and all around the World to develop solutions. For this purpose in recent years, new systems, called as Smart Transport Systems (AUS), are being developed in many countries in order to prevent driving at high speeds without taking into account speed limits in urban and rural roads and to reduce the number of speed related accidents. Corridor Average Speed Enforcement Systems (KOHİTS), which is an AUS application, was developed to reduce the number of traffic accidents caused by excessive speeds and increase road safety and enable drivers to move at speed limits in Turkey as well as in the overall World. With this study, it is aimed to inform all relevant stakeholders technically by examining all the important working principles and all important issues to be taken into consideration by using scientific methods until they are activated from the beginning of system configuration. For this purpose, in order to give detailed information about the field measurements and observations made within the scope of the study, the configuration steps of KOHİTS in 2 different road routes in Toprakkale / Osmaniye ring road from the beginning to the end are examined and explained step by step in detail. From the obtained results, the most important points in the configuration process of such systems determined as high resolution quality cameras’ utilization, fast and uninterrupted network infrastructure enabling the transfer of data from the field to the center and comprehensive analysis opportunity of the developed software. It was also observed from the field observations and measurements that the configuration of the system by an expert team, development of a good software and utilization of a good technological infrastructure in the system are other very important parameters for the performance of the system.

Keywords: Speed Corridor, Speed Enforcement Systems, Average Speed, Traffic Accidents, High Speed

^aMetin Mutlu AYDIN; metinmutluaydin@gmail.com, Tel: (0506) 269 91 49, orcid.org/ 0000-0001-9470-716X

^borcid.org/0000-0002-5096-2545

1. Giriş

Dünya genelinde her geçen yıl artan araç sayısı nedeniyle meydana gelen trafik karmaşasıyla birlikte sürücülerin trafik kurallarını ihlal etme eğilimi üzerinde de önemli artışlar gözlemlenmektedir (Aydın, 2017; WHO, 2018). Sürücülerin özellikle şehir içi ve şehirlerarası yollarda hız limitlerinin üzerinde hareket etmeleri ölümlü ve yaralanmalı birçok kazaya sebebiyet vermektedir (Ng ve Small, 2012; Bella, 2013; Zainuddin vd., 2013; Montella vd., 2015; Vaitkus vd., 2017). Yapılan bilimsel araştırmalara göre araçların hız limitlerinin üzerinde hareket etmesinin trafik kazaları üzerindeki en önemli etkenlerden birisi olduğu belirlenmiştir (Hu ve McCartt, 2016). Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) 2018 yılı için Dünya genelinde yaptığı araştırmalara göre meydana gelen 1.35 milyon ölümlü kazanın yarısından fazlasının araçların hız limitlerinin üzerinde gitmesinden kaynaklandığı belirlenmiş ve 2030 yılına kadar bu oranın %50'ye düşürülmesi hedeflenmiştir (WHO, 2018). Türkiye'de ise Emniyet Genel Müdürlüğü'nün 2018 yılı için ölümlü ve yaralanmalı kazalar için hazırlanmış olduğu rapora göre meydana gelen 192 bin kazanın yaklaşık olarak %41.2'sinin sürücülerinin hız limitlerine uymayarak yüksek hızlarda araç kullanmasından kaynaklandığı belirlenmiştir (EGM, 2018). Aşırı hıza bağlı olarak meydana gelen bu yüksek trafik kaza sayısı oranı, Dünya'da ve Türkiye'de yetkilileri ve araştırmacıları çözüm önerileri geliştirme konusunda daha da motive etmektedir. Bu amaçla son yıllarda ülkemiz dâhil dünyanın birçok ülkesinde sürücülerin şehir içi ve şehirlerarası yollarda hız limitlerine riayet etmeden araç kullanmalarının önüne geçmek ve hıza bağlı kazaların oranını azaltmak amacıyla, Akıllı Ulaşım Sistemleri (AUS) olarak adlandırılan yeni sistemler geliştirilmektedir (Aydın vd., 2017; Meriç, 2018; Taç, 2018; Duran ve Teke, 2019). Bu yeni sistemler, içerisinde "Trafik Mühendisliği" ilkeleri ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak geliştirilen cihaz ve yazılımları kapsamakta ve sürücülerin trafikteki hareketlerini analiz ederek denetleyebilmektedir. Geliştirilen bu sistemler, sistemin bir parçası olan hız ve plaka okuyucu kameralar, dedektörler vb. elektronik cihazlar yardımıyla sürücülerin herhangi bir noktadaki anlık hızını, bir koridor boyunca ortalama hızını ve kırmızı ışık ihlalini tespit ederek kurallara uymayan sürücülere cezai yaptırım uygulamaktadır. Türkiye'de bu sistemler genellikle "Trafik Elektronik Denetleme Sistemi (TEDES)" ya da "Elektronik Denetleme Sistemi (EDS)" olarak adlandırılmaktadır. Türkiye'deki

bu elektronik denetleme sistemleri akıllı kavşak sistemleri, emniyet şeridi ihlal tespit sistemi, koridor hızı ihlal tespit sistemi, kırmızı ışık ihlal tespit sistemi, park ihlal tespit sistemi vb. pek çok farklı denetleme ve ölçüm sistemlerini kapsamaktadır. Ilgaz ve Saltan 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada bu yeni sistemlerin, hız sınırlarına yüksek uygunluk oranları, ortalama ve 85 yüzdeleri hızlarda düşüş ve araçlar arasındaki hız değişkenliğinde düşüş ve trafik akışını iyileştirmeyi içeren yol emniyeti yararı sağlayan sonuçlar ortaya koyduğunu belirlemişlerdir. Çalışma sonuçlarından ayrıca bu yeni sistemlerin ölümcül ve ağır yaralanmalı kaza oranlarında da önemli düşüşler sağladığı belirtilmiştir (Ilgaz ve Saltan, 2017).

Türkiye'de olduğu gibi farklı ülkelerde de AUS kapsamında geliştirilen birçok sistem bulunmaktadır. Bu sistemlere örnek olarak, araçtan araca bağlantı ve etkileşim (V2V) sistemi, otomatik araç sayım ve sınıflandırma sistemleri, anlık ve ortalama hız tespit sistemleri, şerit ihlal tespit sistemi, trafik uyarmalı sinyalizasyon sistemleri, yol üzerinde otomatik ağırlık ölçüm sistemleri, vb. birçok ölçüm ve kontrol sistemleri gösterilebilmektedir (Kapsch, 2019; TDS, 2019; Kistler, 2019; Moxa, 2019). Teknolojinin gelişmesi ile birlikte bu tür AUS'ların geliştirilmesine verilen önem hem akademik hem de Ar-Ge çalışmalarında artış göstermiştir. AUS kapsamında yapılan Ar-Ge çalışmalarının altyapısını oluşturan bilimsel çalışmalar detaylı olarak incelendiğinde, çalışmaların önemli bir kısmının araç hızlarını tespit ederek sınırlandırmak ve kazaları önleyerek can ve mal kayıplarını engellemek üzerine yoğunlaştığı görülmektedir (Montella vd., 2015; Kapsch, 2019; TDS, 2019; ISBAK, 2019; Platar, 2019; Vendeka, 2019). Özellikle Türkiye'de olduğu gibi birçok ülkede de hız limiti üzerinde, yani aşırı hızla giden araçların ortalama hızlarını ölçerek ve limit üzerinde giden araçları belirleyerek hukuki ve maddi ceza olarak yaptırım uygulayan sistemlerin altyapısının geliştirilebilmesi amacıyla farklı ülkelerde yapılmış birçok uygulama ve çalışma mevcuttur (Collins ve McConell, 2008; Soole vd., 2013; Montella vd., 2012; AASHTO, 2010; Donnell vd. 2009). Örneğin Soole vd. (2012) İskoçya'da yüksek hızların ve buna bağlı olarak trafik kazalarının meydana geldiği bir koridorda yaptığı çalışmada, noktadan noktaya (P2P) yani koridor ortalama hız ölçümü uygulamasının tüm kazalarda %19, ölümlü kazalarda %46 ve yaralanmalı kazalarda ise %37 azalma sağladığını belirlemiştir. Benzer bir çalışmada ise 2003

yılında Avusturya'nın başkenti Viyana'da sürekli olarak kazaların meydana geldiği Kaisermühlen Tünelinde ortalama hız tespiti yapan bir sistemin kurulumu ile birlikte bir yıl içerisinde ortalama hızlarda 10 km/sa'lık bir düşüş olduğu belirlenmiştir (Stefan, 2006). İtalya'da yürütülen bir başka çalışmada ise toplamda 2900 km'lik bir yol güzergâhını kapsayan ortalama hız koridorlarının kurulması ile birlikte araç hızları ve ardışık trafik akışının fark edilir derecede homojenleştiği görülmüştür. Sistemin kurulduğu tüm koridorlarda yapılan araştırmalardan meydana gelen kazalarda toplam %31.2'lik bir azalma meydana geldiği görülmüştür (AASHTO, 2010; Montella, 2010; Persaud ve Lyon, 2007). 2007 yılında Yeni Zelanda'nın Viktorya eyaletinde yapılan çalışmada ise araç hızlarını kontrol edebilmek amacıyla toplam 21 farklı yol kesiminde bu sistemler kurularak test edilmiş ve ortalama hız koridorunun efektif sonuçlar verdiği belirlenmiştir (Soole vd., 2013). 2009 yılında ortalama hız tespit sistemlerinin Norveç'te uygulanması ile E18 yolunda ortalama hızların 76.7 km/sa'ten, 74 km/sa'e, Rv3 yolunda 88.5 km/sa'ten 78.3 km/sa' ve E6 yolunda ise 89.4 km/sa'ten 80.6 km/sa'e düştüğü hesaplanmıştır. Yapılan analizlerden sistemin kurulduğu tüm yollarda hız limitlerini aşan araç oranının %90.5'ten %52.7'ye düştüğü tespit edilmiştir. Bu sistemlerin efektif sonuç vermesi sebebiyle 2013 yılında ortalama hız tespit sistemleri Norveç genelinde 18 farklı yere daha da uygulanmıştır (Høye, 2015). Bu sistemlerin İsviçre'de uygulanmasını kapsayan çalışmada ise güvenlik ve işletimsel olarak birçok kazanım elde edilmiş ve hız limitine uymayanların oranının azalmasıyla %47'den %19'a düştüğü belirlenmiştir (Egele, 2013). Sistemin 2013 yılında Belçika'daki iki farklı yol kesiminde uygulanması ile elde edilen sonuçlardan ise ortalama hızları sınırlayarak %6'lık bir azalma; hız limitini aşan araç sayılarında %74'lük ve hız limitini %10 geçen araçların sayısında oranında ise %86'lık bir azalma sağlanmıştır (De Pauw vd., 2014). 2014 yılında ABD'de Yol Güvenliği Sigortası Enstitüsü tarafından yapılan benzer bir çalışmada ise ilk olarak kazaların meydana geldiği yollardaki hız limitleri incelenmiştir. Aşırı hızlı gitmeye bağlı olarak meydana gelen kazaların olduğu yol kesimlerinin hızlarının yaklaşık olarak yarısında hız limitininin 55 mph (88,51 km/sa)'dan daha küçük, dörtte birisinde ise bu limitin 88.5 km/sa (35 mph)'ten daha düşük yollarda meydana geldiği belirlenmiştir (Insurance Institute for Highway Safety, 2016). Bu yollarda aşırı hızlı araç kullanılmasının önüne geçmek amacıyla uygulanan ortalama hız tespit sistemlerinin hızları

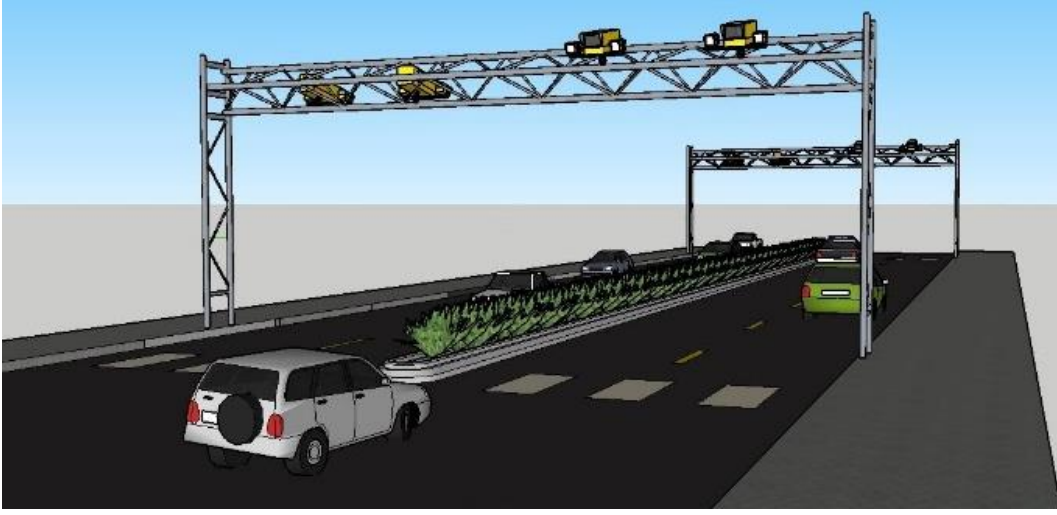
tüm yollarda yaklaşık olarak %10 azalttığı sonucuna ulaşılmıştır (Hu ve McCartt, 2016).

Dünya genelinde birçok ülkede olduğu gibi son yıllarda Türkiye'de de aşırı hızdan kaynaklı olarak meydana gelen trafik kazalarını azaltarak, yol güvenliğini artırmak ve sürücülerin özellikle yerleşim yerleri ya da yakın bölgelerde hız limitlerinde hareket etmelerini sağlamak amacıyla Koridor Ortalama Hız Tespit Sistemleri (KOHİTS) yaygın olarak uygulanmaya başlamıştır. Fakat, bu sistemlerin kurulumdan işletmeye açılmasına kadar geçen süreç ve işletme sırasındaki performansı hakkında detaylı bilgi veren bir bilimsel çalışmaya ihtiyaç olduğu mevcut literatür taramasından görülmüştür. Literatürdeki bu boşluğu doldurabilmek amacıyla bu çalışmada, son yıllarda yaygın olarak kullanılan bu sistemlerin kurulumdan işletmeye alınmaya kadar ki çalışma prensibi ve dikkat edilmesi gereken tüm önemli hususları bilimsel yöntemlerle incelenerek; ilgili paydaşları bilgilendirecek teknik hususlar paylaşılmıştır. Bu kapsamda, yapılan saha ölçümü ve gözlemler ile belirlenen tüm hususlar hakkında detaylı bilgi verebilmek için Toprakkale/Osmaniye çevreyolunda yer alan 2 farklı yol güzergâhındaki KOHİTS uygulamalarının en baştan en sona kadar kurulum aşamaları ve çalışma prensibi adım adım irdelenerek sonuçlar paylaşılmıştır.

2. Koridor Hızı İhlal Tespit Sistemleri ve Örnek Uygulamalar

Koridor Ortalama Hız İhlal Tespit Sistemleri (KOHİTS), incelenen bir yol güzergâhındaki iki nokta (koridor) arasında belirlenen hız limit değerini aşmayacak şekilde araçların ortalama hızlarının tespit edilmesi amacı ile Akıllı Ulaşım Sistemleri kapsamında geliştirilmiş sistemlerdir (Şekil 1). "Hız Koridoru" olarak adlandırılan bu sistemler, karayolları üzerinde belirlenen iki nokta arasında araçların ortalama hızlarını hesaplayarak kural ihlali yapan araçları tespit ederek trafik güvenliğine katkı sağlamaktadır (ISSD, 2019; Kapsch, 2019; TDS, 2019; ISBAK, 2019; Platar, 2019; Vendeka, 2019).

KOHİTS anayol ya da tali yollar üzerinde belirlenen iki nokta (koridor) arasından, hız limitlerine uymayan araçların ortalama hızlarını 7/24 kesintisiz (sistemsel hata, bakım onarım vb. durumlar hariç) tespit ederek hız kaynaklı kazaların önüne geçmekte ve trafik güvenliğine katkı sağlamaktadır.



Şekil 1. Koridor Hızı İhlal Tespit Sistemlerinin yapısına ait örnek bir 3B görsel.

Bu sistemler hız denetimi (ortalama hız) yapılmak istenen yol güzergâhlarının giriş ve çıkışlarına yerleştirilen plaka okuma üniteleri (taklar) ve bu ünitelerden kameralar ile kaydedilen görüntülerden elde edilen plaka bilgilerini kullanarak ortalama hız hesabı yapan bir yazılımdan oluşmaktadır (ISSD, 2019; Kapsch, 2019; TDS, 2019; ISBAK, 2019; Platar, 2019; Vendeka, 2019). İncelenen koridorun giriş ve çıkış noktalarında plakası okunan araçlar, giriş ve çıkış noktaları arasındaki araç görüntüsü ve görüntü saatini kaydetmekte ve yazılım bu görüntü yardımıyla seyahat süresini hesaplamaktadır. Hesaplanan bu değer, önceden belirlenen ve yazılıma girilen mesafe bilgisini kullanılarak ortalama hız (km/sa) bilgisine dönüştürülmektedir. KOHİTS tek ya da çok şeritli yollarda, yan yana veya arka arkaya giden araçları yüksek çözünürlüklü IP tabanlı kameralarla tespit ederek araçların giriş ve çıkış anlarına ait görüntü kaydı yapmaktadır. Ayrıca sistemdeki merkezi yazılım yardımıyla hız ihlali durumunda ihlali yapan aracın ortalama hızı (km/sa), ihlalin zamanı (tarih ve saat) ve yeri, koridor mesafesi ve yönü, hız sınırı vb. tüm bilgiler ceza makbuzuna aktarılarak operatörün onayına sunulmaktadır. Operatör hız ihlali ile ilgili makbuzda yer alan tüm bilgileri detaylı olarak kontrol edip onayladıktan sonra cezai işlemin uygulanması adımına geçilmektedir. Bu sistemlerdeki mevcut yazılım, meydana gelebilecek olası bir arıza ya da yetkili kişiler dışında sisteme dışarıdan müdahale edilmeye çalışılması durumunda merkeze sesli uyarı göndererek bilgilendirme yapabilmektedir (ISSD, 2019; Kapsch, 2019; TDS, 2019; Kistler, 2019; Moxa, 2019). Bu tür sistemlerde güvenlik sebebiyle dışarıdan yapılabilecek müdahalelere karşı gerekli önlemler tasarım aşamasında özellikle alınmaktadır.

KOHİTS'ler ile yapılan ölçümlerden elde edilen ortalama hızlar (v_{ort}), belirlenen iki adet noktanın uzaklığının (x), bu noktalarda bulunan ve plaka okuma özelliğine sahip kameralardan ölçülen süreye ($t_{son} - t_{ilk}$) bölünmesiyle Denklem 1'de verilen şekilde elde edilmektedir.

$$v_{ort} = \frac{x}{t_{son} - t_{ilk}} * 3.6 \quad (1)$$

Burada;

v_{ort} : Koridordaki aracın ortalama hızı (km/sa)

x : Koridorun uzunluğu (m)

$t_{son} - t_{ilk}$: Koridoru kullanan araçların giriş/çıkış zamanları arasındaki fark (sn).

Bu sistemlerin yaptığı ölçüm ve hesaplamaların doğruluğu üzerindeki en önemli etken mesafe (m) ve süredir (sn). Araçların koridora giriş ve çıkış süresi arasındaki fark ($t_{son} - t_{ilk}$) ile plaka okuma özelliği bulunan kameraların görüş açıları arasındaki mesafenin (x) doğru belirlenmesi, sistemin doğru ölçüm yapılabilmesi açısından oldukça büyük bir öneme sahiptir ve belirli aralıklarla kontrol testleri yapılarak sistemin doğru çalışıp çalışmadığına ait kontrolün muhakkak yapılması gerekmektedir. Koridor Hızı İhlal Tespit Sistemlerine (Hız Koridoru) ait karakteristik özellikler ve sistemin trafik güvenliğine sağladığı yararlar temel olarak Tablo 1'de verilen şekilde özetlenebilmektedir (Kapsch, 2019; Montella vd., 2015; TDS, 2019; Tedes Bilgi, 2019; ISSD, 2019; ISBAK, 2019; Platar, 2019; Vendeka, 2019).

Özellikle Türkiye'nin de içinde olduğu birçok ülkede anlık hız ölçen (noktasal hız) sistemlerin (sabit ya da hareketli radarlar) yerleri sürücüler

tarafından öğrenildiğinde, sürücüler sadece radar olan yol kesimlerinde yavaşlamakta sonrasında tekrar hızlı gitmektedirler (Tedes Bilgi, 2019; ISSD, 2019; ISBAK, 2019; Platar, 2019; Vendeka, 2019). Ülkemizde sürücüler sbu sabit ya da hareketli radarların yerlerini öğrenebilmek için seyahat edecekleri yol güzergâhında herhangi bir radar uygulaması olup olmadığı hususunda birbirlerini sosyal medya (Facebook, Twitter vb.) üzerinden yazılı ya da görsel paylaşımlar yaparak bilgilendirmektedirler (Ünal vd., 2018). Dolayısıyla anlık hız ölçen radarlar sadece

buldukları yol kesimlerinde etkin bir rol oynamakta onun dışında sürücülerini düşük hızlarla hareket ettirmeleri konusunda sınırlandıramamaktadır. Hâlbuki KOHİTS'ler, kurulu oldukları yol kesimlerinde sürücülerini genel olarak tüm koridor boyunca hızlarına dikkat ettirmeleri konusunda zorlamakta ve sürücüler birbirlerini bilgilendirse bile bu durum değişmemektedir. Bu sistemlerin olduğu koridorlarda Tablo 1'de verilen birçok fayda hem sürücüler hem de emniyet güçleri açısından sağlanabilmektedir.

Tablo 1. KOHİTS'e ait karakteristik özellikler ve sistemin trafik güvenliğine sağladığı yararlar.

No	Sistemin Karakteristik Özellikleri ve Sağladığı Faydalar
1	Sürücülerin hız sınırlarına koridor boyunca riayet etmesini sağlayarak yol güvenliğini arttırmaktadır.
2	Kurulu olduğu koridorlarda 7/24 plaka okuma ve hız ihlal tespiti yapmakta; uygunsuz hareketleri belirleyerek (drift yapma, aşırı yük taşıma vb.) emniyet güçlerine bilgi vermektedir.
3	Yazılıma yapılan tanımlamalarla koridor içerisinde sürekli olarak peş peşe giden ya da çok kısa süre içerisinde birçok kez geçen araçlar (olağan dışı) belirlenebilmektedir.
4	Anlık plaka okuması yapıldığı için tüm araçlara ait fotoğraflar anlık olarak kaydedilmekte ve bu sayede güvenlik birimleri tarafından aranan araçlar otomatik olarak belirlenebilmektedir.
5	Sistem kurulduğu koridor üzerinde araç sayımı ve yoğunluk ölçümleri yapabilmekte ve trafik planlaması için veri sağlayabilmektedir.
6	Sürücülerin hız sınırlarına uyumunu artırmakta ve kısa süreli hızlanma ya da yavaşlamalardan (ivmelenmelerden) kaynaklı yakıt tüketimi ve oluşabilecek kazaları azaltabilmektedir.
7	Trafik akışının düzenlenmesine (hız farklılıklarının azaltılması) yardımcı olarak emisyon ve gürültü kirliliğini azaltabilmektedir.
8	Arıza durumunda veya yetkisiz kişiler tarafından müdahale edildiğinde kontrol merkezine uyarı bildirimini yapabilmektedir.

Ayrıca noktasal (anlık) hız tespit sistemlerinden farklı olarak, bu sistemlerde radar kullanılmadığı için sürekli olarak kalibrasyon ihtiyacı ortadan kalkmaktadır ki bu durum sürekli olarak doğru ölçüm yapmak ve sürücülerini mağdur etmemek adına oldukça önemli bir husustur.

Türkiye'de son yıllarda artan taşıt sayısına paralel olarak artan trafik kaza sayısının azaltılması amacıyla birçok şehirde Noktasal ve Ortalama Hız ile Kırmızı Işık İhlal Tespit Sistemleri devreye alınmıştır. Özellikle trafik kazalarının sıklıkla meydana geldiği ya da araç hızlarının belirlenen limit değerlerinden yüksek olduğu ve tehlike oluşturduğu şehiriçi yollarda farklı sayılarda KOHİTS'ler kurulmaktadır. Şekil 2'de Türkiye'de

kurulan bu sistemlere ait bazı örnek uygulamalara ait görseller verilmiştir.

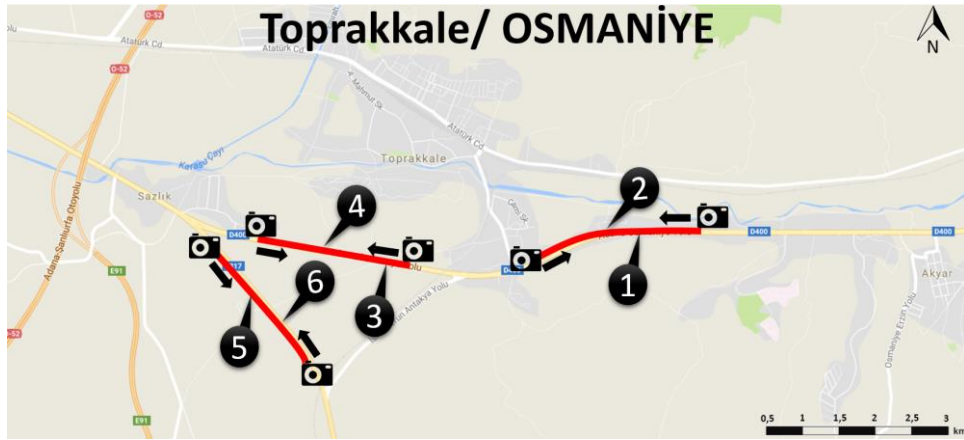
3. Seçilen Pilot Koridorun Karakteristik Özellikleri ve Çalışma Prensibi

Çalışma kapsamında incelemek amacıyla pilot KOHİTS'ler olarak Toprakkale/Osmaniye'de 2 farklı yol güzergâhı (D-400 ve D-817) üzerindeki 3 ayrı yol kesiminde yer alan toplam 6 farklı (3 gidiş - 3 geliş) koridordaki ortalama hız ihlal tespit sistemleri seçilmiş ve incelenmiştir (Şekil 3).

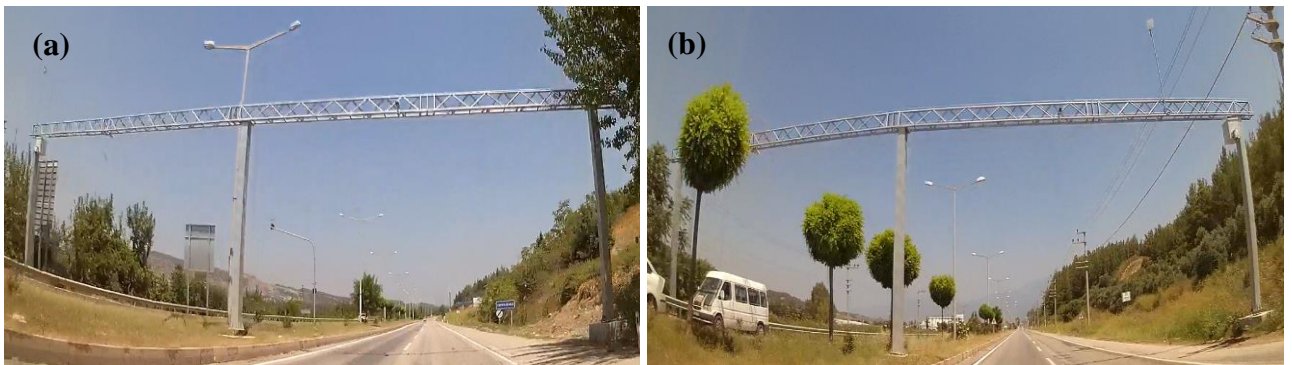
İnceleme yapılan 3 ayrı yol kesimindeki bu 6 farklı koridora kurulan KOHİTS'lerin giriş ve çıkış noktalarına ait görseller ise Şekil 4-9'da verilmiştir.



Şekil 2. Türkiye’deki bazı KOHİTS uygulamalarına ait örnek görseller (a)Merkez/Düzce, (b)Taşova/Amasya, (c)Toprakkale/Osmaniye (d)Gölbaşı/Adıyaman (Google Earth, 2019a, b).



Şekil 3. Toprakkale/Osmaniye’de bulunan KOHİTS’lerin numaralarına göre konumları.



Şekil 4. 1 numaralı koridora ait (a) giriş ve (b) çıkış için koridor hızı ihlal tespit sistemi.



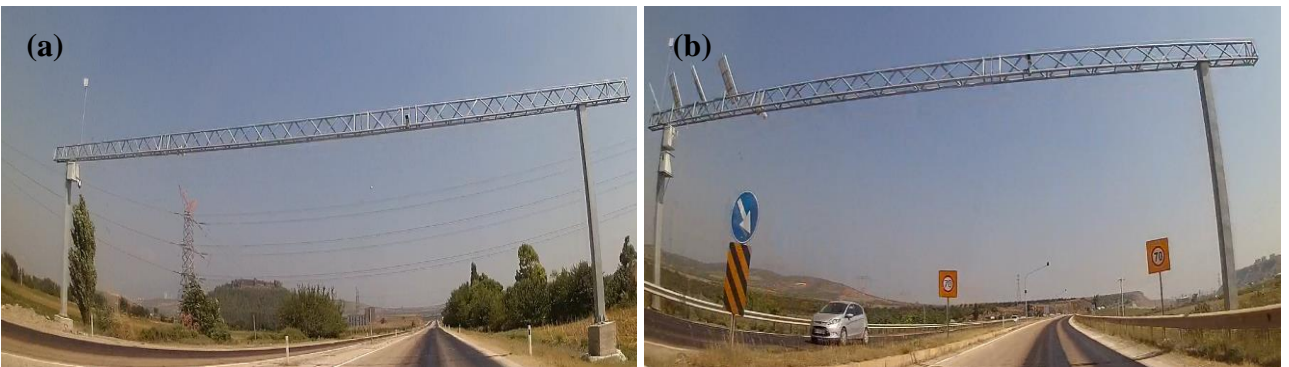
Şekil 5. 2 numaralı koridora ait (a) giriş ve (b) çıkış için koridor hızı ihlal tespit sistemi.



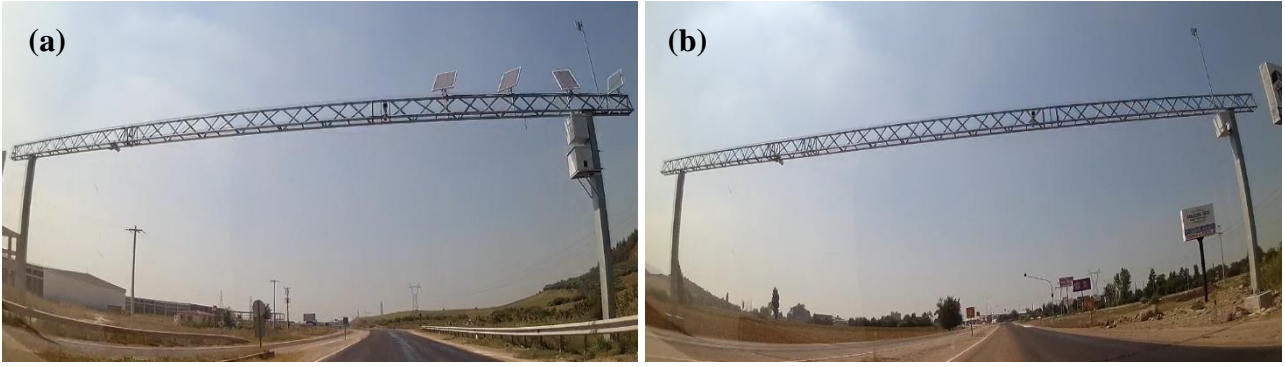
Şekil 6. 3 numaralı koridora ait (a) giriş ve (b) çıkış için koridor hızı ihlal tespit sistemi.



Şekil 7. 4 numaralı koridora ait (a) giriş ve (b) çıkış için koridor hızı ihlal tespit sistemi.

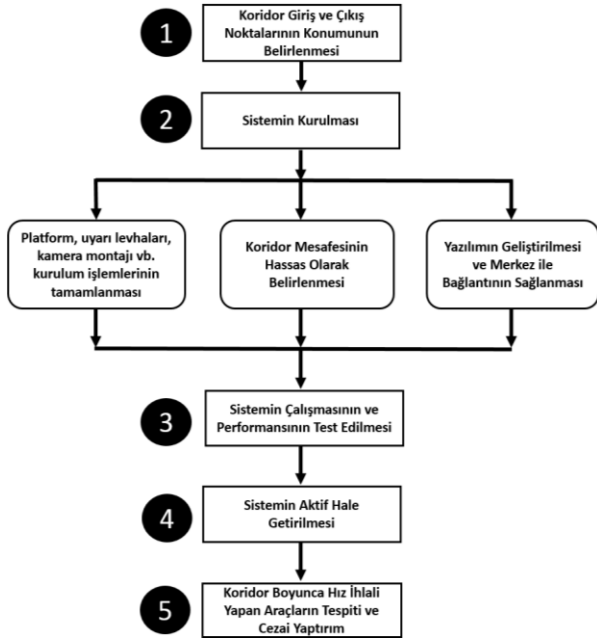


Şekil 8. 5 numaralı koridora ait (a) giriş ve (b) çıkış için koridor hızı ihlal tespit sistemi.



Şekil 9. 6 numaralı koridora ait (a) giriş ve (b) çıkış için koridor hızı ihlal tespit sistemi.

Yapılan incelemelere göre seçilen pilot (Toprakkale/Osmaniye) KOHİTS'lerin kurulumundan hız ihlalini tespit edinceye kadar geçen süredeki işlem adımları Şekil 10'da verilen akış şemasında özetlenmektedir.



Şekil 10. KOHİTS'lerin kurulumundan işletmeye açılmasına kadar gerçekleşen iş akış şeması.

3.1. Adım 1: Koridor Giriş ve Çıkış Koordinatlarının Belirlenmesi

KOHİTS'lerin kurulumundaki ilk işlem adımdır. Sürücülerin incelenecek koridorda belirli bir ortalama hız değerinde hareket etmesi için belirlenen yol kesiminin giriş ve çıkış noktaları arasındaki koridor uzunluğunun doğru olarak tespit edilmesi açısından oldukça önemlidir. Çalışma kapsamında koridor başlangıç ve bitiş noktaları, ilgili şehirdeki yetkililer tarafından ortalama hız kontrolü yapmak istedikleri güzergâhlar üzerinde belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamında, yetkililer tarafından daha önceden

başlangıç ve bitiş noktaları belirlenen ve pilot örnek olarak seçilen Toprakkale/Osmaniye'deki 6 farklı koridorun koridor uzunluklarının ölçülmesi amacıyla iki farklı yöntem kullanılmıştır. Birinci yöntemde, her bir koridorun uzunluğu, hassasiyet düzeyi yüksek El Tipi GPS (yüksek hassasiyetli, kablosuz bağlantı özellikli ve taşınabilir) kullanılarak ölçülmüştür. İkinci yöntemde ise araçların farklı şeritlerde hareket etme durumları da irdelenerek koridor uzunlukları tekerlekli mesafe ölçer kullanılarak ölçülmüştür. Araçların koridorlar boyunca yapacakları tüm farklı hareketler (farklı şerit kullanma, şerit değiştirme vb.) değerlendirilerek çok sayıda geçiş yapılarak uzunluk ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen tüm uzunluk verileri birlikte değerlendirilerek her bir koridor için ortalama bir koridor uzunluğu hesaplanmıştır (Tablo 2). Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde de iki kamera arasında belirlenen mesafelerin (farklı şerit kullanma, şerit değiştirme vb.) her zaman aynı olamayabileceği bu yüzden bu çalışmada olduğu gibi ortalama bir uzunluk hesaplanmasının daha doğru bir yaklaşım olacağı belirtilmiştir (Cameron vd., 2003; Lynch, 2010; Lynch vd., 2011; Ilgaz ve Saltan, 2017).

Tablo 2. İncelenen 6 koridorun ölçülen uzunlukları(m)

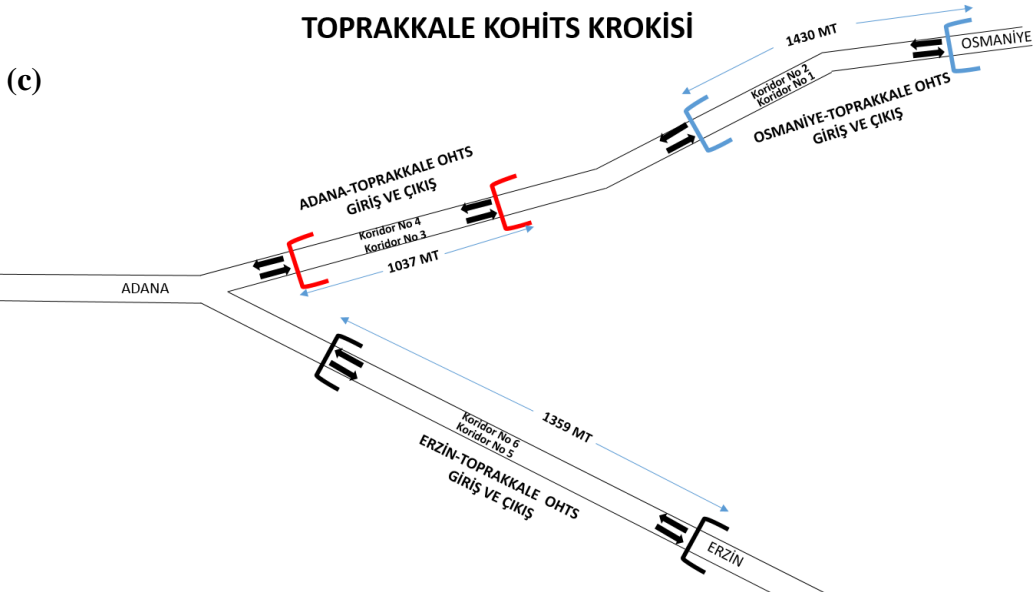
Yol Kesimi No	Hız Koridoru	Koridor Uzunluğu (m)
1	Koridor 1-2	1430
2	Koridor 3-4	1037
3	Koridor 5-6	1359

3.2. Adım 2: Sistemin Kurulması

Bu tür sistemler kendi içerisinde 3 alt başlıkta toplanabilmektedir. Bunlardan ilki sistem donanımının kurulum aşamasıdır (Şekil 11a). Bu aşama sistemin kurulacağı platformun, uyarı levhalarının, kameraların montajı, kameralar ile yönetim merkezinin ağ bağlantısının yapılması,

platforma enerji hattından elektrik enerjisi sağlanması vb. birçok teknik kurulum ve montaj işlemini içermektedir. Bu aşamada dikkat edilmesi gereken önemli hususlardan birisi platform üzerine yerleştirilecek kameraların yerinin doğru seçilmesi ve bu kameraların görüntü kalitesinin (çözünürlüğünün) yüksek olmasıdır. İyi bir yer seçimi koridora giriş ve çıkış yapan tüm araçları belirlemek açısından oldukça önemlidir. İyi bir kamera sisteminin kullanılması ise koridordan geçen tüm araçların plakalarının kesintisiz olarak tüm hava koşullarında belirlenmesi ve sistemin yüksek performansta çalışması açısından önemli bir katkı sağlayacaktır. Çalışma kapsamında incelenen her bir koridordaki kameralar yol üzerine yerleştirilen platformlara (baş üstüne) monte edilmiştir. Kameralar koridora giriş ve çıkışta araçları önden görebilecek şekilde (ileri bakan kameralar) yerleştirilmiştir. Bu kameralar yüksek çözünürlüğe sahip olması, renkli görüntü alabilmesi özellikleri gece ve gündüz 24 saat kesintisiz video akış yöntemi ile araçları tespit etme özelliğine sahiptir. Çalışma kapsamında incelenen koridorlardaki kameraların sayısı, kesintisiz video akışı ile koridordaki şerit sayısına

bağlı olarak her bir şeritten geçen araçların tamamını saptayabilecek şekilde belirlenmiştir. Bu aşamada en çok karşılaşılan problemlerden birisi yol üzerinde KOHİTS uygulamasının olduğunu sürücülere göstermek amacıyla yol kenarına ve platform üzerine yerleştirilen ikaz ve bilgilendirme levhalarının boyut ve tasarım özelliklerinin farklı olmasıdır. Bu durum ile ilgili farklı şehirlerde farklı boyutlarda ve tasarım özelliklerinde uygulama örnekleriyle sıklıkla karşılaşılabilmektedir. Bir sonraki aşama (ikinci aşama) ise Tablo 2’de verilen koridor uzunluklarının hassas ve doğru şekilde belirlenmesidir (Şekil 11c). Taklar arası mesafenin doğru belirlenmesi hız ihlal ölçümlerinin hatasız yapılması açısından oldukça önemlidir. Bu adımdaki üçüncü ve son aşama ise kameralar vasıtasıyla araç plakalarını okuyan ve ortalama hız ihlali yapan araçları tespit eden bir yazılımın geliştirilmesidir (Şekil 11b). Koridor uzunluğunun hassas ve doğru ölçülmesi kadar önemli bir işlemdir. İyi bir yazılım içerisinde birçok detayı (çalıntı araç, çalıntı plaka, aykırı araç hareketlerinin tespiti vb.) barındırabilmekte ve sadece hız değil birçok konuda bilgi ve veri akışı sağlayabilmektedir.



Şekil 11. KOHİTS kurulum aşamaları.

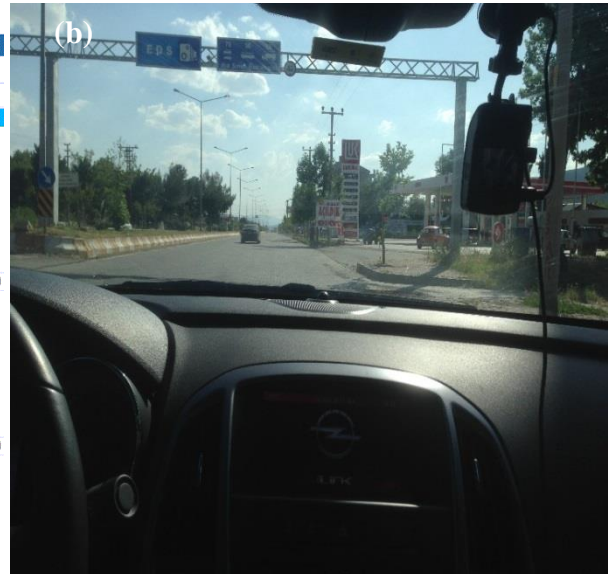
3.3. Adım 3: Sistemin Çalışmasının ve Performansının Test Edilmesi

Bu tür sistemlerin kurulumu ve yazılımın geliştirilmesinden sonraki adım sistemin performans testlerinin yapılmasıdır (Şekil 12). Bu adım sistemin kullanıma açılmasından önce tüm kontrollerinin yapıldığı son aşamadır. Bu işlemin sistemi tasarlayanlar dışında alanında uzman bağımsız ve tarafsız bir ekip tarafından yapılması ve varsa tespit edilen sorunların giderilmesi gerekmektedir. Bu test işlemi sistemin performansının efektif şekilde değerlendirilmesi ve varsa hataların giderilmesi açısından oldukça önemlidir. Bu aşamada yapılabilecek hatalar sistemin hatalı olarak çalışmasına sebep olarak kural ihlallerini tespit edememeye ya da sürücülerin hatalı yere ihlal cezası almasına sebep olabilmektedir. Bu adımda yapılması gereken kontrol işlemleri aşağıda verilen şekilde özetlenebilmektedir:

- Yazılıma girilen koridor uzunluklarının doğruluğunun kontrolü,
- Koridor giriş ve çıkışlarındaki kameraların, araç giriş/çıkış zamanlarının hepsini okuyup okumadığının ve doğruluğunun kontrolü,

- Kameralar yardımıyla çalışan otomatik plaka tanıma sisteminin (ANPR) performansının kontrolü,
- Kameraların okuduğu plakaların, koridora giriş ve çıkışa ait zaman bilgilerinin merkeze anlık olarak aktarılıp aktarılmadığının kontrolü (ağ bağlantısı ve hızı),
- Sistemin yerel işlemcisinden ana merkeze iletilen kamera görüntülerinin ve verilerin aktarılmasını sağlayan fiber optik kabloların performansının kontrolü,
- Geliştirilen yazılımın hesapladığı araç hızlarının (km/sa) doğruluğunun kontrolü,
- Geliştirilen yazılımdan istenen ek ölçümlerin (peş peşe giden araç tespiti vb.) doğruluğunun kontrolü (varsa),
- Yazılım tarafından otomatik olarak hazırlanan ceza makbuzu üzerindeki tüm bilgilerin doğruluğunun kontrolü,
- Sistemin hız ihlali tespit ettiği aracın plakasının EGM sistemindeki plakanın bulunduğu araç ile eşleşmesidir (marka, model, renk vb.),
- Sisteme en yakın enerji hattından gelen elektrik enerjisinin sürekliliğinin kontrolü.

Plaka	Ülke	Tarih	İşlem Tarihi	Tür	Plaka Noktası	Polisi/Ye...	Karalist
34 XX YYYY	TUR	17.07.2017 12:33:34	17.07.2017 12:33:40	OKUNDU	ADANA-TOPRAKKALE GÖİŞİ	YEREL	NORMAL
<p>Hatalı Plaka :</p> <p>Enlem : 37.053689</p> <p>Boyam : 36.142086</p> <p>Hız : 81</p> <p>Boyut : 405</p> <p>Yön : 1</p> <p>Puan : 92</p>							
34 XX YYYY	TUR	17.07.2017 12:31:40	17.07.2017 12:31:46	OKUNDU	TOPRAKKALE-ADANA GÖİŞİ	YEREL	ORTHZ İHLALI
<p>Hatalı Plaka :</p> <p>Enlem : 37.055233</p> <p>Boyam : 36.130584</p> <p>Hız : 120</p> <p>Boyut : 405</p> <p>Yön : 1</p> <p>Puan : 93</p>							
34 XX YYYY	TUR	17.07.2017 12:28:24	17.07.2017 12:28:31	OKUNDU	ADANA-TOPRAKKALE GÖİŞİ	YEREL	ORTHZ İHLALI
<p>Hatalı Plaka :</p> <p>Enlem : 37.053689</p> <p>Boyam : 36.142086</p> <p>Hız : 120</p> <p>Boyut : 415</p> <p>Yön : 1</p> <p>Puan : 89</p>							



Şekil 12. Sistemin ve yazılımın performansının uzman bir ekip tarafından sahada test edilmesi.

3.4. Adım 4: Sistemin Aktif Hale Getirilmesi

Uzman bir ekip tarafından sistemin çalışmasına yönelik gerekli tüm kontroller yapıldıktan sonra sistem aktif hale getirilir (Şekil 13). Bu tür sistemlerin kurulum ve test süreçleri uzun soluklu işlemler (ihale, kurulum, bürokratik süreç vb.) olduğu için sürücüler sistemin aktif hale

getirildiğini bilmeyerek bu koridorlarda yüksek hızla hareketlerine devam edebilmekte ve hız ihlal cezası ile karşı karşıya kalabilmektedir. Bu amaçla sistemin işletmeye açılmasından önce özellikle sistemin bulunduğu yerleşim yerlerindeki sürücülerin gerekli duyurular yapılarak önceden bilgilendirilmesi oldukça önemlidir.

Geçmiş Sorgu													
Filtre İşlemleri													
17.07.2017 14:40:03	17.07.2017 15:14:05	34PL1241	Ülke	Kamera Noktaları (2)	Plaka Türleri (0)	İhlal Alarm Türleri (0)	Aranma Sebepleri						
Araç Tipi	Marka	Model	Renk	Tahsisli Tümü	Makbuz Tümü	Araç Bilgisi Tümü							
Plaka	Ülke	Tarih	İşlem Tarihi	Tür	Plaka Noktası	Polnet/Yerel	Karaliste	Aranma Nedeni	P.Tipi	P.Marka	P.Model	P.Renk	P.Yılı
34 XX YYYY	TUR	17.07.2017 15:14:04	17.07.2017 15:14:12	OKUNDU	ERZİN-TOPRAKKALE GİDİŞİ	YEREL	NORMAL	HATA OLUŞTU	OTOMOBİL	ABC	XYZ	BEYAZ	2016
34 XX YYYY	TUR	17.07.2017 15:12:18	17.07.2017 15:12:27	OKUNDU	TOPRAKKALE-ERZİN GİDİŞİ	YEREL	ORTHIZ İHLALI	HATA OLUŞTU	OTOMOBİL	ABC	XYZ	BEYAZ	2016
34 XX YYYY	TUR	17.07.2017 15:09:36	17.07.2017 15:09:45	OKUNDU	ERZİN-TOPRAKKALE GİDİŞİ	YEREL	ORTHIZ İHLALI	HATA OLUŞTU	OTOMOBİL	ABC	XYZ	BEYAZ	2016
34 XX YYYY	TUR	17.07.2017 15:07:38	17.07.2017 15:07:48	OKUNDU	TOPRAKKALE-ERZİN GİDİŞİ	YEREL	ORTHIZ İHLALI	HATA OLUŞTU	OTOMOBİL	ABC	XYZ	BEYAZ	2016
34 XX YYYY	TUR	17.07.2017 15:05:56	17.07.2017 15:06:14	OKUNDU	ERZİN-TOPRAKKALE GİDİŞİ	YEREL	NORMAL	HATA OLUŞTU	Araç bilgi sonu...				
34 XX YYYY	TUR	17.07.2017 15:03:36	17.07.2017 15:03:45	OKUNDU	TOPRAKKALE-ERZİN GİDİŞİ	YEREL	NORMAL	HATA OLUŞTU	Araç bilgi sonu...				
34 XX YYYY	TUR	17.07.2017 15:01:03	17.07.2017 15:01:13	OKUNDU	ERZİN-TOPRAKKALE GİDİŞİ	YEREL	NORMAL	HATA OLUŞTU	Araç bilgi sonu...				
34 XX YYYY	TUR	17.07.2017 14:58:54	17.07.2017 14:59:01	OKUNDU	TOPRAKKALE-ERZİN GİDİŞİ	YEREL	NORMAL	HATA OLUŞTU	Araç bilgi sonu...				
34 XX YYYY	TUR	17.07.2017 14:57:09	17.07.2017 14:57:18	OKUNDU	ERZİN-TOPRAKKALE GİDİŞİ	YEREL	NORMAL	HATA OLUŞTU	Araç bilgi sonu...				
34 XX YYYY	TUR	17.07.2017 14:54:36	17.07.2017 14:54:44	OKUNDU	TOPRAKKALE-ERZİN GİDİŞİ	YEREL	NORMAL	HATA OLUŞTU	Araç bilgi sonu...				
34 XX YYYY	TUR	17.07.2017 14:52:09	17.07.2017 14:52:16	OKUNDU	ERZİN-TOPRAKKALE GİDİŞİ	YEREL	NORMAL	HATA OLUŞTU	Araç bilgi sonu...				
34 XX YYYY	TUR	17.07.2017 14:49:47	17.07.2017 14:49:55	OKUNDU	TOPRAKKALE-ERZİN GİDİŞİ	YEREL	NORMAL	HATA OLUŞTU	Araç bilgi sonu...				
34 XX YYYY	TUR	17.07.2017 14:47:36	17.07.2017 14:47:44	OKUNDU	ERZİN-TOPRAKKALE GİDİŞİ	YEREL	NORMAL	HATA OLUŞTU	Araç bilgi sonu...				
34 XX YYYY	TUR	17.07.2017 14:45:56	17.07.2017 14:46:06	OKUNDU	TOPRAKKALE-ERZİN GİDİŞİ	YEREL	NORMAL	HATA OLUŞTU	Araç bilgi sonu...				
34 XX YYYY	TUR	17.07.2017 14:42:55	17.07.2017 14:43:03	OKUNDU	ERZİN-TOPRAKKALE GİDİŞİ	YEREL	NORMAL	HATA OLUŞTU	Araç bilgi sonu...				
34 XX YYYY	TUR	17.07.2017 14:40:03	17.07.2017 14:40:11	OKUNDU	TOPRAKKALE-ERZİN GİDİŞİ	YEREL	NORMAL	HATA OLUŞTU	Araç bilgi sonu...				

Şekil 13. Sistemin aktif hale getirilmesi ve araçların ortalama hız ihlallerinin tespiti.

3.5. Adım 5: Koridor Boyunca Hız İhlali Yapan Araçların Tespiti ve Cezai Yaptırım

Sistemin tüm kurulum ve test işlemlerinin tamamlanarak aktif hale getirilmesinden sonra ölçülen ortalama hız değerinin, koridordaki hız limitinden daha yüksek olması durumunda yazılım otomatik olarak Şekil 14'te verilen örneğe benzer şekilde bir ceza makbuzu düzenlemektedir.

XXE EMNİYET MÜDÜRLÜĞÜ TEDES (TRAFİK KURALI İHLAL TESPİT FORMU)			
ORTALAMA HIZ KURALINI İHLAL EDEN ARAÇ BİLGİLERİ			
Karıyolların Trafik Kanunu	1	2	3
Maddesi	XX/X-x		Toplam Ceza Tutarı
Ceza Tutarı (TL)	XXX TL		XXX TL
İHLAL TESPİT NOKTASI ZAMAN VE ADRES BİLGİSİ	XX.XX.XXXX 14:28:51	D400 XXX.MT - OSMANİYE-TOPRAKKALE GİDİŞİ	
ÖNCEKİ KONTROL NOKTASI ZAMANI VE ADRES BİLGİSİ	YY.YY.YYYY 14:28:13	D400 XXX.MT - OSMANİYE-TOPRAKKALE GİDİŞİ	
İHLAL TESPİT NUMARASI			
BASKI ÖNİZLEME			
İHLAL TARİHİ	XX.XX.XXXX		
İHLAL SAATİ	YYYYYY		
ARACIN ORTALAMA HIZI			
XXX km/s			
ARAÇ BİLGİLERİ			
PLAKA			
34 XX YYYY			
CİNSİ			
OTOMOBİL			
MARKASI			
XXXX - YYYYYY			
RENGİ			
BEYAZ			
MODELİ			
2016			
İHLAL AÇIKLAMASI			
Ortalama Hız Limiti XXX km/s			
(OTOMOBİL)			
Hız Limiti %XX' dan %YY' a (otuz dahil) kadar aşmıştır.			
Mesafe XXXX metre			
34			
CEZA MAKBUZLARININ TEBLİĞİNDEN SONRAKİ 15 GÜN İÇİNDE ÖDENMESİ DURUMUNDA %20 İNDİRİM YAPILDIĞINI UNUTMAYINIZ.		DÜZENLEVEN	
		admin	

Şekil 14. Koridor boyunca ortalama hız limitinin ihlal edilmesi durumunda sistemin hazırladığı örnek bir trafik ceza tutanağı.

Sistem tarafından otomatik olarak oluşturulan bu makbuz aşağıda verilen tüm bilgileri içermektedir.

- İhlal tespit noktası zaman ve adres bilgisi,
- İhlalin türü,
- İhlalin tarih ve saati,
- Aracın koridora giriş ve çıkıştaki fotoğrafı,
- Aracın hesaplanan ortalama hızı,
- Araç bilgileri (cinsi, markası, rengi, modeli),
- İhlalin açıklaması (ortalama hız limiti ve limitin ne kadar aşıldığı),
- Toplam ceza tutarı ve ceza formunu düzenleyen operatör bilgisi.

4. Sonuç ve Değerlendirmeler

Yapılan araştırmalardan, sürücülerin yüksek hızlarda hareket etmesine çözüm bulmak ve daha düşük hızlarda gitmelerini sağlamak amacıyla yol kenarlarına yerleştirilen uyarı ve hız limiti levhalarının Türkiye'nin de içerisinde olduğu birçok ülke de efektif bir işleve sahip olmadığı belirlenmiştir. Bu durum sonucunda ise aşırı hızla bağlı olarak çok sayıda trafik kazasının sürekli olarak meydana gelmeye devam ettiği tespit edilmiştir. Son yıllarda teknolojik gelişmeler ile birlikte Akıllı Ulaşım Sistemleri (AUS) kapsamında sürücülerin bir koridor boyunca aşırı hızlı (limit üstünde) olarak hareket etmelerini sınırlandırmak amacıyla Koridor Ortalama Hız İhlal Tespit Sistemleri (KOHİTS) geliştirilmiştir. Bu amaçla KOHİTS'ler ülke genelinde aşırı hız problemlerinin olduğu birçok şehir ve şehirlerarası yollarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında ise son yıllarda

Türkiye’de gün geçtikçe kullanımı daha da yaygınlaşan bu sistemlerin uygulanacağı koridorun başlangıç ve bitiş noktalarının belirlenmesinden sistemin kurulup aktif hale getirilmesine kadar geçen tüm işlem adımları ve süreçler seçilen örnek bir pilot uygulama (Toprakkale/Osmaniye) üzerinde tüm yönleriyle detaylı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan bu tür sistemlerin kurulumunda ve işletilmesindeki her bir işlem adımının kendi içerisinde dikkatli şekilde değerlendirilerek tamamlamasının gerektiği ve hatalı yapılacak ya da ihmal edilecek herhangi bir işlem adımının sistemin performansını olumsuz şekilde etkileyerek sistemin işletmesinden sorumlu kurum ya da kuruluşlar ile sürücülere ekonomik mağduriyetler yaşatacağı belirlenmiştir. Yine yapılan incelemelerden bu tür sistemlerin kurulumundaki en önemli noktaların kullanılan kameraların çözünürlük kalitesinin yüksek olması, sahadan merkeze veri aktarımını sağlayan ağ alt yapısının hızlı ve kesintisiz olması ve geliştirilen sistem yazılımının kapsamlı analiz imkânına sahip olması olarak tespit edilmiştir. Bu üç önemli husustan birisinde bile aksama olması durumunda tüm sistemin işlevini yitireceği ve bu durumun hem sürücüler hem de işletmeciler açısından kayıplara neden olmaktadır. Ayrıca çalışma kapsamında yapılan inceleme ve analizlerden, bu sistem için geliştirilen ve kullanılan yazılımın sadece görüntü işleme ile plaka okuma değil, bunun yanı sıra yine görüntü işleme tekniği ile ön koltuktaki sürücü ve yolcu yüz tarama, peş peşe hareket eden araçları tespit etme, koridor boyunca olağan dışı ve sürekli görülen araçları tespit etme vb. birçok durumu belirleyerek emniyet güçlerine güvenlik açısından da katkı sağlayabileceği görülmüştür. Tüm bu hususlar dikkate alındığında sistemin başarılı bir şekilde çalışmasında iyi bir yazılım ve iyi bir teknolojik altyapının olması ve uzman bir ekip tarafından kurulmasının sistemin performansı açısından oldukça önemli olduğu yadsınamaz bir gerçektir.

Teşekkür

Yazarlar çalışmaya olan desteklerinden dolayı Tekbiz Teknoloji Ürünleri ve Elektronik San. Tic. Ltd. Şti’ye teşekkürlerini sunar.

Kaynaklar

AASHTO, 2010. Highway Safety Manual, first ed. Washington, DC. AASHTO, 2011. A Policy on Geometric Design of Highways and Streets, sixth ed. Washington, DC.

Aydın, M.M., 2017. Şehiriçi kavşaklardaki geometrik disiplinsizliğin optimize edilerek irdelenmesi,

Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Akdeniz Üniversitesi, Antalya.

- Aydın, M. M., Köfteci, S., Akgöl, K. and Yıldırım, M. S., 2017. Utilization of a new methodology on performance measurements of red light violations detection systems, *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, 9(1), 32–41.
- Bella, F., 2013. Driver perception of roadside configurations on two-lane rural roads: Effects on speed and lateral placement. *Accident Analysis & Prevention*, 50(2013), 251–262.
- Cameron M., Delaney A. and Diamantopoulou, K., 2003. Scientific basis for the strategic directions of the safety camera program in Victoria. Melbourne: Monash University Accident Research Centre Reports, 202, 78.
- Collins, G. and McConnell, D., 2008. Speed harmonisation with average speed enforcement. *Traffic Eng. Control*, 49(1), 6–9.
- De Pauw, E., Daniels, S., Brijs, T., Hermans, E. and Wets, G., 2014. Behavioural effects of fixed speed cameras on motorways: overall improved speed compliance or kangaroo jumps?. *Accid. Anal. Prev.*, 73(2014), 132–140.
- Donnell, E.T., Himes, S.C., Mahoney, K.M. and Porter, R.J., 2009. Understanding speed concepts: key definitions and case study examples. *Transport. Res. Rec.*, 2120(2009), 3–11.
- Duran, F. and Teke, M., 2019. Akıllı yol durum sensörü tasarımı, *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, 11(1), 396–401.
- Egele, C., 2013. Section Control (Abschnittsgeschwindigkeitskontrolle). *Polizeitechnik im Wandel*, Münster, Germany.
- Emniyet Genel Müdürlüğü 2018., 2018 Yılı Trafik Kaza İstatistikleri, [Erişim Tarihi: 20 Ocak 2019]. <http://www.trafik.gov.tr/sayfalar/istatistikler.aspx>
- Google 2019a., Google Maps. Retrieved from <http://earth.google.com/S> [Access Date: 20 January 2019].
- Google 2019b., Google Maps. Retrieved from <http://maps.google.com/S> [Access Date: 20 January 2019].
- Høye, A., 2015. Safety effects of section control – an empirical Bayes evaluation, *Accid. Anal. Prev.*, 74(2015), 169–178.
- Hu, W. and McCartt, A. T., 2016. Effects of automated speed enforcement in Montgomery County, Maryland, on vehicle speeds, public opinion, and crashes, *Traffic Injury Prevention*, 17(sup1), 53–58.
- Ilgaz, A. and Saltan, M., 2017. Ortalama hız tespit sistemi ve yol güvenliği etkileri üzerine bir literatür taraması, *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 5(3), 457–472.

- Insurance Institute for Highway Safety, 2016. Fatality Facts: Yearly Update, 2014. Arlington, VA, USA.
- ISBAK 2019., Akıllı ulaşım sistemleri elektronik denetleme sistemi. [Erişim Tarihi: 20 Ocak 2019], <http://isbak.istanbul/akilli-ulasim-sistemleri/elektronik-denetleme-sistemi/hiz-koridor-ihlal-tespit-sistemi/>.
- ISSD 2019., Koridor Hızı İhlal Tespit Sistemi, [Erişim Tarihi: 20 Ocak 2019]. <http://www.issd.com.tr/tr/18924/Koridor-Hizi-Ihlal-Tespit-Sistemi>.
- Kapsch, 2010., Section Speed Enforcement: for road safety. [Access Date: 20 January 2019]. https://www.kapsch.net/ktc/downloads/brochures/Kapsch-KTC-DS-Section_Speed_Enforcement-EN-WEB?lang=en-US.
- Kistler 2019., Sensor technology. [Access Date: 20 January 2019]. <https://www.kistler.com/en/applications/sensor-technology/weigh-in-motion/>.
- Lynch, M., 2010. Forward design study: introduction of point to point speed cameras in the act., AECOM Australia, Canberra.
- Lynch, M., White, M. and Napier, R., 2011. Investigation into the use of point-to-point speed cameras: NZ Transport Agency Research Report 465
- Meriç, E. B., 2018. Akıllı ulaşım sistemleri (AUS) ve kalkınma ajansları, In International Conference on Intelligent Transportation Systems (BANU-ITSC'18), Bandırma, p.21.
- Montella, A., Aria, M., D'Ambrosio, A., Galante, F., Mauriello, F. and Perneti, M., 2010. Perceptual measures to influence operating speeds and reduce crashes at rural intersections: driving simulator experiment, *Transport. Res. Rec.*, 2149(2010), 11–20.
- Montella, A., Imbriani, L.L., Marzano, V. and Mauriello, F., 2015. Effects on speed and safety of point-to-point speed enforcement systems: evaluation on the urban motorway A56, *Tangenziale di Napoli. Accid. Anal. Prev.*, 75 (2015), 164–178.
- Montella, A., Persaud, B., D'Apuzzo, M. and Imbriani, L.L., 2012. Safety evaluation of an automated section speed enforcement system, *Transport. Res. Rec.*, 2281(2012), 16–25.
- Moxa, 2019., Intelligent transportation. [Access Date: 20 January 2019]. <https://www.moxa.com/en/solutions/industry-focus/intelligent-transportation>.
- Ng, C. F. and Small, K. A., 2012. Tradeoffs among free-flow speed, capacity, cost, and environmental footprint in highway design, *Transportation*, 39(6), 1259–1280.
- Persaud, B. and Lyon, C. 2007., Empirical bayes before–after studies: lessons learned from two decades of experience and future directions, *Accid. Anal. Prev.* 39(2007), 546–555.
- Platar 2019., Trafik elektronik denetim sistemi. [Erişim Tarihi: 20 Ocak 2019]. <http://www.platar.com.tr/tedes/>.
- Soole, D.W., Watson, B.C. and Fleiter, J.J., 2012. Point-to-Point Speed Enforcement, *Austrroads Report AP-R415-12*, Sydney.
- Soole, D.W., Watson, B.C. and Fleiter, J.J., 2013. Effects of average speed enforcement on speed compliance and crashes: a review of the literature, *Accid. Anal. Prev.*, 54(2013), 46–56.
- Stefan, C., 2006. Section Control – Automatic Speed Enforcement in the Kaisermühlen Tunnel (Vienna, A22 Motorway). *Austrian Road Safety Board (KvF)*, Vienna.
- Taç, Ş. G., 2018. Karayolu ulaşımında meydana gelen trafik kazalarının önlenmesinde akıllı ulaşım sistemlerinin etkisi, *Akıllı Ulaşım Sistemleri ve Uygulamaları Dergisi*, 1(2), 12-22.
- Tedesbilgi 2019., Hız koridoru. [Erişim Tarihi: 20 Ocak 2019]. <http://www.tedesbilgi.com/cozumlerimiz/hiz-koridoru/>.
- Traffic Data Systems (TDS) 2019., Average speed enforcement, [Access Date: 20 January 2019], <https://www.traffic-data-systems.net/>.
- Ünal, A., Aydın, M.M. ve Saplıoğlu, M., 2018. Türk sürücülerin facebook sosyal paylaşım sitesini trafik bilgilendirme amacıyla kullanımı üzerine bir araştırma, *Mühendislik Bilimleri ve Tasarımı Dergisi*, 6(2), 354-364.
- Vaitkus, A., Čygas, D., Jasiūnienė, V., Jateikienė, L., Andriejauskas, T., Skrodenis, D. and Ratkevičiūtė, K., 2017. Traffic calming measures: an evaluation of the effect on driving speed, *Promet-Traffic&Transportation*, 29(3), 275-285.
- Vendeka 2019., Akıllı ulaşım sistemleri, [Erişim Tarihi: 20 Ocak 2019], <http://www.vendeka.com.tr/en/oursolutions/42-its-akll-ulam-sist>.
- WHO 2018., Global status report on road safety 2018. [Access Date: 20 January 2019], https://www.who.int/violence_injury_prevention/road_safety_status/2018/en/.
- Zainuddin, N. I., Adnan, M. A. and Md Diah, J., 2013. Optimization of speed hump geometric design: Case study on residential streets in Malaysia. *Journal of Transportation Engineering*, 140(3), 05013002.

Klinik *E.coli* İzolatlarında Virülans Faktör Genlerinin ve Genişlemiş Spektrumlu Beta Laktamazların Araştırılması

Investigation of Virulence Factor Genes and Extended Spectrum Beta Lactamases in Clinical *E.coli* Isolates

Esmâ AKYILDIZ^{1,a}, Ayşegül SARAL^{2,b}, Tuba KÖSE^{3,c}, Azer ÖZAD DÜZGÜN*^{4,d}

¹Gümüşhane Üniversitesi, Sağlık Hizmetler Meslek Yüksek Okulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Gümüşhane

²Artvin Çoruh Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Artvin

³Trabzon Fatih Devlet Hastanesi, Mikrobiyoloji Laboratuvarı, Trabzon

⁴Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Genetik ve Biyomühendislik Bölümü, Gümüşhane

• Geliş tarihi / Received: 30.05.2019 • Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 25.09.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 23.10.2019

Öz

Bu çalışmanın amacı, 83 klinik *E.coli* izolatında *pap*, *hly*, *cnf*, *sfa*, *aer* ve *afa* virülans genlerinin ve genişlemiş spektrumlu beta laktamaz direnç genlerinin varlığını araştırmaktır. Antibiyotik duyarlılık testi için 17 farklı antibiyotik kullanılmıştır. 83 *E. coli* izolatında *sfa*, *pap*, *hly*, *cnf*, *aer* ve *afa* virülans genleri ve TEM, SHV, CTX-M1 ve CTX-M9 genişlemiş spektrumlu beta laktamaz genleri polimer zincir reaksiyon (PZR) metodu ile araştırılmıştır. 83 izolatın, sefiksim, trimetoprim/sulfametaksazol, piperasilin/tazobaktam, amoksisilin/klavulanik asit, ampisilin, seftriakson, sefuroksim, sefuroksim aksetil, siprofloksasin, fosfomisin, gentamisin ve seftazidime karşı direnç oranları sırasıyla; %65, %54, %19, %38, %74, %75, %72, %75, %68, %2, %30, %49 olarak belirlenmiştir. CTX-M1, araştırılan genişlemiş spektrumlu beta-laktamaz (GSBL) genleri arasında 83 suşun 51'inde belirlenmesiyle en sık görülen GSBL olmuştur. TEM tipi beta laktamaz 33 suşta, CTX-M9 ve SHV 1 izolatda tespit edilmiştir. İzolatlarda en yaygın virülans geni, 40 suşta tespit edilmesiyle *aer* geni, bunu izolatların 15'inde tespit edilen *cnf* geni takip etmiştir. *Sfa*, *pap*, *afa* ve *hly* virülans genleri sırasıyla izolatların %15.6'sında, %15.6'sında, %9.6'sında ve %12.04'ünde görülmüştür. Ayrıca 83 *E.coli* izolatında on farklı virülans faktör gen paterni tespit edilmiştir. Virülans gen kombinasyonları, 27 suşta *aer*, 6 suşta *cnf-sfa-pap*, 1 suşta *aer-pap*, 2 suşta *aer-afa*, 6 suşta *afa*, 3 suşta *sfa*, 9 suşta *aer-cnf-hly*, 4 suşta *sfa-pap*, 1 suşta *hly-pap* ve 1 suşta *pap* olarak gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, İYE ile ilişkili bakteriyel patojenitenin araştırılması daha iyi bir tıbbi müdahaleye katkı sağlayacaktır.

Anahtar kelimeler: Direnç, *E.coli*, Virülans

Abstract

The aim of this study was to investigate the presence of *pap*, *hly*, *cnf*, *sfa*, *aer* and *afa* virulence factor genes and extended-spectrum beta lactamase resistance genes in 83 clinical *E.coli* isolates. 17 different antibiotics were used for antibiotic susceptibility testing. In 83 *E. coli* isolates, *sfa*, *pap*, *hly*, *cnf*, *aer* and *afa* virulence genes and TEM-SHV, CTX-M1 and CTX-M9 extended spectrum beta-lactamase genes were investigated by polymerase chain reaction (PCR) method. Resistance rates of 83 isolates to cefixim, trimethoprim/sulfamethoxazole, piperacillin/tazobactam, amoxicillin/clavulanic acid, ampicillin, ceftriaxone, cefuroxime, cefuroxime axetil, ciprofloxacin, fosfomycin, gentamicin and ceftazidime antibiotics were 65%, 54%, 19%, 38%, 74%, 75%, 72%, 75%, 68%, 2%, 30%, 49%, respectively. CTX-M1 was the most common extended spectrum beta-lactamase (ESBL) among the ESBL genes investigated in 51 of 83 strains. TEM type beta-lactamase was detected in 33 strains, CTX-M9 and SHV in 1 isolates. The most common virulence gene was *aer* gene and detected in 40 strains, followed by the *cnf* gene detected in 15 of the isolates. The *pap*, *hly*, *afa* and *sfa* genes were determined in 15.6%, 12.04%, 9.6% and 15.6% of the isolates, respectively. In addition, 10 different virulence factor gene patterns were observed in 83 *E.coli* isolates. Virulence gene combinations were observed as *aer* (27/83), *cnf-sfa-pap* (6/83), *aer-pap* (1/83), *aer-afa* (2/83), *afa* (6/83), *sfa* (3/83), *aer-cnf-hly* (9/83), *sfa-pap* (4/83), *hly-pap* (1/83) and *pap* (1/83). In conclusion, investigating bacterial pathogenicity associated with UTI will contribute to better medical intervention.

Keywords: Resistance, *E.coli*, Virulence

*d Azer ÖZAD DÜZGÜN; azerozad@windowlive.com, Tel: (0456) 233 10 00 (dahili: 1884), orcid.org/0000-0002-6301-611X

a orcid.org/0000-0001-7175-5257

b orcid.org/0000-0002-7757-6812

c orcid.org/0000-0003-0267-8758

1. Giriş

İdrar yolu enfeksiyonu (İYE) her yaşta karşılaşılan en yaygın bakteriyel enfeksiyon hastalıkları arasındadır (Emody vd., 2003). *Escherichia coli* (*E. coli*), bugüne kadar idrar yolu enfeksiyonlarından izole edilen en yaygın patojendir ve sıklıkla hastanın kendi bağırsak florasından kaynaklanır. Bu nedenle önemli bir halk sağlığı sorunudur (Tarchouna vd., 2013). Birçok virulans faktörü, üropatojenik *E. coli* (UPEC) olarak adlandırılan bu *E. coli* suşlarının patojenitesine katkıda bulunur. Bu suşlar, adezinler, toksinler ve sideroforlar gibi bulaşıcı sürecin gelişmesine katkıda bulunan farklı virulans faktörlerini taşırlar (Tarchouna vd., 2013; Johnson vd., 2006). UPEC'in yüzey virulans faktörleri (adezinler) en önemli virulans faktörleri arasındadır (Firoozeh vd., 2014; Bien vd., 2012). Yapışmayı kodlayan genlerden, insanlarda idrar yolu enfeksiyonları (piyelonefrit) ile ilişkili *E. coli* suşlarında *pap*, *sfa* ve *afa* virulans genleri yaygın olarak bulunur. *Pap* gen kümesi, 11 farklı serogrup belirleyen pilus çubuğunun (*PapA*) ana bileşenini kodlayan 11 genden ve terminal olarak yerleştirilmiş bir yapışma olan *PapG*'den oluşur (Rahdar vd., 2015). S fimbria'ları üropatojenik *E. coli*'nin *sfa* operonu tarafından kodlanan mannoz dirençli adezyonlardır (Rahdar vd., 2015; Stordeur vd., 2004). UPEC suşlarının en önemli virulans genlerinden bazıları aerobactin (*aer*), P fimbria (*pap*), tip 1 fimbria, afadrial adezyon I (*afa*), hemolisin (s), sitotoksik nekrotizan faktör 1 (*cnf*), S fimbria (*sfa*), adezinler ve fimbria'lardır (Momtaz vd., 2013; Subashchandrabose ve Mobley, 2015; Johnson, 1991).

Antibiyotiklerin sık kullanımı nedeniyle, genişlemiş spektrumlu sefalosporinleri hidrolize edebilen β -laktamaz kodlayan plazmitler ilk olarak 1983'te rapor edilmiştir (Alyamani vd., 2014; Rawat ve Nair 2010). Bu genişlemiş spektrumlu β -laktamazlar (GSBL'ler) penisilin, sefalosporin ve monobaktamları hidroliz ederek bakterilere direnç kazandırır. Dünya çapında Enterobacteriaceae de GSBL'ler yaygın olarak bulunurlar. GSBL'lerin çoğu, TEM, SHV veya CTX-M üyelerinden oluşmaktadır (Alyamani vd., 2014; Rawat ve Nair 2010; Fluit vd., 2001). GSBL ailesinin ana genlerinden biri CTX-M'dir ve amino asit sıralarına göre CTX-M1, CTX-M2, CTX-M8, CTX-M9 ve CTX-M25 olmak üzere beş farklı filogenetik gruba ayrılır. Bu farklı grupların varlığı ve yaygınlığı coğrafi bölgeye bağlı olarak değişkenlik gösterir (Bush ve Jacoby, 2010; Paterson ve Bonomo, 2005).

Bu çalışmanın amacı, Trabzon Fatih Devlet hastanesinden izole edilen 83 *E. coli* izolatında *pap*, *afa*, *hly*, *cnf*, *sfa* ve *aer* virulans faktör genlerinin ve genişlemiş spektrumlu beta laktamazların (TEM, SHV, CTX-M1 ve CTX-M9) varlığını araştırmaktır.

2. Gereç ve Yöntem

2.1. Bakteriyel İzolatlar ve Antibiyotik Duyarlılıkları

Bu çalışmada toplam 83 klinik *E. coli* izolatu araştırılmıştır. Tüm suşlar, Trabzon Fatih Devlet hastanesinden izole edilmiştir. Bakteriler koloni morfolojisi ve biyokimyasal testler kullanılarak tanımlanmıştır. Antibiyotik duyarlılık testi için, sefiksim, nitrofurantoin, trimetoprim /sulfametaksazol, piperasilin/tazobaktam, amoksisilin/klavulanik asit, ampisilin, seftriakson, sefuroksim, sefuroksimaksetil, siprofloksasin, fosfomisin, gentamisin, seftazidim, amikasin, ertapenem, imipenem ve meropenem olmak üzere 17 farklı antibiyotik kullanılmıştır. Antibiyotik duyarlılıklarının değerlendirilmesi Eucast'a (Eucast Version 9.0) göre yapılmıştır.

2.2. DNA İzolasyonu

Genomik DNA kaynatma DNA yöntemi ile elde edilmiştir. 3 ml Luria Broth'ta (LB) besiyerinde 37°C'de gece boyu inkübasyonda üretilen bakteri süspansiyonu santrifüjlenmiştir. Pellet, 500 mL steril suda çözülmüş ve 10 dakika kaynatılmıştır. Daha sonra 13000 rpm'de 5 dakika santrifüj edilmiştir. Pellet tekrar 500 μ l steril suda çözülerek deneylerde kullanılmıştır.

2.3. GSBL ve Virulans Faktor Genlerinin PZR ile Belirlenmesi

83 *E. coli* izolatu polimeraz zincir reaksiyonu (PZR) ile virulans faktörü ve GSBL (TEM, SHV, CTX-M1 ve CTX-M9) genleri açısından taranmıştır. Deneylerde, *pap*, *sfa*, *afa*, *hly*, *aer*, *cnf*, TEM, SHV, CTX-M1 ve CTX-M9 genleri için primerler kullanılmıştır (Tablo 1). PZR reaksiyonu; 1,5 ünite DNA polimeraz I (NEB), 5 μ l DNA, 10 μ l 5X DNA polimeraz tamponu (NEB), 3 μ l 1,5 mM MgCl₂, 2,5 μ l 4 mM her bir dNTP ve 1 μ l her bir primer stoku (25 pmol/ μ L) ve son hacim steril deiyonize su ile 50 μ l'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. PZR amplifikasyonu için Tm'ler Tablo 1'de verilmiştir. Tüm PZR bulgularının analizi, 0,5 ug / mL etidyum bromür ile hazırlanan %1 agaroz üzerinde yapılmış ve ardından UV ışığı altında incelenmiştir.

Tablo 1. PZR amplifikasyonunda kullanılan primerler

Primer adı	5'-3'	Büüklüğü	Tm °C
PAP3	GCAACAGCAACGCTGGTTGCATCAT	336	
PAP4	AGAGAGAGCCACTCTTATACGGACA		
HLY1	AACAAGGATAAGCACTGTTCTGGCT	1177	
HLY2	ACCATATAAGCGGTCAATCCCGTCA		
AER1	TACCGGATTGTCATATGCAGACCGT	602	
AER2	AATATCTTCCCTCCAGTCCGGAGAAG		
CNF1	AAGATGGAGTTTCTATGCAGGAG	498	63
CNF2	CATTCAGAGTCCTGCCCTCATTATT		
SFA1	CTCCGGAGAACTGGGTGCATCTTAC	410	
SFA2	CGGAGGAGTAATTACAAACCTGGCA		
AFA1	CGGCTTTTCTGCTGAACTGGCAGGC	672	
AFA2	CCGTCAGCCCCACGGCAGACC		
TEMF	AGTATTCAACATTTYCGTGT	260	56
TEMR	TAATCAGTGAGGCACCTATCTC		
SHVF	ATGCGTTATATTCGCTGTG	843	
SHVR	TTAGCGTTGCCAGTGCTC		55
CTX-M1F	GCGTGATACCACTTCACCTC	843	
CTX-M1R	TGAAGTAAGTGACCAGAATC		
CTX-M9F	GTGACAAAGAGAGTGCAACGG	856	60
CTX-M9R	ATGATTCTCGCCGCTGAAGCC		

3. Bulgular ve Tartışma

Çalışmada araştırılan 83 *E.coli* izolatı Trabzon Fatih Devlet hastanesinde izole edilmiştir. Antibiyotik duyarlılık testi için 17 farklı antibiyotik kullanılmıştır. En yüksek direncin seftriakson ve sefuroksimaksetil antibiyotiklerine karşı (63/83) olduğu tespit edilmiştir. Sefiksim, trimetoprim/sulfametaksazol, piperasilin/tazobaktam, amoksisilin/klavulanik asit, ampisilin, sefuroksim, siprofloksasin, fosfomisin, gentamisin ve seftazidim antibiyotiklerine karşı direnç oranları sırasıyla, %65, %54, %19, %38, %74, %72, %68, %2, %30, %49 olduğu görülmüştür. Çalışılan karbapenem grubu (ertapenem, imipenem ve meropenem) antibiyotiklere, nitrofurantoin ve amikasinine karşı tüm suşların duyarlı olduğu belirlenmiştir.

Ertapenem, *E.coli* kaynaklı idrar yolu enfeksiyonuna (İYE) karşı en etkili antibiyotiklerden biridir. Türkiye’de yapılan iki farklı çalışmada *E.coli*’nin ertapeneme karşı direnç oranının sırasıyla %0,8 ve %0,7 olduğu gösterilmiştir (Kuzucu vd., 2011; Doğru vd., 2014). Bu çalışmalar GSBL üreten *E.coli*’nin ertapeneme karşı direnç oranının çok düşük olduğunu göstermektedir. İYE nedeni olan *E.coli*’nin trimetoprim/sulfametaksazole karşı genelde dirençli olduğu bilinmekte olup (Terlizzi vd., 2017) çalışmada bu antibiyotiğe karşı direncin yüksek olduğu belirlenmiştir. Bununla

birlikte bu çalışmada 83 suşun tamamının ertapeneme duyarlı olduğu tespit edilmiştir. Literatüre göre *E.coli*’nin seftriaksona duyarlı olduğu görülse de, bu çalışmada test edilen suşların bu antibiyotiğe karşı yüksek dirence sahip olduğu tespit edilmiştir. Türkiye’de yapılan farklı çalışmalarda rapor edildiği gibi, bu çalışma kapsamında ampisiline karşı direnç oranı da yüksek bulunmuştur (Kaçmaz vd., 2007; Denk ve Sağmak, 2015; Duman vd., 2010).

PZR sonuçlarına göre, 83 izolatın 60’ının (%72.28) virülans faktör genlerini içerdiği tespit edilmiştir. En yaygın virülans geninin *aer* (%48.1) olduğu görülmüştür. *cnf1* geni suşların %18.07’sinde, *pap* virülans geni izolatların %15.6’sında tespit edilirken *hly* geni, 83 izolatın 10’unda (%12.04) görülmüştür. *Sfa* geni suşların %15.6’sında ve *afa* geni izolatların %9.6’sında tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 83 *E. coli* izolatı arasında 10 farklı virülans paterni gözlemlenmiştir. *Aer* virülans faktör geni 27 suшта tespit edilmesiyle en yaygın virülans paterni olduğu görülmüştür. *Aer-pap*, *hly-pap*, *pap* virülans gen kombinasyonları ayrı ayrı 83 suşun 1’inde tespit edilmiştir. *aer-cnf-hly* virülans faktör gen kombinasyonu 9 suшта görülürken *cnf-sfa-pap* ve *afa* virülans paterninin 6 suшта, olduğu belirlenmiştir. Buna karşılık, *sfa-pap* 4 izolatta, *sfa* virülans paterni 3 ve *aer-afa* virülans gen kombinasyonu 2 suшта görülmüştür (Tablo 2).

Tablo 2. Virulans gen paterni

Virulans gen faktor kombinasyonu	%
<i>aer</i>	32.5
<i>Cnf-sfa-pap</i>	7.2
<i>Aer-pap</i>	1.2
<i>Aer-afa</i>	2.4
<i>afa</i>	7.2
<i>sfa</i>	3.6
<i>Aer-cnf-hly</i>	10.8
<i>Sfa-pap</i>	4.8
<i>Hly-pap</i>	1.2
<i>pap</i>	1.2

Düzgün vd., (2019) yaptığı bir çalışmada *Afa* ve *cnf1* genlerinin suşların %16.6'sında, *hly* geninin 90 izolattan sadece üçünde (% 3.3), *aer* geninin izolatların 33'ünde (% 36.6) görüldüğünü tespit etmiştir. 90 izolat arasında *sfa* ve *pap* virulans genlerini taşıyan hiçbir suş tanımlanmamıştır (Düzgün vd., 2019). Ayrıca, 90 *E. coli* izolatı arasında onbir farklı virülans paterni gözlemlenmişler ve en yaygın virülans paterninin *fim* olduğunu göstermişlerdir. Buna karşılık, *hly-fim*, *afa-aer-cnf-fim*, *aer-cnf*, *afa-aer* ve *afa-cnf-fim* daha az yaygın virülans paternleri olduğunu tespit etmişlerdir (Düzgün vd., 2019). Bu çalışmada ise en yaygın virülans geninin *aer* olduğu görülmüş ve suşlarda *sfa* ve *pap* genlerinin varlığı tespit edilmiştir. Oliveira vd. (2011) UPEC suşlarında *aer* (%41), *sfa* (%26), *pap* (%25), *cnf1* (%18), *afa* (%6) ve *hly* (%5) virulans genlerinin varlığını göstermişlerdir (Oliveira vd., 2011). İran'da Arabi vd., (2012) *fim* ve *sfa* fimbria genlerinin izolatların %92.7'sinde ayrı ayrı gözlemlendiğini belirtmişlerdir (Arabi vd., 2012). Başka bir çalışmada ise izolatlar arasında *cnf1*, *hlyA* ve *pap* virulans genlerinin % 50.4, *afa* geninin ise %8.13'ünde olduğunu bildirmişlerdir (Karimian vd., 2012). Abe vd., (2008) bizim çalışmamızla benzer sonuçlar elde etmişlerdir, UPEC arasında *sfa* geninin prevalansının düşük olduğunu bildirmişlerdir (Abe vd., 2008). 2014 yılında Yun vd., *pap* gen ailesinin *E.coli* de yaygın olduğunu göstermiştir (Yun vd., 2014).

E. coli, idrar yolu enfeksiyonlarının en yaygın sebebidir. *E. coli*'de β -laktam antibiyotiklere en yaygın direnç mekanizması β -laktamaz üretimidir. TEM, SHV ve CTX-M, A sınıfı GSBL'lerdir ve nozokomiyal patojenler arasında en yaygın GSBL tipleridir. Avrupa, Asya, Güney Amerika ve Kuzey Amerika gibi dünyanın birçok yerinde GSBL üreten *E.coli* artmıştır (Copur vd., 2013). Bundan dolayı, GSBL üreten Enterobacteriaceae önemli bir endişe kaynağı olmuştur. GSBL üreten suşlar, plazmid aracılı kinolon ve karbapenem

direnci için potansiyelinin yanı sıra, üçüncü kuşak sefalosporinler dahil olmak üzere çok çeşitli beta-laktamlara dirençli olduklarından, önemli terapötik problemler yaratmaktadır (Shakya vd., 2017).

Türkiye'de farklı merkezlerden izole edilen *E. coli* suşları ile yapılan çalışmada, izolatların %83,18'inde *bla*_{CTX-M1}, %44,09'unda *bla*_{TEM}, %31,81'inde *bla*_{CTX-M2} ve %1,81'inde *bla*_{SHV} genlerinin varlığı gösterilmiştir (Cicek vd., 2013). Üropatojenik *E.coli*'de GSBL'nin varlığının araştırıldığı başka bir çalışmada, suşların %87,2'sinde CTX-M, %54,5'inde TEM ve %21,8'inde SHV tespit edilmiştir (Polse vd., 2016). Sujatha vd., tarafından yapılan çalışmada *E.coli*'de % 28,57 CTX-M, %22,36 SHV ve %5,5 TEM tipi beta laktamaz tespit edilmiştir (Sujatha vd., 2017). Türkiye de yapılan farklı çalışma da *bla*_{CTX-M}, *bla*_{TEM} ve *bla*_{SHV} genleri suşlarda sırasıyla %92, %70 ve %21 oranlarında bulunmuştur (Bektaş vd., 2018). Lübnan'da genişlemiş spektrumlu β -laktamaz üreten *E. coli* izolatında %98,6 CTX-M, %21,9 TEM ve %4,1 SHV tipi beta laktamaz tespit edilmiştir (Sana vd., 2011). Yapılan bu çalışma da CTX-M-1 taşıyan 51 suş (% 61.4), TEM taşıyan 33 (%39.7), CTX-M9 taşıyan 4 izolat (%4.8) ve SHV taşıyan 1 suş tespit edildi (%1.2). Elde edilen veriler dünya genelinde yapılan çalışmalarla uyumluluk göstermektedir. Yapılan çalışmalar dünya genelinde en yaygın GSBL'nin CTX-M en az bulunanın ise SHV olduğunu göstermektedir.

4. Sonuçlar

Sonuç olarak, çalışılan tüm suşlar arasında 10 farklı virülans gen kombinasyonu görülmüş ve CTX-M tipi GSBL'nin diğer GSBL tiplerine oranla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Belirli bir enfeksiyondaki suşlarının net virülansı, sahip oldukları virülans faktörlerinin varlığıyla, ifadesiyle ve konukçu organizmada mevcut çevresel koşullar ile belirlenir. Virülans faktörlerinin ve antibiyotik direnç mekanizmalarının tanımlanması fenotipik (proteome analizi) veya moleküler (DNA dizi tekniği) tanı ve epidemiyolojisinde daha kesin yaklaşımların uygulanmasını kolaylaştırabilir.

Teşekkür

Bu çalışma Gümüşhane Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir. Proje No: 18.119.03.02.

Kaynaklar

- Abe, C.M., Salvador, F.A., Falsetti, I.N., Vieira, M.A., Blanco, J., Blanco, J.E., Blanco, M., Machado, A.M., Elias, W.P., Hernandez, R.T. ve Gomes, T.A., 2008. Uropathogenic *Escherichia coli* (UPEC) strains may carry virulence properties of diarrhoeagenic *E. coli*. *FEMS Immunol Med Microbiol*, 52, 397-406.
- Alyamani, E.J., Khiyami, M.A., Booq, R.Y., Alnafjan, B.M., Altammami, M.A. ve Bahwerth, FS., 2015. Molecular characterization of extended-spectrum beta-lactamases (ESBLs) produced by clinical isolates of *Acinetobacterbaumannii* in Saudi Arabia. *Ann ClinMicrobiolAntimicrob*, 20, 38.
- Arabi, S., Tohidi, F., Naderi, S., Nazemi, A., Jafarpour, M. ve Naghsbandi, R., 2012. The common fimbarie genotyping in Uropathogenic *Escherichia coli*. *Ann Biol Res*, 3, 4951-4954.
- Bektaş, A., Güdücüoğlu, H., Gürsoy, N.C., Berktas, M., Gültepe, B.S., Parlak, M., Otlu, B. ve Tekerekoğlu, M.S., 2018. Genişlemiş spektrumlu beta-laktamaz (GSBL) üreten *Escherichia coli* ve *Klebsiella pneumoniae* suşlarının gsbl genlerinin araştırılması. *Flora Enfeksiyon Hastalıkları ve Klinik Mikrobiyoloji Dergisi*, 23, 116-123.
- Bien, J., Sokolova, O. ve Bozko, P., 2012. Role of uropathogenic *Escherichia coli* virulence factors in development of urinary tract infection and kidney damage. *Int J Nephrol*, 2012, 1-15.
- Bush, K. ve Jacoby, G.A., 2010. Updated functional classification of β -lactamases. *Antimicrob Agents Chemother*, 54, 969-976.
- Cicek Copur, A., Saral, A., Ozad Duzgun, A., Yasar, E., Cizmeci, Z., Ozlem Balci, P., Sari, F., Firat, M., Altintop, Y.A., Ak, S., Caliskan, A., Yildiz, N., Sancaktar, M., Esra Budak, E., Erturk, A., Birol Ozgumus, O. ve Sandalli, C., 2013. Nationwide study of *Escherichia coli* producing extended-spectrum β -lactamases TEM, SHV and CTX-M in Turkey. *J Antibiot (Tokyo)*, 66, 647-650.
- Denk, A. ve Sağmak Tartar, A., 2015. İdrar kültürlerinden izole edilen toplum kökenli *Escherichia coli* suşlarında antibiyotik direnci. *Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, 29, 51-55.
- Doğru, A., Üçışık, A.C., Sargın, F., Aydın, Ö., Ergen, P. ve Tükenmez Tigen, E., 2014. İdrar örneklerinde üretilen *Escherichia coli* suşlarında genişlemiş spektrumlu beta-laktamaz varlığı ve antibiyotik duyarlılıkları. *Göztepe Tıp Dergisi*, 29, 219-224.
- Duman, Y., Güçlüer, N., Serindağ, A. ve Tekerekoğlu, M.S., 2010. *Escherichia coli* suşlarında antimikrobiyal duyarlılık ve genişlemiş spektrumlu-beta laktamaz (GSBL) varlığı. *Fırat Tıp Dergisi*, 15, 197-200.
- Düzgün, Özad A., Okumuş, F., Saral, A., Çiçek, A.Ç. ve Cinemre, S., 2019. Determination of antibiotic resistance genes and virulence factors in *Escherichia coli* isolated from patients with urinary tract infection from Turkey. *Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical*, 52,e20180499.
- Emody, L., Kerényi, M. ve Nagy, G., 2003. Virulence factors of uropathogenic *Escherichia coli*. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 22, 29-33.
- Eucast Version 9.0: The European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing. Breakpoint tables for interpretation of MICs and zone diameters. Version 9.0, 2019. <http://www.eucast.org>
- Firoozeh, F., Saffari, M., Neamati, F. ve Zibaei, M., 2014. Detection of virulence genes in *Escherichia coli* isolated from patients with cystitis and pyelonephritis. *International Journal of Infectious Diseases*, 29, 219-222.
- Fluit, A.C., Visser, M.R ve Schmitz, F.J., 2001. Molecular detection of antimicrobial resistance. *ClinMicrob Rev.*, 14, 836-871.
- Johnson, J.R., 1991. Virulence factors in *Escherichia coli* urinary tract infection. *ClinMicrobiol Rev.*, 4, 80-128.
- Johnson, J.R., Kuskowski, M.A., Obryan, T., Colodner, R. ve Raz, R., 2006. Virulence genotype and phylogenetic origin in relation to antibiotic resistance profile among *Escherichia coli* urine sample isolates from Israeli women with acute uncomplicated cystitis. *Antimicrob Agents Chemother*, 49, 26-31.
- Kaçmaz, B., Aksoy, A. ve Sultan, N., 2007. İdrar örneklerinden izole edilen *Escherichia coli* izolatlarında oral antibiyotiklere karşı direncin araştırılması. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 64, 11-15.
- Karimian, A., Momtaz, H. ve Mahbobe, M.M., 2012. Detection of uropathogenic *Escherichia coli* virulence factors in patients with urinary tract infections in Iran. *Afr J Microbiol Res*, 6, 6811-6816.
- Kuzucu, Ç., Yetkin, F., Görgeç, S. ve Yasemin Ersoy, Y., 2011. Genişlemiş spektrumlu beta-laktamaz üreten *Escherichia coli* ve *Klebsiella spp.* suşlarının ertapenem ve diğer karbapenemlere

- karşı duyarlılıklarının araştırılması, Mikrobiyoloji Bülteni, 45, 28-35.
- Momtaz, H., Karimian, A., Madani, M., Safarpour Dehkordi, F., Ranjbar, R., Sarshar, M. ve Souod, N., 2013. Uropathogenic *Escherichia coli* in Iran: Serogroup distributions, virulence factors and antimicrobial resistance properties. *Annals of Clinical Microbiology and Antimicrobials*, 29, 12-8.
- Oliveira, F.A., Paludo, K.S., Arend, L.N., Farah, S.M., Pedrosa, F.O., Souza, E.M., Surek, M., Picheth, G. ve Fadel-Picheth, C.M., 2011. Virulence characteristics and antimicrobial susceptibility of uropathogenic *Escherichia coli* strains. *Genet Mol Res*, 10, 4114-4125.
- Paterson, D.L. ve Bonomo, R.A., 2005. Extended-spectrum β -lactamases: a clinical update. *ClinMicrobiol Rev*, 18, 657-686.
- Polse, R.F., Yousif, S.Y. ve Assafi, M.S., 2016. Prevalence and molecular characterization of extended spectrum betaLactamases-producing uropathogenic *Escherichia coli* isolated in Zakho, Iraq, *Journal of Microbiology and Infectious Diseases*, 6, 163-167.
- Rahdar, M., Rashki, A., Miri, H.R. ve Rashki Ghalehnoo, M., 2015. Detection of pap, sfa, afa, foc, and fimAdhesin-Encoding Operons in Uropathogenic *Escherichia coli* Isolates Collected From Patients With Urinary Tract Infection. *Jundishapur J Microbiol*, 8, e22647.
- Rawat, D. ve Nair, D., 2010. Extended-spectrum β -lactamases in Gram negative bacteria. *J Glob Infect Dis*, 2, 263.
- Sana, T., Rami, K., Racha, B., Fouad, D., Marcel, A., Hassan, M., Sani, H. ve Monze, H., 2011. Detection of genes TEM, OXA, SHV and CTX-M in 73 clinical isolates of *Escherichia coli* producers of extended spectrum beta-lactamases and determination of their susceptibility to antibiotics. *The International Arabic Journal*, 1(1), 5.
- Shakya, P., Shrestha, D., Maharjan, E., Sharma, V.K. ve Paudyal, R., 2017. ESBL Production Among *E. coli* and *Klebsiella* spp. Causing Urinary Tract Infection: A Hospital Based Study. *Open Microbiol J*, 28, 23-30.
- Stordeur, P., Bree, A. ve Mainil, J., Moulin-Schouleur, M., 2004. Pathogenicity of pap-negative avian *Escherichia coli* isolated from septicemic lesions. *Microbes Infect*, 6, 637-645.
- Subashchandrabose, S. ve Mobley, H.L.T., 2015. Virulence and Fitness Determinants of Uropathogenic *Escherichia coli*. *Microbiol Spectr*, doi: 10.1128/microbiolspec.UTI-0015-2012.
- Sujatha, R., Kumar, A. ve Kumar, A., 2017. Molecular characterization of TEM, SHV and CTX-M extended spectrum beta lactamase among *Escherichia coli* and *Klebsiella pneumoniae* in urinary isolates. *Journal of Dental and Medical Sciences*, 16, 76-81.
- Tarchouna, M., Ferjani, A., Ben-Selma, W. ve Boukadida, J., 2013. Distribution of uropathogenic virulence genes in *Escherichia coli* isolated from patients with urinary tract infection. *Int J Infect Dis*, 17, e450-453.
- Terlizzi, M.E., Gribaudo, G., ve Maffei, M.E., 2017. UroPathogenic *Escherichia coli* (UPEC) infections: virulence factors, bladder responses, antibiotic, and non-antibiotic antimicrobial strategies. *Frontiers in Microbiology*, 8, 1-23.
- Yun, K.W., Kim, H.Y., Park, H.K., Kim, W. ve Lim, I.S., 2014. Virulence factors of uropathogenic *Escherichiacoli* of urinary tract infections and asymptomatic bacteriuria in children. *J MicrobiolImmunolInfect*, 47, 455-461.

Geleneksel Kahvaltılık Zahterin Antimikrobiyal Etkisi

Antimicrobial Effect of Traditional Breakfast Zahter

Lütfiye KADIOĞLU DALKILIÇ^{*a}, Semih DALKILIÇ^b, İsmail KORKMAZ^c

Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, 23200, Elazığ

• Geliş tarihi / Received: 18.06.2019 • Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 01.10.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 23.10.2019

Öz

Günümüzde bazı hastalıkların tedavisinde kullanılan preparatların etken maddeleri tamamen bitkisel kaynaklı olabilmektedir. Bazı bitkilerin veya baharat karışımlarının antiviral, antibakteriyel ve antifungal etkilerinin olduğu bilinmekte olup basit enfeksiyonların tedavi edilmesinde veya koruyucu olarak bağışıklık sisteminin güçlendirilmesinde takviye edici olarak kullanıldığı bilinmektedir. Çalışmada kullanılan zahter de özellikle Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde kahvaltılık olarak tüketilen bir baharat karışımıdır. Bu çalışmada; zahterin *Escherichia coli* ATCC 25322, *Pseudomonas aeruginosa* DMS50071 SCOTTA, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 700603'ya karşı oyuk agar yöntemi kullanılarak antimikrobiyal etkileri incelendi. Zahterin etanol ve kloroform ekstreleri 25mg/ml - 50mg/ml - 75mg/ml - 100mg/ml olarak uygulandı. Negatif kontrol için %100 DMSO, pozitif kontrol için de amoksisilin, klindamisin ve penisilin kullanıldı. Sonuçlara göre; Zahter ekstraktının 25mg/ml-50mg/ml-75mg/ml ve 100mg/ml konsantrasyonlarında (zon görülmedi, 18mm, 24mm, 27mm) kloroform ile hazırlanan ekstresinde *E. coli*'ye karşı etki ettiği belirlendi. Zahter ekstraktının 25mg/ml- 50mg/ml-75mg/ml ve 100mg/ml konsantrasyonlarında (9mm, 11mm, 14mm, 27mm) kloroform ile hazırlanan ekstresinde *P. aeruginosa*'ye gelişimini engellediği tespit edildi. Zahter ekstraktının 25mg/ml- 50mg/ml-75mg/ml ve 100mg/ml konsantrasyonlarında (13mm, 17mm, zon yok, zon yok) kloroform ile hazırlanan ekstresinde *K. pneumoniae* karşı etki ettiği gözlemlendi. Zahter ekstraktının 25mg/ml- 50mg/ml-75mg/ml ve 100mg/ml konsantrasyonlarında (13mm, 17mm, zon görülmedi, zon görülmedi) etanol ile hazırlanan ekstresinde *K. pneumoniae*'ye karşı etkili olduğu tespit edildi. Fakat *E. coli*'ye ve *P. aeruginosa*'ya karşı etki etmedi. Ayrıca kloroform ile yapılan zahter ekstresinin, etanol ile yapılan zahter ekstresine göre daha güçlü bir antimikrobiyal etkiye sahip olduğu tespit edildi.

Anahtar kelimeler: Antimikrobiyal Aktivite, Aromatik Bitkiler, Baharat, Ekstrakt

Abstract

Today, the active ingredients of the preparations used in the treatment of some diseases can be completely herbal source. Some plants or spice mixtures are known to have antiviral, antibacterial and antifungal effects, and are known to be used as supplements to treat simple infections or to strengthen the immune system as a preservative. The zahter used in the study is a spice mixture that is consumed as breakfast in Southeastern Anatolia. In this study; The antimicrobial effects of zahterin *Escherichia coli* ATCC 25322, *Pseudomonas aeruginosa* DMS50071 SCOTTA, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 700603 were investigated by using the hollow agar method. Zahterin ethanol and chloroform extracts were applied at 25mg / ml - 50mg / ml - 75mg / ml - 100mg / ml. 100% DMSO for negative control and amoxicillin, clindamycin and penicillin for positive control were used. According to the results; Zahter extract was found to be effective against *E. coli* in its extract prepared with chloroform at concentrations of 25mg / ml-50mg / ml-75mg / ml and 100mg / ml (zone not seen, 18mm, 24mm, 27mm). It was determined that Zahter extract inhibited the development of *P. aeruginosa* in its extract prepared with chloroform at concentrations of 25mg / ml-50mg / ml-75mg / ml and 100mg / ml (9mm, 11mm, 14mm, 27mm). Zahter extract was observed to be effective against *K. pneumoniae* in its extract with chloroform at concentrations of 25mg / ml-50mg / ml-75mg / ml and 100mg / ml (13mm, 17mm, no zone, no zone). Zahter extract was found to be effective against *K. pneumoniae* in its extract with ethanol at concentrations of 25mg / ml-50mg / ml-75mg / ml and 100mg / ml (13mm, 17mm, no zone, no zone seen). But it did not affect *E. coli* and *P. aeruginosa*. In addition, zahter extract with chloroform was found to have a stronger antimicrobial effect than zahter extract made with ethanol.

Keywords: Antimicrobial Activity, Medical Plants, Spice, Extract

*Lütfiye KADIOĞLU DALKILIÇ; tkadioglu85@gmail.com, Tel: (544) 637 86 60, orcid.org/0000-0002-6791-3811

^b orcid.org/0000-0002-6892-247X

^c orcid.org/0000-0003-4631-7786

1. Giriş

Bitkiler antik çağlardan beri gıdalara tat, koku ve renk vermek amacıyla kullanılmaktadır. Bitkiler ve uçucu yağları ilaç, gıda ve kozmetik gibi birçok sanayi alanında hammadde olarak kullanıldıklarından aynı zamanda da antimikrobiyal etkilere sahip olmalarından dolayı dikkatle incelenmiş ve önemli sonuçlara ulaşılmıştır. Antimikrobiyal aktivite gösteren bitkiler gıdalarda koruyucu madde, tıbbi amaçlı, antihelmintik, antimikrobiyal olarak ve bitki zararlılarına, yabancı otlara karşı mücadelede kullanılmaktadır (Faydaoğlu ve Sürücüoğlu, 2013). Günümüzde mikroorganizmaların hali hazırda kullanılan bazı antibiyotiklere karşı direnç geliştirmelerinden dolayı doğal bitkisel kaynakların önemi daha çok artmıştır. Dünyada bitkisel ilaç kullanımı her yıl %10 ile %20 oranında artış gösterdiği düşünülmektedir (Von Reis Altschul, 1997). Amerikan halkının üçte birinin bitkisel kaynaklı ilaç kullandığı bilinmektedir (Husin, 2001 ve Azriani ve vd., 2008). İnsanları bitkisel ilaç kullanmaya yönlendiren farklı nedenler olabilir. Bunların başında o bölgenin gelenek ve görenekleri halkın inançları baskın olmakla birlikte alınan bitkilerin erişilebilirliğinin kolay olmasına ilaveten maliyetinin de ucuz olması tercih edilir olmasını sağlamıştır (Von Reis Altschul, 1997). Bazı bitkiler yiyeceklere aroma vermesinden dolayı baharat olarak veya direk olarak kullanılmaktadır.

Bitki karışımlarından oluşan Zahterin kahvaltılık olarak kullanılması eski tarihlere dayanmaktadır. Zahterin İçeriği; menengiç (500gr), susam (1kg), leblebi tozu (1kg), karpuz çekirdeği (500gr), kavun çekirdeği (500gr), sumak (500gr), tuz (isteğe bağlı), kimyon (2 tatlı kaşığı), kırmızı biber (isteğe bağlı), çörek otu (500gr), limon tuzu (1 çay kaşığı), kişniş (200gr), rezene (200gr) ve kekik (200gr) dahil birçok farklı baharatlardan oluşmaktadır.

Kahvaltı için bir kâseye zeytinyağı, bir kaseye zahter konulup ekmek ilk olarak zeytinyağına batırılarak daha sonra zahtere bandırılarak tüketilmektedir. Çalışmada; Zahter'in kloroform ve etanol gibi çözücüler kullanılarak antimikrobiyal aktivitesi oyuk agar ve minimum inhibisyon konsantrasyon metodları kullanılarak belirlenmesi amaçlandı.

2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada kullanılan zahter ev yapımı olarak hazırlanmış olup, test edilen mikroorganizmalar,

Fırat Üniversitesi Biyoloji bölümünden temin edilen *Escherichia coli* ATCC 25322, *Pseudomonas aeruginosa* DMS50071 SCOTTA, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 700603'tür. Deneysel çalışma öncesinde bakteriler Nutrient Broth ve Mueller-Hinton Agar'da üretildi.

2.1. Ekstrelerin Hazırlanışı

50 gr Zahter, 7 gün boyunca 500 ml etanol ve kloroform (Merck, Darmstadt) ile özütlendi. Süspansiyon oda sıcaklığında 130 rpm'de 72 saat karıştırıp, sonra Whatman No 1 filtre kağıdıyla süzöldü. Birleştiren öz, 40°C rotary evaporatörde buharlaştırıldı, özütleri elde etmek için karşılık gelen çözücü içinde yeniden çözdüröldü ve kullanımdan önce 4°C'de saklandı (Güzeldag ve vd., 2013).

Zahterin *E. coli*, *P. aeruginosa*, *K. pneumoniae*'ya karşı oyuk agar yöntemi kullanılarak antimikrobiyal etkileri incelendi. Zahterin etanol ve kloroform ekstreleri %25mg/ml-50mg/ml-75mg/ml-100mg/ml olarak uygulandı. Negatif kontrol için kuyucuklara %100 dimetil sülfoksit (DMSO), pozitif kontrol için de amoksisilin 30µg, klindamisin 2µg ve penisilin G 10U eklendi.

2.2. Minimal İnhibisyon Konsantrasyon

Oyuk agar difüzyon analizinde zahter aktivitesini gösteren minimum inhibitör konsantrasyon mikro seyreltme yöntemiyle belirlendi. 96 yuvalı mikro titrasyon plakasının tüm haznelere nutrient broth (100 µl) ilave edildi. 40 µl zahterden A1-H1 kuyulara eklendi. Ve 100 µl alınarak seri dilüsyon yapıldı. Her bir oyuğa test edilen bakterilerden inoküle (4 µl) edildi ve 24 saat 37° C'de inkübe edildi (Buwa ve Van Staden, 2006).

2.3. Minimal Bakterisidal Konsantrasyon

37°C'de 24 saatlik inkübasyonun ardından, her dilüsyonun 3 µL'si, aynı koşullarda inkübe edilen Mueller Hington agar plakalarına bırakıldı (3). Hücrenin biyositlere maruz kalması bir gün daha sürdüröldü. Bu 24 saatlik numuneler (3 µl), 1-3 gün inkübe edilen plaklara bırakıldı. Agardaki alt kültüründe üremenin olmadığı en düşük broth konsantrasyonu minimum bakterisidal konsantrasyon (MBC) olarak kabul edildi (Martini vd., 2009 ve Gatta ve vd., 2003).

3. Bulgular ve Tartışma

Zahter'in Kloroform ile hazırlanan %25'lik konsantrasyonu sırasıyla *K. pneumoniae* (13mm

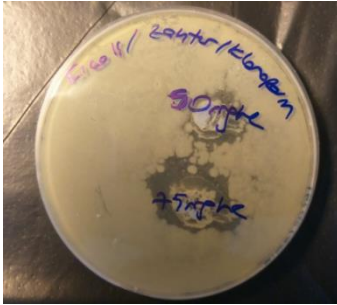
inhibisyon) ve *P. aeruginosa* (9mm inhibisyon zonu) nın gelişimini engellerken *E. coli*'ye karşı aktivite göstermediği belirlendi (Tablo 1). Hazırlanan %100'lük konsantrasyonunda en

yüksek zon çapını *E. coli* ve *P. aeruginosa* 27mm belirlenirken *K. pneumoniae*'ye karşı antimikrobiyal aktivite göstermediği tespit edildi (Tablo 1).

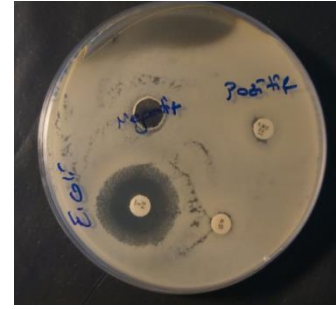
Tablo 1. Zahter/kloroform ekstresinin antibakteriyel etkisi (zon çapları mm)

Bakteriler	Konsantrasyonlar (mg/ml)- Zon Çapları (mm)				Zahter/ Kloroform	Klindamisin	Amoksisilin	Penisilin G
	25mg/ml	50 mg/ml	75 mg/ml	100mg/ml				
<i>E. coli</i>	*	18mm	24mm	27mm		25mm	14mm	*
<i>P. aeruginosa</i>	9mm	11mm	14mm	27mm		25mm	*	*
<i>K. pneumonia</i>	13mm	17mm	*	*		22mm	11mm	*

%25'lik Zahter ekstresinin kloroform çözeltisi *K. pneumoniae*'ya karşı 13 mm, %50'lik çözeltisindeki inhibisyon zonu 17 mm olarak belirlendi (Tablo 1). %75'lik ve %100'lük konsantrasyonlarda herhangi bir etki gözlenmedi (Tablo 1). Zahter in kloroform çözeltisindeki %25, %50, %75, %100 'lük konsantrasyonları *P. aeruginosa*' nın gelişimini linear olarak engellediği gözlemlendi (9, 11, 14, 27 mm inhibisyon zonu) (Tablo 1). %25'lik Zahter ekstresinin kloroform çözeltisi *E. coli*'ye karşı etki göstermezken, %50'lik konsantrasyonda 18mm ile %75'lik konsantrasyonda 24 mm ile ve %100'lük konsantrasyonda 27 mm zon çapı olarak belirlendi (Tablo 1).



A



B

Şekil 1. A. *E. coli*'nin zahter ekstresini kloroform çözeltisindeki inhibisyon zonları **B.** *E. coli*'nin negatif ve pozitiflere kontrollere karşı oluşan zon çapları

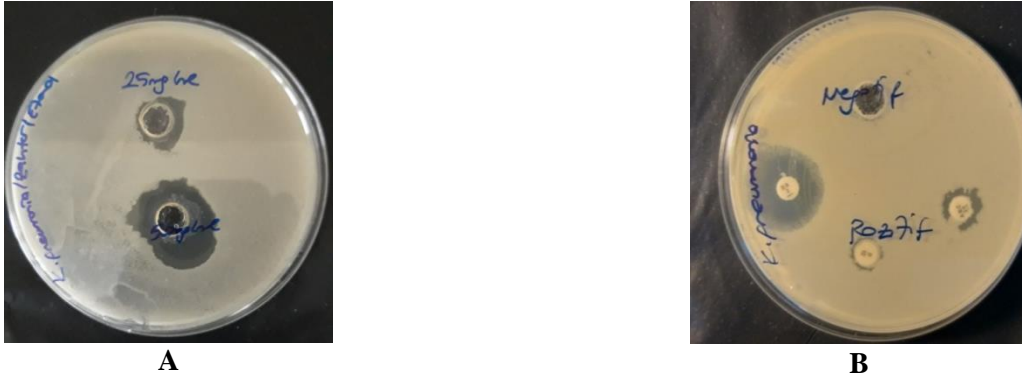
%25'lik Zahter ekstresinin etanol çözeltisindeki inhibisyon zonu *K. pneumoniae*'ya karşı 15mm iken, %50'lik çözeltisindeki inhibisyon zonu 26mm iken, %75'lik ve %100'lük konsantrasyonda herhangi bir zon oluşturmadığı gözlemlendi (Tablo 2). Zahter ekstresinin etanol çözeltisi *E. coli* ve *P. aeruginosa*'ya karşı antimikrobiyal aktivite gösterdi (Tablo 2).

Tablo 2. Zahter/etanol ekstresinin antibakteriyel etkisi (zon çapları mm)

Bakteriler	Konsantrasyonlar (mg/ml) -Zon Çapları (mm)				Zahter Etanol	Klindamisin	Amoksisilin	Penisilin G
	25mg/ml	50mg/ml	75mg/ml	100mg/ml				
<i>E. coli</i>	*	*	*	*		25mm	14mm	*
<i>P. aeruginosa</i>	*	*	*	*		25mm	*	*
<i>K. pneumonia</i>	15mm	26mm	*	*		22mm	11mm	*

E. coli, Klindamisine karşı 25 mm çapında, amoksisiline karşı 14 mm çapında zon vermiş olup, penisiline karşı bir etkisi olmadığı belirlendi. Klindamisin *P. aeruginosa*'nın gelişimini engellerken (25mm), penisilin ve amoksisilin

gelişimini engellemediği tespit edildi. *K. pneumoniae* klindamisine karşı 22 mm çapında, amoksisiline karşı 11 mm çapında zon vermiş olup, penisiline karşı bir aktivite göstermedi (Tablo 2).



Şekil 2. A. *K. pneumoniae*'nin zahter ekstresinin etanol çözeltisindeki inhibisyon zonları. **B.** *K. pneumoniae*'nin pozitif ve negatif kontrollere karşı oluşan inhibisyon zonları

Minimal İnhibisyon Konsantrasyon bulgularına göre; zahter ekstraktının etanollü çözeltisinde *K. pneumoniae*'ya karşı %25'lik konsantrasyonda

1:32 oranında etki ederken, %50'lik konsantrasyonda 1:16 oranında etki ettiği belirlendi (Tablo 3).

Tablo 3. Zahter/etanol ekstresinin minimum inhibisyon konsantrasyon düzeyleri

<i>K. pneumoniae</i>												
zahter /etanol	1/4	1/8	1/16	1/32	1/64	1/128	1/256	1/512	1/1024	1/2048	1/4096	1/8192
%25				*								
%25				*								
%50			*									
%50			*									
%75												
%75												
%100												
%100												

Bitki özütleri ve farklı baharat karışımları, önemli antimikrobiyal özellikler gösterebilecek biyolojik olarak aktif bileşiklerin önemli kaynaklarını oluşturur. Bu çalışmada, zahter ekstraktı, *K. pneumoniae*, *E. coli* ve *P. aeruginosa* üç farklı bakteriye karşı denenmiş olup etanol ile hazırlanan ekstre özellikle *K. pneumoniae* karşı antibakteriyel aktivite gösterdi (Tablo 3). Kloroform ile hazırlanan ekstre ise üç bakteriye de önemli antibakteriyel aktivite gösterdi. Oyuk agar yönteminden sonra zon çapları ölçülmüş daha sonra minimal inhibisyon konsantrasyon yapılmış olup, elde edilen değerler çalışma ile paralellik gösterdi.

Yapılan bir çalışmada; Zahterin metanol ve etanol ekstralarının 100µl hacminde oyuk agar yöntemiyle *K. pneumoniae* (19 mm-14 mm), *S. aureus* 'a (20 mm-18 mm) etki ettiği tespit edilmiştir (Türkmen ve vd., 2016).

Yapılan başka bir çalışmada; Zahterin metanol ile 50 ve 100 mg/ml konsantrasyonlarda ekstresi hazırlanmıştır. *Bacillus cereus* NRRL-B 3711 ve

Staphylococcus aureus 25923 suşları üzerine denenmiş olup *Bacillus cereus*'a karşı 100 mg/ml'sinde 11 mm çapında zon vermiş olup, *Staphylococcus aureus* 'a karşı 50 mg/ml'sinde 12 mm çapında zon vermiş olup yaptığımız çalışmaya paralellik göstermiştir (Güzeldag ve vd., 2010).

Başka bir çalışmaya göre; Agar disk difüzyon yöntemini kullanarak kekik, nane, adaçayı, karabiber ve sarımsağın antibakteriyel aktivitelerini *B. Subtilis* ve *S. enteritidis*'e karşı bildirmişlerdir. Kekik ekstresini *B. Subtilis* ve *S. enteritidis* üzerinde, adaçayı, nane ve karabiber ekstralarına göre daha belirgin önleyici etkiler göstermiştir; ortalama zon çaplarını *B. Subtilis* için 20 mm ve *S. Enteritidis* için 15 mm olarak bildirmişlerdir (Al-Turki A.I., 2007). Yaptığımız çalışmada kullanmış olduğumuz baharat karışımı zahterin de içeriğinde kekik ve karabiber bulunmaktadır. Bundan dolayı yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçların bizim sonuçlarımız ile tutarlılık göstermesi beklenen bir durumdur.

Diğer bir çalışma da ise; tarçın ekstraktının (%50 etanol) ve esansiyel yağlarının antimikrobiyal aktiviteleri, oyuk agar difüzyon metodu ile 10 farklı bakteri suşuna ve 7 farklı mantar türüne uygulanmıştır. Tarının esansiyel yağının, test edilen mikroorganizmalara karşı tarçın ekstraktından daha etkili olduğu ve tespit edilen MIC değerlerinin %1.25 ila %5 arasında değişmekte olduğunu bildirmişlerdir. Tarının esansiyel yağının, *B. cereus* üzerinde en güçlü etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir (Grupta ve vd., 2008). Literatür incelendiğinde bu tür baharat veya karışımların sahip olduğu esansiyel yağların diğer bileşenlere göre daha güçlü biyolojik aktiviteye sahip olduğu görölmektedir. Bu yüzden ekstraksiyon sırasında organik çözücüler kullanılmaktadır. Yaptığımız çalışmada zahter ekstresi çıkarılırken farklı organik çözücüler kullanılmıştır. Bu şekilde bu baharat karışımının ihtiva ettiği esansiyel yağları en yüksek verimle elde etmeye çalıştık. Bizim alışmamızda elde ettiğimiz MIC değerleri Grupta ve vd., elde ettiği değerler ile paralellik göstermektedir.

Yapılan başka bir çalışmada ise, seçilmiş bazı baharat ve bitkilerin (Defne yaprağı, karabiber, kişniş (tohum ve yaprak), kimyon, sarımsak, zencefil, hardal, soğan ve soğan özü yağlarının) antibakteriyel ve antioksidan etkinliği sinerjistik etkileşimlerini değerlendirmek için yapılmıştır. Antibakteriyel sinerjik etkisi altı farklı bakteriye *Bacillus cereus*, *Listeria monocytogenes*, *Micrococcus luteus*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* ve *Salmonella typhimurium* karşı değerlendirilmiştir. (Bağ ve Chattopadhyay, 2015). Burada da yaptığımız çalışmada olduğu gibi antimikrobiyal etki oyuk agar yöntemine göre yapılmıştır. Kişniş ve kimyonun sinerjik etkisi belirtilen bakterilere karşı güçlü bir antibakteriyel etki göstermesi, bizim çalışmamızda olduğu gibi bazı baharat ve bitki karışımlarının sinerjik etkilerinin dikkate değer olduğunu göstermiştir.

Bir diğer çalışmada; Kakule, kimyon ve dereotu yabancı otlarının antimikrobiyal aktivitesine, *Campylobacter* spp üzerine bakılmış olup, oyuk agar yöntemi kullanılmıştır. Daha sonra minimum inhibisyon konsantrasyon (MİK) düzeylerine bakılmıştır. Antimikrobiyal aktivite testlerinin sonuçlarına göre; kakule, kimyon ve dereotu yabancı otların *Campylobacter* spp'ye karşı yüksek antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir. Bu çalışmanın antimikrobiyal sonuçları yaptığımız çalışma ile paralellik göstermiştir (Mutlu-İngok ve Karbancıoğlu-Guler., 2017).

Başka bir çalışmada ise; *Rhus coriaria* L. (Sumağın) sulu ekstresi beş farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olup, 12 bakteri suşunun (altı gram pozitif ve altı gram negatif) büyümesi üzerine antimikrobiyal etkisi incelenmiştir. Gram pozitif organizmalar arasında, *Bacillus* türleri (*Bacillus cereus*, *Bacillus megaterium*, *Bacillus subtilis*) MIC'leri en duyarlı olarak bulunmuş olup, (%0.49) *Listeria monocytogenes*'in %0.67'lik bir MİK gösteren en az hassas olduğu bulunduğu belirtilmiştir. Gram negatif organizmalardan *Salmonella enteritidis*'in % 0.67'lik bir MIC ile en dirençli olduğu ve bunu takiben *Escherichia coli* Tip I, E.coli O157: H7, *Proteus vulgaris* ve %0.63, %0.60, %0.55 MIC değerlerine sahip olduğunu tespit etmişlerdir. (Nasar-Abbas ve Halkman., 2004). Bu da bize sumağın güçlü bir antibakteriyel etkiye sahip olduğunu gösterir ki bizim yaptığımız çalışmada bulunan zahterin içerisinde de sumak mevcut olup, güçlü bir ajan olarak tespit edilmiştir.

Yaptığımız çalışmada, zahter ekstresinin etanollü ve kloroformlu çözeltilsinin dört farklı konsantrasyonu (25 mg/ml-50 mg/ml-75 mg/ml ve 100 mg/ml) hazırlanmış olup, üç farklı bakteri (*E. coli*, *P. aeruginosa* ve *K. pneumoniae*) üzerine antimikrobiyal aktivitesi belirlendi. Zahterin etanollü ekstresinin 25 mg/ml konsantrasyonda *K. pneumoniae*'ya karşı 15 mm zon vermişken, 50mg/ml konsantrasyonda aynı bakteriye 26mm zon ile etki ettiği tespit edildi. Diğer bakterilere karşı ise aktivite göstermediği belirlendi.

4. Sonuçlar

Zahter ekstraktının farklı çözücüler ile farklı konsantrasyonları bakteriden bakteriye farklı sonuç vermektedir. Zahter ekstraktının antimikrobiyal aktivitesinin değerkenliği hedef mikroorganizmaların türlerine bağlıdır. Bunun en önemli sebebi ekstrenin içerisinde bulunan farklı baharatların içerisinde bulunan ve antibakteriyel özellik gösteren moleküllerin farklı çözücülerdeki çözünme miktarının farklı olmasından kaynaklanabilir. Bu şekilde antibakteriyel özellik gösterecek etken maddenin çözücü içerisindeki konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa, gösterdiği etki de yüksek olacaktır. Bu anlamda kullanılan çözücü ve çözme protokolü elde edilecek antibakteriyel etki için önemli bir parametredir. Yapılacak olan daha kapsamlı çalışmalar ile bu bitkisel yağın antibakteriyel, antifungal ve antiviral etkileri konusunda daha fazla veri elde edilebilecektir. Çeşitli baharatların kombinasyonlarının oluşturduğu sinerjik etkileri bakteriler üzerinde, tek bir baharatın etkisinden

daha fazla antimikrobiyal etkiye sahip olduğu bilinmektedir, farklı gıda ürünlerinde farklı mikroorganizmaları inhibe etmek için daha fazla baharatın etkileşimleri araştırılmalı ve değerlendirilmelidir (Liu ve vd., 2018).

Teşekkür

Bu çalışmanın yapılmasına katkı sağlayan Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Sevda Kırbağ'a teşekkür ederiz. Bu çalışma'nın yapılmasında laboratuvar ortamı için katkıda bulunan Fırat Üniversitesi Tıp Fakültesi Parazitoloji Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mustafa Kaplan'a teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Al-Turki A.I., 2007. Antibacterial effect of thyme, peppermint, sage, black pepper and garlic hydrosols against *Bacillus subtilis* and *Salmonella enteritidis*. Journal of Food, Agriculture and Environment, 5, 92–94.
- Azriani, A.R., Siti, A.S., Zulkifli, A., Wan Nudri, W.D. ve Hamid, A.M., 2008. Prevalence and pattern of use of herbal medicines during pregnancy in tumpat district, kelantan. Malaysian Journal of Medical Sciences, 15(3), 40-48.
- Bag, A., ve Chattopadhyay, R.R., 2015. Evaluation of Synergistic Antibacterial and Antioxidant Efficacy of Essential Oils of Spices and Herbs in Combination. PLoS One, 10(7), e0131321.
- Buwa, L. ve Van Staden, J., 2006. Güney Afrika'da zührevi hastalıklara karşı kullanılan geleneksel şifalı bitkilerin antibakteriyel ve antifungal aktivitesi. J. Ethnopharmacol., 103, 139 – 142.
- Faydaoğlu, E. ve Sürücüoğlu, M.S., 2013. Tıbbi ve aromatik bitkilerin antimikrobiyal, antioksidan aktiviteleri ve kullanım olanakları. Erzincan University Journal of Science and Technology, 6(2).
- Gatta, L., Perna, F., Figura, N., Ricci, C., Holton, J., D'Anna, L., Miglioli, M. ve Vaira, D., 2003. Antimicrobial activity of esomeprazole versus omeprazole against *Helicobacter pylori*. J Antimicrob Chemother, 51(2), 439-442.
- Gupta C., Garg A.P., Uniyal R.C. ve Kumari A., 2008. Comparative analysis of the antimicrobial

activity of cinnamon oil and cinnamon extract on some food-borne microbes. African Journal of Microbiology Research, 247–251.

- Güzeldag, G., Kadioğlu, L. ve Açık, L., 2010. Antimicrobial Activity of Zahter Extract on *Bacillus cereus* and *Staphylococcus aureus*, Poster Sunumu, 6th Conference on Medicinal and Aromatic Plants of Southeast European Countries, ISSN: 0973-1296 6:22, 67-68.
- Guzeldag, G., Kadioglu, L., Mercimek, A. ve Matyar, F., 2013. Preliminary examination of herbal extracts on the inhibition of *Helicobacter pylori*. African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines., 11(1), 93-96.
- Husin, A., 2001. Adverse effects of herbs and drug-herbal interactions. Malaysian Journal of Pharmacy, 1(2), 39-44.
- Liu, Q., Meng, X., Li, Y., Zhao, C.N., Tang, G.Y. ve Li, H.B., 2018. Antibacterial and Antifungal Activities of Spices. International Journal of Molecular Sciences, 18(6), 1283.
- Martini, S., D'Addario, C., Colacevich, A., Focardi, S., Borghini, F., Santucci, A., Figura, N. ve Rossi, C., 2009. *Helicobacter pylori* suşlarına ve böğürtlen yapraklarının (*Rubus ulmifolius*) ve izole edilmiş bileşiklerin antioksidan özelliklerine karşı antimikrobiyal aktivite. International Journal of Antimicrobial Agents 34(1), 50-9.
- Mutlu-Ingok, A., ve Karbancioglu-Guler, F., 2017. Cardamom, Cumin, and Dill Weed Essential Oils: Chemical Compositions, Antimicrobial Activities, and Mechanisms of Action against *Campylobacter* spp. Molecules, 22(7), 1191.
- Nasar-Abbas, S.M. ve Halkman, A.K., 2004. Antimicrobial effect of water extract of sumac (*Rhus coriaria* L.) on the growth of some food borne bacteria including pathogens. International Journal of Food Microbiology 97(1), 63-9.
- Turkmen, F.U., Mercimek Takcı, H.A. ve Sekeroglu, N., 2016. Total Phenolic Content, Antioxidant and Antimicrobial Activities of Homemade and Industrial Samples of Breakfast Zahter. Herbal Mixture Akademik Gıda, 14(3), 242-246.
- Von Reis Altschul S. 1997. Exploring the herbarium. Sci Am. 236(5), 96-104.

Newtonyen Olmayan Lebesgue Ölçüsü

Non-Newtonian Lebesgue Measure

Oğuz OĞUR^{*1,a}, Sezgin DEMİR^{2,b}

¹Giresun Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, 28200, Giresun

²Giresun Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, 28200, Giresun

• Geliş tarihi / Received: 30.07.2019 • Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 08.10.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 23.10.2019

Öz

Bu çalışmada, Newtonyen olmayan sınırlı kümelerin iç ve dış ölçü kavramları verildi. Ayrıca, Newtonyen olmayan kümelerin Lebesgue anlamında ölçüsü tanımlanarak ilgili temel teoremler verildi.

Anahtar kelimeler: Newtonyen Olmayan Dış Ölçü, Newtonyen Olmayan İç Ölçü, Newtonyen Olmayan Ölçü

Abstract

In this paper, definitions of the inner and outer measure of non-Newtonian bounded sets are given. Also, Lebesgue measure of non-Newtonian sets is defined and related theorems are given.

Keywords: Non-Newtonian Outer Measure, Non-Newtonian Inner Measure, Non-Newtonian Measure

*^aOğuz OĞUR; oguz.ogur@giresun.edu.tr, Tel: (0454) 310 10 00, orcid.org/0000-0002-3206-5330

^borcid.org/0000-0003-1036-1363

1. Giriş

Newtonyen olmayan kalkülüs 1967-1970 yılları arasında Michael Grossman ve Robert Katz tarafından oluşturulmuştur. Önce klasik kalkülüsü daha sonra sırasıyla Geometrik, Harmonik ve Kuadratik kalkülüsü oluşturmuşlardır (Grossman ve Katz, 1972).

Matematik ve mühendislik uygulama alanlarının yanında ekonomi ve olasılık teorisinde de kullanılmıştır. Son yıllarda Newtonyen olmayan kalkülüs birçok yazar tarafından çalışılmıştır. Bunlardan bazıları; Çakmak ve Başar Newtonyen olmayan dizi uzayları (Çakmak ve Başar, 2012), Bashirov ve Rıza çarpımsal kompleks kalkülüs (Bashirov ve Rıza, 2011), Florak ve Assen Biomedikal görüntü analizi (Florak ve Assen, 2012), Duyar ve Oğur Newtonyen olmayan reel sayıların topolojisi (Duyar ve Oğur, 2017), Duyar ve Sağır Newtonyen olmayan açık kümelerin Lebesgue ölçüsü (Duyar ve Sağır, 2017) üzerinde çalışmalar yapmışlardır.

Bu çalışmada (Duyar ve Sağır, 2017) ve (Oğur ve Demir, 2019) çalışmalarından faydalanarak, Newtonyen olmayan iç ölçü, dış ölçü ve Lebesgue ölçüsü tanımlarının yanında ilgili temel teoremler verildi.

2. Ön Bilgiler

Bu bölümde kullanılacak bazı temel tanım ve teoremler verilecektir.

Tanım 2.1. Tanım kümesi \mathbb{R} ve görüntü kümesi $A \subset \mathbb{R}$ olan birebir fonksiyona üreteç denir. Görüntü kümesi A olan bir γ üretici düşünülün. $\forall p, q \in A$ için verilen işlemler ve sıralama bağıntısıyla birlikte

γ -toplama

$$p \dot{+} q = \gamma \{ \gamma^{-1}(p) + \gamma^{-1}(q) \}$$

γ -çıkarma

$$p \dot{-} q = \gamma \{ \gamma^{-1}(p) - \gamma^{-1}(q) \}$$

γ -çarpma

$$p \dot{\times} q = \gamma \{ \gamma^{-1}(p) \times \gamma^{-1}(q) \}$$

γ -bölme ($q \neq \dot{0}$)

$$p \dot{/} q = \gamma \{ \gamma^{-1}(p) / \gamma^{-1}(q) \}$$

γ -sıralama

$$p \dot{\leq} q \Leftrightarrow \gamma^{-1}(p) \leq \gamma^{-1}(q) \quad (1)$$

α -aritmetik olarak ifade edilir.

$\mathbb{R}(N) = \{ \gamma(p) : p \in \mathbb{R} \}$ kümesine Newtonyen

olmayan reel sayı kümesi denir (Grossman ve Katz, 1967).

Tanım 2.2. $\mathbb{R}(N)$ ' deki $(p, q)_N$ γ -açık aralığının ölçüsü

$$m_N(p, q)_N = \gamma \left(m \left(\gamma^{-1}(p), \gamma^{-1}(q) \right) \right) \quad (2)$$

şeklinde tanımlanır (Duyar ve Sağır, 2017).

Tanım 2.3. $\mathbb{R}(N)$ ' deki boştan farklı bir F γ -açık kümesinin Newtonyen olmayan ölçüsü, bileşen aralıklarının Newtonyen olmayan ölçülerinin toplamıdır: yani

$$m_N(F) = \sum_k m_N(\delta_k) \quad (3)$$

Burada $\delta_k = (p_k, q_k)_N$ ile tanımlıdır (Duyar ve Sağır, 2017).

Tanım 2.4. $\mathbb{R}(N)$ 'de boştan farklı γ -sınırlı, γ -kapalı F kümesinin ölçüsü

$$m_N F = \gamma \left\{ m \left(\gamma^{-1}(A), \gamma^{-1}(B) \right) - m \left(\gamma^{-1}(C_S^F) \right) \right\} \quad (4)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $S = [A, B]_N$, F kümesini içeren en küçük γ -kapalı aralık ve $C_S^F = S - F$ γ -açıktır (Oğur ve Demir, 2019).

3. Araştırma bulguları

Tanım 3.1. Boştan farklı γ -sınırlı bir E kümesinin Newtonyen olmayan dış ölçüsü, E kümesini içeren tüm γ -sınırlı, γ -açık kümelerin ölçülerinin en büyük alt sınırıdır; yani

$$m_{*N} E = \gamma \inf_{E \subset G} \{ m_N G \} \quad (5)$$

ile tanımlanır.

Tanım 3.2. Boştan farklı, γ -sınırlı bir E kümesinin Newtonyen olmayan iç ölçüsü, E kümesinin içerdiği tüm γ -kapalı kümelerin ölçülerinin en küçük üst sınırıdır. Yani

$$m_{*N} E = \gamma \sup_{F \subset E} \{ m_N F \} \quad (6)$$

ile tanımlanır.

Teorem 3.3. G , γ -sınırlı, γ -açık küme ise,

$$m_{*N} G = m_{*N} G = m_N G \quad (7)$$

sağlanır.

İspat. E, G kümesini içeren bir γ -açık küme ve F, G kümesinin γ -kapalı bir alt kümesi olsun.

Böylece

$$\begin{aligned} m^*_N G &= \gamma \inf_{G \subset E} \{m_N E\} \\ &= \gamma \left\{ \inf_{\gamma^{-1}(G) \subset \gamma^{-1}(E)} \gamma^{-1} \{m_N E\} \right\} \\ &= \gamma \left\{ \inf_{\gamma^{-1}(G) \subset \gamma^{-1}(E)} \gamma^{-1} \left(\gamma \left(m \left(\gamma^{-1}(E) \right) \right) \right) \right\} \\ &= \gamma \left\{ \inf_{\gamma^{-1}(G) \subset \gamma^{-1}(E)} m \left(\gamma^{-1}(E) \right) \right\} \\ &= \gamma \left\{ m \left(\gamma^{-1}(G) \right) \right\} \\ &= m_N G \end{aligned}$$

ve

$$\begin{aligned} m_{*N} G &= \gamma \sup_{F \subset G} \{m_N F\} \\ &= \gamma \left\{ \sup_{\gamma^{-1}(F) \subset \gamma^{-1}(G)} \gamma^{-1} \{m_N F\} \right\} \\ &= \gamma \left\{ \sup_{\gamma^{-1}(F) \subset \gamma^{-1}(G)} \gamma^{-1} \left(\gamma \left(m \left(\gamma^{-1}(F) \right) \right) \right) \right\} \\ &= \gamma \left\{ \sup_{\gamma^{-1}(F) \subset \gamma^{-1}(G)} m \left(\gamma^{-1}(F) \right) \right\} \\ &= \gamma \left(m \left(\gamma^{-1}(G) \right) \right) \\ &= m_N G \end{aligned}$$

olduğundan ispat tamamlanır.

Teorem 3.4. F γ - sınırlı, γ - kapalı küme ise,

$$m^*_N F = m_{*N} F = m_N F \tag{8}$$

eşitliği sağlanır.

İspat. E, F γ - kapalı kümesini içeren γ - açık bir küme, G kümesi de F kümesinin γ - kapalı bir altkümesi olsun. Bu durumda

$$\begin{aligned} m^*_N F &= \gamma \inf_{F \subset E} \{m_N E\} \\ &= \gamma \left\{ \inf_{\gamma^{-1}(F) \subset \gamma^{-1}(E)} \gamma^{-1} \{m_N F\} \right\} \\ &= \gamma \left\{ \inf_{\gamma^{-1}(F) \subset \gamma^{-1}(E)} \gamma^{-1} \left(\alpha \left(m \left(\gamma^{-1}(E) \right) \right) \right) \right\} \\ &= \gamma \left\{ \inf_{\gamma^{-1}(F) \subset \gamma^{-1}(E)} m \left(\gamma^{-1}(E) \right) \right\} \\ &= \gamma \left\{ m \left(\gamma^{-1}(F) \right) \right\} \\ &= m_N F \end{aligned}$$

olur. Benzer şekilde

$$\begin{aligned} m_{*N} F &= \gamma \sup_{G \subset F} \{m_N G\} \\ &= \gamma \left\{ \sup_{\gamma^{-1}(G) \subset \gamma^{-1}(F)} \gamma^{-1} \{m_N G\} \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \gamma \left\{ \sup_{\gamma^{-1}(G) \subset \gamma^{-1}(F)} \gamma^{-1} \left(\gamma \left(m \left(\gamma^{-1}(G) \right) \right) \right) \right\} \\ &= \gamma \left\{ \sup_{\gamma^{-1}(G) \subset \gamma^{-1}(F)} m \left(\gamma^{-1}(G) \right) \right\} \\ &= \gamma \left(m \left(\gamma^{-1}(F) \right) \right) \\ &= m_N F \end{aligned}$$

bulunur.

Teorem 3.5. Her γ - sınırlı E kümesi için

$$m_{*N} E \dot{\leq} m^*_N E \tag{9}$$

eşitsizliği geçerlidir.

İspat. G, E kümesini içeren γ - açık küme, F kümesi de E kümesinin γ - kapalı bir alt kümesi olsun. Bu durumda

$$\begin{aligned} m_{*N} E &= \gamma \sup_{F \subset E} \{m_N F\} \\ &= \gamma \left\{ \sup_{\gamma^{-1}(F) \subset \gamma^{-1}(E)} \gamma^{-1} \{m_N F\} \right\} \\ &= \gamma \left\{ \sup_{\gamma^{-1}(F) \subset \gamma^{-1}(E)} \gamma^{-1} \left(\gamma \left(m \left(\gamma^{-1}(F) \right) \right) \right) \right\} \\ &= \gamma \left\{ \sup_{\gamma^{-1}(F) \subset \gamma^{-1}(E)} m \left(\gamma^{-1}(F) \right) \right\} \\ &\dot{\leq} \gamma \left\{ \inf_{\gamma^{-1}(E) \subset \gamma^{-1}(G)} m \left(\gamma^{-1}(G) \right) \right\} \\ &= \gamma \left\{ \inf_{\gamma^{-1}(E) \subset \gamma^{-1}(G)} \gamma^{-1} \left(\gamma \left(m \left(\gamma^{-1}(G) \right) \right) \right) \right\} \\ &= \gamma \left\{ \inf_{\gamma^{-1}(E) \subset \gamma^{-1}(G)} \gamma^{-1} \{m_N G\} \right\} \\ &= \gamma \inf_{E \subset G} \{m_N G\} \\ &= m^*_N E \quad \text{elde edilir.} \end{aligned}$$

Teorem 3.6. A ve B γ - sınırlı kümeler olsun.

$A \subset B$ ise

$$m_{*N} A \dot{\leq} m_{*N} B \quad \text{ve} \quad m^*_N A \dot{\leq} m^*_N B \tag{10}$$

eşitsizlikleri sağlanır.

İspat. E, A kümesini içeren γ - açık küme ve G kümesi de A kümesinin γ - kapalı bir alt kümesi olsun. Böylece

$$\begin{aligned} m_{*N} A &= \gamma \sup_{G \subset A} \{m_N G\} \\ &= \gamma \left\{ \sup_{\gamma^{-1}(G) \subset \gamma^{-1}(A)} \gamma^{-1} \{m_N G\} \right\} \\ &= \gamma \left\{ \sup_{\gamma^{-1}(G) \subset \gamma^{-1}(A)} \gamma^{-1} \left(\gamma \left(m \left(\gamma^{-1}(G) \right) \right) \right) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \gamma \left\{ \sup_{\gamma^{-1}(G) \subset \gamma^{-1}(A)} m(\gamma^{-1}(G)) \right\} \\
 &\leq \gamma \left\{ \sup_{\gamma^{-1}(L) \subset \gamma^{-1}(B)} m(\gamma^{-1}(L)) \right\} \\
 &= \gamma \left\{ \sup_{\gamma^{-1}(L) \subset \gamma^{-1}(B)} \gamma^{-1}(\gamma(m(\gamma^{-1}(L)))) \right\} \\
 &= \gamma \left\{ \sup_{\gamma^{-1}(L) \subset \gamma^{-1}(B)} \gamma^{-1}\{m_N L\} \right\} \\
 &= \gamma \sup_{L \subset B} \{m_N L\} \\
 &= m_{*N} B
 \end{aligned}$$

elde edilir. Diğer eşitsizlikte benzer şekilde elde edilebilir.

Theorem 3.7. γ - sınırlı bir E kümesi sonlu ya da sayılabilir sonsuz E_k kümelerinin birleşimi, yani

$$\begin{aligned}
 E &= \bigcup_{k=1}^{\infty} E_k, \text{ olsun. Bu durumda} \\
 m^*_N E &\leq \sum_{k=1}^{\infty} m^*_N E_k \tag{11}
 \end{aligned}$$

eşitsizliği sağlanır.

İspat. $\sum_{k=1}^{\infty} m^*_N E_k$ γ - ıraksak ise ispat açıktır. Bu serinin γ - yakınsak olduğunu kabul edelim. G, E kümesini içeren γ - açık küme ve G_k kümeleri de E_k kümelerini içeren γ - açık kümeler olsun. Buradan $m^*_N E = \gamma \inf_{E \subset G} \{m_N G\}$

$$\begin{aligned}
 &= \gamma \left\{ \inf_{\gamma^{-1}(E) \subset \gamma^{-1}(G)} \gamma^{-1}\{m_N G\} \right\} \\
 &= \gamma \left\{ \inf_{\gamma^{-1}(E) \subset \gamma^{-1}(G)} \gamma^{-1}(\gamma(m(\gamma^{-1}(G)))) \right\} \\
 &= \gamma \left\{ \inf_{\gamma^{-1}(E) \subset \gamma^{-1}(G)} m(\gamma^{-1}(G)) \right\} \\
 &\leq \gamma \left\{ \sum_{k=1}^{\infty} \inf_{\gamma^{-1}(E_k) \subset \gamma^{-1}(G_k)} m(\gamma^{-1}(G_k)) \right\} \\
 &= \gamma \left\{ \sum_{k=1}^{\infty} \gamma^{-1} \left(\gamma \left(\inf_{\gamma^{-1}(E_k) \subset \gamma^{-1}(G_k)} m(\gamma^{-1}(G_k)) \right) \right) \right\} \\
 &= \sum_{k=1}^{\infty} \gamma \left(\inf_{\gamma^{-1}(E_k) \subset \gamma^{-1}(G_k)} (m(\gamma^{-1}(G_k))) \right) \\
 &= \sum_{k=1}^{\infty} \gamma \left(\inf_{\gamma^{-1}(E_k) \subset \gamma^{-1}(G_k)} \gamma^{-1}(\gamma(m(\gamma^{-1}(G_k)))) \right) \\
 &= \sum_{k=1}^{\infty} \gamma \inf_{E_k \subset G_k} (m(\gamma^{-1}(G_k)))
 \end{aligned}$$

$$= \sum_{k=1}^{\infty} m^*_N E_k \quad \text{elde edilir.}$$

Theorem 3.8. γ - sınırlı bir E kümesi sonlu ya da sayılabilir sonsuz sayıdaki ikişer ikişer ayrık E_k kümelerinin birleşimi yani

$$E = \bigcup_k E_k \quad (E_k \cap E_{k'} = \emptyset \quad k \neq k')$$

olsun. Bu durumda

$$m_{*N} E \geq \sum_{k=1}^{\infty} m_{*N} E_k \tag{12}$$

eşitsizliği sağlanır.

İspat. $G = \bigcup_k G_k$, E kümesinde kapsanan bir γ - kapalı küme ve G_k kümeleri de E_k kümelerinin γ - kapalı altkümeleri olsunlar. Buradan

$$\begin{aligned}
 m_{*N} E &= \gamma \sup_{G \subset E} \{m_N G\} \\
 &= \gamma \left\{ \sup_{\gamma^{-1}(G) \subset \gamma^{-1}(E)} \gamma^{-1}\{m_N G\} \right\} \\
 &= \gamma \left\{ \sup_{\gamma^{-1}(G) \subset \gamma^{-1}(E)} \gamma^{-1}(\gamma(m(\gamma^{-1}(G)))) \right\} \\
 &= \gamma \left\{ \sup_{\gamma^{-1}(G) \subset \gamma^{-1}(E)} m(\gamma^{-1}(G)) \right\} \\
 &\geq \gamma \left\{ \sum_{k=1}^{\infty} \sup_{\gamma^{-1}(G_k) \subset \gamma^{-1}(E_k)} m(\gamma^{-1}(G_k)) \right\} \\
 &= \gamma \left\{ \sum_{k=1}^{\infty} \gamma^{-1} \left(\gamma \left(\sup_{\gamma^{-1}(G_k) \subset \gamma^{-1}(E_k)} m(\gamma^{-1}(G_k)) \right) \right) \right\} \\
 &= \sum_{k=1}^{\infty} \gamma \left(\sup_{\gamma^{-1}(G_k) \subset \gamma^{-1}(E_k)} m(\gamma^{-1}(G_k)) \right) \\
 &= \sum_{k=1}^{\infty} \gamma \left(\sup_{\gamma^{-1}(G_k) \subset \gamma^{-1}(E_k)} \gamma^{-1}(\gamma(m(\gamma^{-1}(G_k)))) \right) \\
 &= \sum_{k=1}^{\infty} \left(\gamma \sup_{G_k \subset E_k} \gamma(m(\gamma^{-1}(G_k))) \right) \\
 &= \sum_{k=1}^{\infty} \left(\gamma \sup_{G_k \subset E_k} m_N(G_k) \right) \\
 &= \sum_{k=1}^{\infty} m_{*N} E_k
 \end{aligned}$$

elde edilir.

Theorem 3.9. γ - sınırlı bir E kümesi verilsin. Eğer Δ , E kümesini içeren γ - açık bir aralık ise,

$$m^*_N E + m_{*N} [C_{\Delta}^E] = m_N \Delta \tag{13}$$

eşitliği sağlanır.

İspat. G, E kümesini içeren γ -açık küme ve K

da C_Δ^E kümesinin γ -kapalı bir altkümesi olsun.

Bu durumda

$$\begin{aligned} & m_N^* E + m_{*N} [C_\Delta^E] \\ &= \gamma \left\{ \gamma^{-1} (m_N^* E) + \gamma^{-1} (m_{*N} [C_\Delta^E]) \right\} \\ &= \gamma \left\{ \gamma^{-1} \left(\gamma \inf_{E \subset G} (m_N G) \right) + \gamma^{-1} \left(\gamma \sup_{K \subset C_\Delta^E} (m_N K) \right) \right\} \\ &= \gamma \left\{ \gamma^{-1} \left(\gamma \left(\inf_{\gamma^{-1}(E) \subset \gamma^{-1}(G)} \gamma^{-1} (m_N G) \right) \right) + \gamma^{-1} \left(\gamma \left(\sup_{\gamma^{-1}(K) \subset \gamma^{-1}(C_\Delta^E)} \gamma^{-1} (m_N K) \right) \right) \right\} \\ &= \gamma \left\{ \inf_{\gamma^{-1}(E) \subset \gamma^{-1}(G)} \gamma^{-1} (m_N G) + \sup_{\gamma^{-1}(K) \subset \gamma^{-1}(C_\Delta^E)} \gamma^{-1} (m_N K) \right\} \\ &= \gamma \left\{ \inf_{\gamma^{-1}(E) \subset \gamma^{-1}(G)} \gamma^{-1} (\gamma (m(\gamma^{-1}(G)))) + \sup_{\gamma^{-1}(K) \subset \gamma^{-1}(C_\Delta^E)} \gamma^{-1} (\gamma (m(\gamma^{-1}(K)))) \right\} \\ &= \gamma \left\{ \inf_{\gamma^{-1}(E) \subset \gamma^{-1}(G)} m(\gamma^{-1}(G)) + \sup_{\gamma^{-1}(K) \subset \gamma^{-1}(C_\Delta^E)} m(\gamma^{-1}(K)) \right\} \\ &= \gamma \left\{ m^* (\gamma^{-1}(E)) + m_* (\gamma^{-1}(C_\Delta^E)) \right\} \\ &= \gamma \{ m(\gamma^{-1}(\Delta)) \} \\ &= m_N \Delta . \end{aligned}$$

elde edilir.

Tanım 3.10. γ -sınırlı bir E kümesinin Newtonyen olmayan iç ve dış ölçüleri eşit ise, E kümesine Newtonyen olmayan Lebesgue ölçülebilir küme ya da kısaca γ -ölçülebilir küme denir.

G, E kümesini içeren α -açık küme ve F kümesi de E kümesinin α -kapalı bir altkümesi olsun. Bu durumda $m_N^* E = \gamma \inf_{E \subset G} \{m_N G\}$

$$\text{ve } m_{*N} E = \gamma \sup_{F \subset E} \{m_N F\}$$

olur ve $m_{*N} E = m_N^* E$ olduğundan

$$m_{*N} E = m_N^* E$$

$$\gamma \inf_{E \subset G} \{m_N G\} = \gamma \sup_{F \subset E} \{m_N F\}$$

$$\Rightarrow \gamma \left\{ \inf_{\gamma^{-1}(E) \subset \gamma^{-1}(G)} \gamma^{-1} (\gamma (m(\gamma^{-1}(G)))) \right\} = \gamma \left\{ \sup_{\gamma^{-1}(F) \subset \gamma^{-1}(E)} \gamma^{-1} (\gamma (m(\gamma^{-1}(F)))) \right\}$$

$$\Rightarrow \gamma \left\{ \inf_{\gamma^{-1}(E) \subset \gamma^{-1}(G)} m(\gamma^{-1}(G)) \right\} = \gamma \left\{ \sup_{\gamma^{-1}(F) \subset \gamma^{-1}(E)} m(\gamma^{-1}(F)) \right\}$$

$$\Rightarrow \gamma^{-1} \left(\gamma \left\{ \inf_{\gamma^{-1}(E) \subset \gamma^{-1}(G)} m(\gamma^{-1}(G)) \right\} \right) = \gamma^{-1} \left(\gamma \left\{ \sup_{\gamma^{-1}(F) \subset \gamma^{-1}(E)} m(\gamma^{-1}(F)) \right\} \right)$$

$$\Rightarrow \inf_{\gamma^{-1}(E) \subset \gamma^{-1}(G)} m(\gamma^{-1}(G)) = \sup_{\gamma^{-1}(F) \subset \gamma^{-1}(E)} m(\gamma^{-1}(F))$$

$$\Rightarrow m^* (\gamma^{-1}(E)) = m_* (\gamma^{-1}(E))$$

yazılır. Bu tanıma göre E kümesi γ -ölçülebilir küme ise $\gamma^{-1}(E), \mathbb{R}$ de ölçülebilirdir.

Teorem 3.11. γ -sınırlı, γ -açık kümeler γ -ölçülebilirdir.

İspat. F γ -sınırlı, γ -açık küme olsun. Bu durumda Teorem 2.3 gereğince $m_N^* F = m_{*N} F$ olur. Bu durumda F kümesi γ -ölçülebilirdir.

Teorem 3.12. Her γ -sınırlı, γ -kapalı küme γ -ölçülebilirdir.

İspat. G γ -sınırlı, γ -kapalı bir küme olsun. Bu durumda Teorem 2.4 gereğince $m_N^* G = m_{*N} G$ yazılır. Dolayısıyla G kümesi γ -ölçülebilir bir kümedir.

Teorem 3.13. γ -sınırlı bir E kümesi verilsin. Eğer E kümesi ikişer ikişer ayrık γ -ölçülebilir E_k kümelerin sonlu ya da sayılabilir sonsuz kümelerinin birleşimi şeklinde yazılabiliyorsa E, γ -ölçülebilirdir ve

$$m_N E = \sum_k m_N E_k$$

eşitliği sağlanır.

İspat: $E_k \cap E_{k'} = \emptyset \quad k \neq k'$, olmak üzere

$E = \bigcup_k E_k$ şeklinde yazılsın. Bu durumda

$$m_N^* E \leq \sum_k m_N^* E_k \quad \text{ve} \quad m_{*N} E \geq \sum_k m_{*N} E_k$$

yazılır. E, γ -sınırlı bir küme olduğundan $m_{*N} E \leq m_N^* E$ dir.

E_k kümeleri α -ölçülebilir kümeler olduğundan

$$\sum_k m_N E_k = \sum_k m_{*N} E_k \leq m_{*N} E \leq m_N^* E \leq \sum_k m_N^* E_k = \sum_k m_N E_k$$

yazılır. Dolayısıyla $m_{*N} E = m_N^* E$ dir. Bu durumda E kümesi γ -ölçülebilirdir ve

$$m_N E = \sum_k m_N E_k$$

elde edilir.

Teorem 3.14. Sonlu sayıda γ - ölçülebilir kümenin birleşimi yine γ - ölçülebilirdir.

İspat: E_k kümeleri γ - ölçülebilir kümeler olmak üzere $E = \bigcup_{k=1}^n E_k$ olsun. E_k kümeleri γ - ölçülebilir olduğundan $\gamma^{-1}(E_k)$ kümeleri \mathbb{R} de ölçülebilirdir. Bu durumda $\bigcup_{k=1}^n \gamma^{-1}(E_k)$ kümeleri de ölçülebilirdir. Buradan $\bigcup_{k=1}^n \gamma^{-1}(E_k) = \gamma^{-1}\left(\bigcup_{k=1}^n E_k\right) = \gamma^{-1}(E)$ yazılır. Böylece $\gamma^{-1}(E)$ ölçülebilirdir. Bu ise E kümesinin γ - ölçülebilir küme olduğunu gösterir.

Teorem 3.15. Sonlu sayıda γ - ölçülebilir kümenin kesişimi yine γ - ölçülebilir kümedir.

İspat. E_k kümeleri γ - ölçülebilir kümeler olmak üzere $E = \bigcap_{k=1}^n E_k$ olsun. E_k kümeleri γ - ölçülebilir olduğundan $\gamma^{-1}(E_k)$ kümeleri ölçülebilirdir. Dolayısıyla $\bigcap_{k=1}^n \gamma^{-1}(E_k)$ kümesi de ölçülebilirdir. Ayrıca

$$\bigcap_{k=1}^n \gamma^{-1}(E_k) = \gamma^{-1}\left(\bigcap_{k=1}^n E_k\right) = \gamma^{-1}(E)$$

yazılabileceğinden $\gamma^{-1}(E)$ ölçülebilirdir. Dolayısıyla E kümesi γ - ölçülebilir kümedir.

Teorem 3.16. İki γ - ölçülebilir kümenin farkları da γ - ölçülebilir bir kümedir.

İspat. E_1 ve E_2 kümeleri γ - ölçülebilir kümeler olmak üzere $E = E_1 \setminus E_2$ olsun. E_1 ve E_2 kümeleri γ - ölçülebilir olduğundan $\gamma^{-1}(E_1)$ ve $\gamma^{-1}(E_2)$ kümeleri de ölçülebilirdir. Dolayısıyla $\gamma^{-1}(E_1) \setminus \gamma^{-1}(E_2)$ kümesi de ölçülebilirdir. Böylece $\gamma^{-1}(E_1) \setminus \gamma^{-1}(E_2) = \gamma^{-1}(E_1 \setminus E_2) = \gamma^{-1}(E)$ olduğundan $\gamma^{-1}(E)$ ölçülebilir bir kümedir. Buradan E kümesi γ - ölçülebilirdir.

Teorem 3.17. E_1 ve E_2 γ - ölçülebilir kümeler olsun. Eğer $E_2 \subset E_1$ ve $E = E_1 \setminus E_2$ ise $m_N E = m_N E_1 \dot{-} m_N E_2$ sağlanır.

İspat: E_1 ve E_2 γ - ölçülebilir olduğundan Teorem 2.16 gereğince $E_1 \setminus E_2$ de γ - ölçülebilirdir. $E = E_1 \setminus E_2$ olduğundan $E_1 = E \cup E_2$ yazılır. Teorem 2.13 gereğince

$$m_N E_1 = m_N E + m_N E_2 \text{ olur.}$$

Kaynaklar

- Bashirov, A.E. ve Rıza, M., 2011. On complex multiplicative differentiation. TWMS Journal of Applied and Engineering Mathematics, 1(1), 75-85.
- Çakmak, A. F. ve Başar F., 2012. Some new results on sequence spaces with respect to non-Newtonian calculus. Journal of Inequalities and Applications, 228, 1-12.
- Duyar, C. ve Oğur, O., 2017. A note on topology of non-Newtonian real numbers. Journal of Mathematics, 13(6), 11-14.
- Duyar, C., Sağır, B. ve Oğur, O., 2015. Some basic topological properties on non-Newtonian real line. British Journal of Mathematics and Computer Science, 9(4), 300-307.
- Duyar, C. ve Sağır, B., 2017. Non-Newtonian comment of Lebesgue measure in real numbers. Journal of Mathematics, Article ID 6507013, 1-4.
- Erdoğan, M., 2016. Newtonyen olmayan reel sayı serileri ve has olmayan integraller, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Florak, L. ve Assen, H. V., 2012. Multiplicative calculus in biomedical image analysis. Journal of Mathematical Imaging and Vision, 42(1), 64-75.
- Grossman, M. ve Katz, R., 1972. Non-Newtonian calculus, 1st ed. Press, Piagen Cove Massachusetts.
- Kadak, U., 2015. Newtonyen olmayan analiz ve çeşitli uygulamaları, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Natanson, I. P., 1964. Theory of function of a real variable, vol 1, Frederick Ungar Publishing Co., New York, NY, USA.
- Oğur, O. ve Demir, S., 2019. On non-Newtonian measure for α -closed sets. New Trends in Mathematical Sciences, 7(2), 202-207.

Kâğıt Fabrikası Arıtım Suyu Çamurunun Diğer Atık Kâğıtlarla Birlikte Ambalaj Karton Üretiminde Değerlendirilmesi

Evaluation of Paper Mill Treatment Water Sludge in Container Box Cardboard Production with Other Waste Papers

Selim KARAHAN*^{1,a}, Arif KARADEMİR^{2,b}

¹Gümüşhane Üniversitesi, Kürtün MYO, Ormancılık Bölümü, 29810 Kürtün, Gümüşhane

²Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Osmangazi, Bursa

• Geliş tarihi / Received: 02.08.2019 • Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 22.10.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 24.10.2019

Öz

Günümüz sanayinin hızlı bir şekilde gelişme göstermesi, beraberinde su kirliliğini de getirmektedir. Özellikle günümüzde doğanın rastgele sanayi atık suları ile kirletilmesi canlı ve cansız her şeyi de etkilemektedir. Bu sorunun çözümü için suyu yoğun bir şekilde kullanan endüstriyel tesisler atık suyu arıtma tesislerinde arıttıktan sonra doğaya vermektedir. Kâğıt fabrikaları da suyu yoğun olarak kullanan endüstrilerin başında gelmektedir. Bu gibi tesislerde suyun arıtılması sonucunda atık çamur oluşmaktadır. Bu çamur geri yıkama suyu ile birlikte doğaya bırakılmaktadır. Burada âtil durumda bulunan çamuru değerlendirerek ülke ekonomisine bir katkı sağlanması düşünülmektedir. Hem bu sayede atık çamurda tekrar geri dönüşüme girerek hem insanlar hem de doğa için faydalı bir duruma dönüşmüş olacaktır. Bu araştırmada atık kâğıt işleyen Kahramanmaraş Kâğıt Fabrikasından (KMK) üretim sonrası elde edilen atık çamur kullanılmıştır. Bu çamur içerisine çeşitli işlemlerden sonra kil, kalsiyum karbonat, nişasta, reçine vs eklenip malzeme üretilmiştir. Daha sonra bu malzemelere press uygulanmıştır. Daha sonra ise bu malzemelerin kurutulması sağlanmıştır. En sonunda ise bütün üretilen malzemeler için laboratuvar testleri yapılmıştır. Atık kâğıt karışımına belirlenen oranlarda katılan atık çamur ile yapılan testler sonucunda; kopma indis değeri ve patlama indis değerinde %5' lik atık çamur katılımında max. değere ulaşmıştır. Diğer taraftan cobb ve hava geçirgenliği değerlerinde ise bir azalış meydana getirir iken kül değerinde ise bir artış meydana gelmiştir.

Anahtar kelimeler: Atık Su, Çamur, Çevre, Kâğıt Fabrikası, Karton

Abstract

Today, the increase of industry rapidly, water pollution was caused Especially, the pollution of nature with random industrial wastewater were affected all living and non-living organism. For the sollution of this problem, after treatment wastewater were purified by industrial mills used intensive water. The paper mills are also the one of the industries which use the water intensive. In these mills consisted of waste sludge. This sludge is left to nature with back-washing water. It is thought that it contributes to the national economy by evaluating the sludge in the waste way. In this way, waste sludge also by entering recycle will have transformed again a helpful case for both people and nature. In this study, waste sludge obtained from Kahramanmaraş Paper Mill (KMK), which processes wastepaper, was used. After various processes, clay, calcium carbonate, starch, resin etc. Were added to this slurry to produce the material. Then, press was applied to these materials. Then these materials were dried. Finally, laboratory tests were performed for all produced materials. As a result of the tests carried out with the waste sludge added to the wastepaper mixture in the specified ratios; breakage index value and burst index value of 5% of waste sludge participation max. has reached the value. On the other hand, cobb and air permeability values decreased while ash value increased.

Keywords: Wastewater, Sludge, Environment, Papermill, Cardboard

*a Selim KARAHAN; selimkarahan@msn.com, Tel: (0456) 233 10 18 (dâhili: 3402), orcid.org/0000-0002-8499-2427

^b orcid.org/0000-0003-0924-2156

1. Giriş

Atık kâğıt fabrikası atık su arıtma işlemleri sonrası açığa çıkan çamurunun uzaklaştırılması ciddi bir problemdir. Çevre mevzuatına göre araziye atmak veya gömmek yoluyla bu çamurun yok edilmesi mümkün ve pratik görülmemektedir. Bu çamurun farklı bir metot ile yeni bir ürüne dönüştürülmesi hem de yüksek kaliteli bir ürün elde edilmesiyle çevresel bir problemin çözümü hedeflenmektedir. Bahsedilen atık çamur, zengin inorganik içeriği ve lif kırıntıları nedeniyle doğal olarak kompozit üretimine uygun bir karışım olarak görülmektedir. Bu atık çamur ile farklı bileşen ve katkılarla özellikleri iyileşmiş çok daha kaliteli ürünler elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu sayede hem değersiz bir çamurun uzaklaştırılması konusundaki problemlerin ortadan kaldırılması sağlanacak hem de tamamen hammadde bakımından yeni ve değerli bir ürün elde edilmesi mümkün olacaktır. Suların çeşitli kullanımlar sonucunda atık su haline dönüşerek kaybettikleri fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırmak için yapılan, ayrıca atıldıkları ortamın doğal fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilmek için yapılan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemlerinin her birine atık su arıtma işlemi denilmektedir (Eroğlu, 2004).

Kâğıt fabrikaları arıtım suyunda oluşan atık çamur içerisinde fazla miktarlarda selüloz lifi ve inorganik maddeler bulunmaktadır. Bu atık çamurun rutubet miktarı ise %60-75 arasında değişim göstermektedir (Ishimito, 2000; Ahmadi ve Al-Khaja, 2001). Fabrika kaynaklı atık sular otomatik temizlemeli kaba ızgaradan geçmektedir. Bu ızgara ile atık su içerisinde bulunan elyaf, kâğıt, naylon, iplik vb. katı parçaların tutulması sağlanmaktadır. Atık su arıtma işlemi ile atık sularda kirliliğe neden olan çözünmüş ve askıdaki maddelerin uzaklaştırılmasını sağlanmıştır (Eroğlu, 2004). Kâğıt hamuru ve kâğıt üretim fabrikalarında arıtma sularında oluşan atık çamur içerisinde değerlendirilebilmesi mümkün fazla miktarlarda organik madde bulunmaktadır. (Naik vd., 2004).

Yapılan bir çalışmada kâğıt fabrikalarının arıtma suyu çamurunun çimentolu yongalevha üretiminde katkı maddesi olarak kullanım olanakları araştırılmıştır. Bu amaçla kâğıt fabrikası arıtma suyu çamuru çimentoya oranla %10, %20 ve %30 olarak kullanılmıştır (Çavdar vd., 2011). Diğer bir çalışmada ise kağıt fabrikası

arıtma suyu çamurunun yakılması sonucunda elde edilen kül'ün portlant çimentoyla %10 oranında eklenmesiyle oluşan materyalin fiziksel özelliklerinin yükseldiği belirtilmiştir (Fava vd., 2011).

Bu araştırmanın testleri Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü kâğıt laboratuvarında yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Araştırmada materyal olarak arıtım suyu çamuru yanında ilave olarak atık oluklu mukavva, ofis kâğıdı, gazete kâğıdı, dolgu maddesi olarak ta (CaCO_3) kullanılmıştır. Ayrıca kâğıdın suya karşı direncini artırmak için Alkil Keten Dimer (AKD) ve tutundurucu madde olarak (PAC ve Polimin SK) ilavesi yapılmıştır. Çalışmada kullanılan oluklu mukavva, ofis kâğıdı ve gazete kâğıdı oranları Tablo 1'de verilmiştir. Daha sonra bu atık kâğıt karışımlarına belli oranlarda atık çamur ilavesi yapılmıştır.

Tablo 1. Çalışmada karışımı yapılan atık kâğıtların yüzde kullanım oranları

Atık Kâğıt Örnekleri	%
Oluklu Mukavva	40
Ofis Kâğıdı	40
Gazete Kâğıdı	20

2.2. Metot

2.2.1. Hamur Hazırlama

Farklı atık kâğıt sınıfından gazete kâğıdı, ofis kâğıdı ve oluklu mukavva kâğıtları toplanmıştır. Bu atık kâğıtlar tabloda (Tablo 1) verilen oranlarda tartılarak su içerisinde 20 °C'de 12 saat bekletilmiştir. Tam ıslanan kâğıtların disintegratörde 5 dk açılması sağlanmıştır. Daha sonra kâğıt hamurları hazırlanmıştır. Tablo 1'de verilen atık kâğıt karışımına %5, 10, 15 ve 20 oranlarında çamur karıştırılarak deneme kâğıtları hazırlanmıştır.

Gramajı 150 g/m² olması düşünülen deneme kâğıtları ve atık çamur numunesi için % kuruluk miktarları belirtilen formüle göre (Formül 1) hesaplanmıştır. Atık kâğıtların her biri ve çamur numunesi için hava kurusu ölçüleri alınmaktadır (M_i), daha sonra bu ölçüler alındıktan sonra fırın kurusu ağırlıkları için 103±2°C etüv fırınında 4 saat kurutulduktan sonra tartılıp kuru ağırlıkları

bulunur (M_s). Bulunan değerler ilgili formülde yerine yazılarak 150 gr' da kâğıt yapmak için gerekli kuruluk yüzdeleri hesaplanır (Eroğlu, 2004). Elde edilen hamur süspansiyonu ise elek alanı 200 cm² olan mekanik el kâğıdı üretim düzeneğinde (British Handsheet Former)

belirlenen metoda (TAPPI T 205) göre test kâğıtları üretilmiştir.

Farklı atık kâğıt sınıfları ile atık çamura ait ortalama kuruluk değerleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Çalışmada kullanılan arıtma çamuru ile atık kâğıtların ortalama kuruluk oranları

Atık Kâğıt Örnekleri	Hava Kurusu (g)	Tam Kuru (g)	Ortalama Kuruluk (%)
	M_i	M_s	
Oluklu Mukavva	10.32	9.68	93.79
Ofis (A4)	10.03	9.55	95.21
Gazete	10.46	9.52	91.01
Arıtma Çamuru	7.32	2.30	31.42

$$\text{Ortalama kuruluk (\%)} = \frac{M_s}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

2.2.2. Kâğıt Testleri

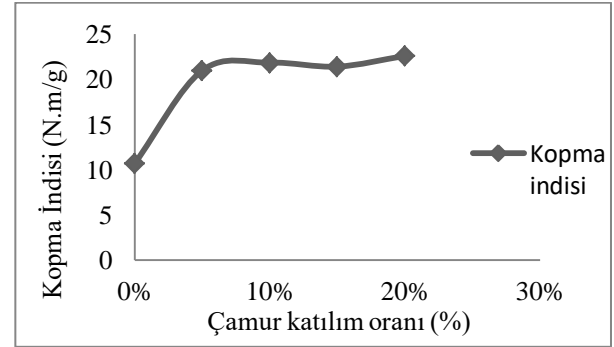
Bu çalışmada üretilen kâğıtların testleri KSÜ Orman Fakültesi Kâğıt Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada önce oluklu mukavva, ofis kâğıdı ve gazete kâğıdı karışımları hamurlaştırılmış daha sonra belirlenen bu karışıma %5, 10, 15 ve 20 oranlarında arıtma suyu çamuru ilavesi yapılarak test kâğıtları üretilmiştir. Daha sonra kâğıtlar Regmed Makinesi'nde her bir yüzü 5 dk kurutulması sağlanmıştır. Elde edilen bu deneme kâğıtlarına aşağıda belirtilen testler uygulanmıştır.

- Kopma testi (TAPPI T 494)
- Patlama testi (TAPPI T 403)
- Kül tayini (TAPPI T 211)
- Rutubet tayini (TAPPI T 412)
- Hava geçirgenliği (TAPPI T 547)
- Cobb testi (TAPPI T 441)

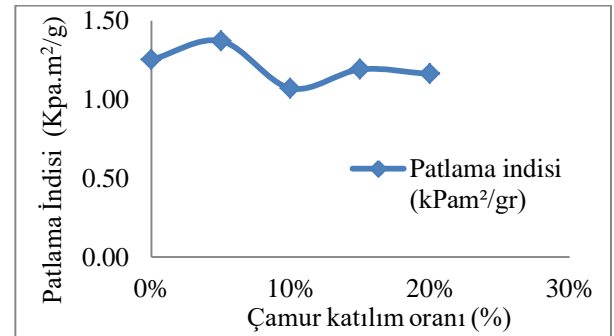
3. Bulgular ve Tartışma

Kâğıdın üretim aşamasında arıtım suyu çamurlarının içerisindeki kimyasalların (Katyonik retensiyon, Anyonik retensiyon, Şap, Pac, reçine, AKD, CMC, Bünye, Nişasta, Yüzey nişasta, köpük söndürücü, zift önleyici, polielektrolit) bir kısmının üretilen kâğıt içerisinde tutulmadığı için elek altına geçip kaybolmaktadır. Kâğıdın mukavemetini artırmak ve atık su arıtma çamurlarının içerisindeki çeşitli kimyasalları tekrardan kâğıt içerisine kazandırılması için çeşitli kimyasal maddeler ve dolgu maddeleri kullanılabilir. Bu ise fazladan bir maliyet oluşturmaktadır. Atık olan çamuru değerlendirmek ise daha verimli ekonomik olmaktadır. Çalışmada üretilen el kâğıtlarına

dolgu maddesi olarak kalsiyum karbonat (CaCO_3), kâğıdın su emiciliğini azaltmak için alkil keten dimer (AKD), Sentetik ve selülozlarla reaksiyona girebilen Poly Alüminyum Klorür (PAC) ve Polymin Sk gibi kimyasallar kullanıldı. Üretilen deneme kâğıtlarında belli oranlarda atık çamur katılımı sağlanmıştır. (İlk aşamada üretilen test kâğıtlarına %0 çamur ve %0 kimyasal kullanılmıştır). Yapılan çalışmalar sonucu üretilen test malzemelerine ait testler şekillerde verilmiştir (Şekil 1-5).



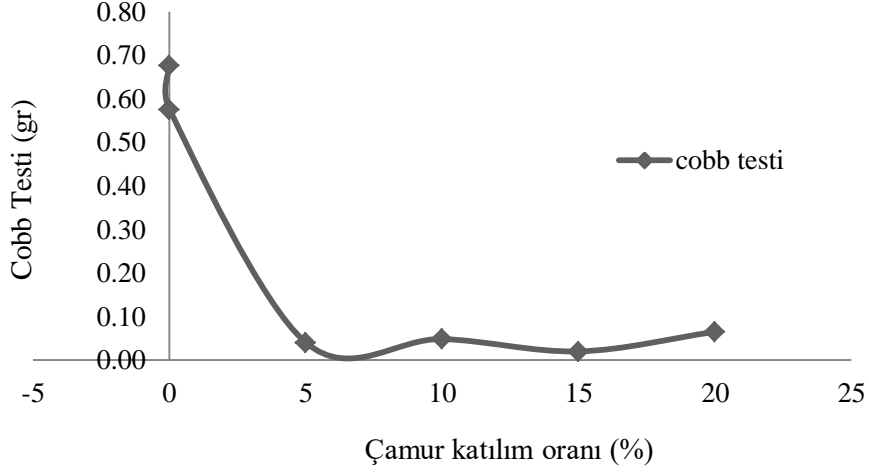
Şekil 1. Atık kâğıt karışımı içerisinde belli oranlarda atık çamur katılımının kopma indisi üzerine etkisi



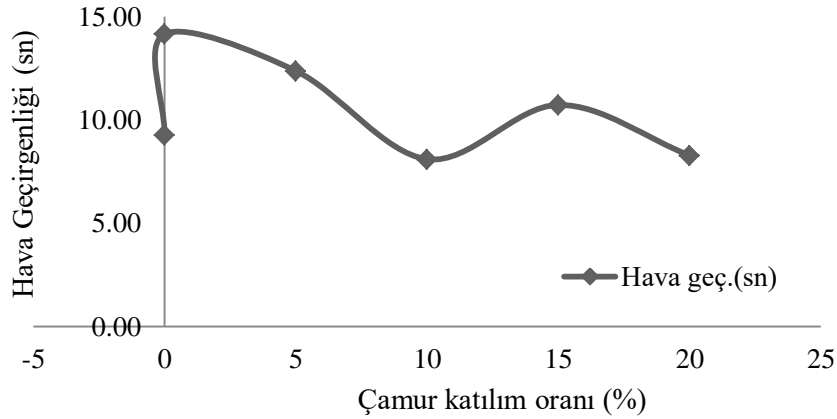
Şekil 2. Atık kâğıt karışımına belli oranlarda atık çamur katılımının patlama indisi üzerine etkisi

Belirlenen oranlarda hazırlanan atık kâğıt karışımına (oluklu mukavva + ofis kâğıdı + gazete kâğıdı), yine belirlenen oranlarda atık çamur ilavesi yapılmıştır. Bunun sonucundaki kopma indis değeri %5'lik atık çamur katılımda max. değere ulaşmıştır. Bu değerden sonra ise grafikte

fazla bir değişiklik olmamıştır (Şekil 1). Patlama indis değerinde ise %5'lik atık çamur katılımda max. değere ulaşmıştır. Ancak bu değerden sonra grafikte dalgalı bir azalma meydana gelmiştir (Şekil 2).



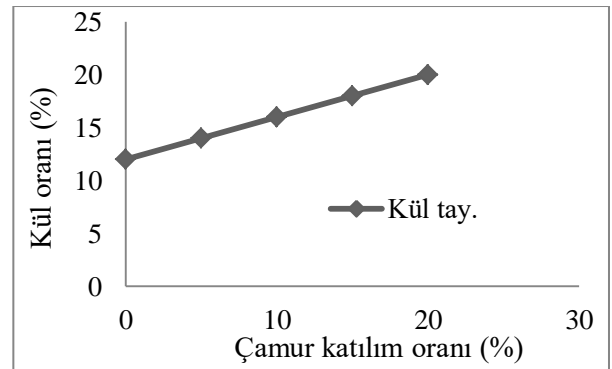
Şekil 3. Atık kâğıt karışımına belli oranlarda atık çamur katılımının Cobb Testi üzerindeki etkisi



Şekil 4. Atık kâğıt karışımına belli oranlarda atık çamur katılımının Hava Geçirgenliği üzerindeki etkisi

Atık kâğıt karışımına (oluklu mukavva + ofis kâğıdı + gazete kâğıdı) yine belirlenen oranlarda atık çamur ilavesi yapılmıştır. Bunun sonucunda Cobb ve Hava Geçirgenliği değerlerinde, bir azalış meydana getirmiştir (Şekil 3 ve 4). Bu durum ise atık çamur miktarının atık kâğıt karışım süspansiyona katılım miktarı arttıkça yoğunluk ve gözenekliliğin artmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Atık kâğıt karışımına (oluklu mukavva + ofis kâğıdı + gazete kâğıdı) yine belirlenen oranlarda atık çamur ilavesi yapılmıştır. Bunun sonucunda ise kül değerinde, bu oranlara paralel olarak bir artış meydana gelmiştir (Şekil 5). Bu durum ise artan çamur miktarı ile beraber artan inorganik miktarındaki artıştan kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 5. Atık kâğıt karışımına belli oranlarda atık çamur katılımının Kül Üzerindeki etkisi

Kâğıt fabrikalarının atık sularında oluşan çamurların çimentolu yonga levhalar için suda bekletme süreleri arttıkça su alma oranlarında da bir artış gözlenmiştir. Diğer yandan atık çamur kullanımı levhaların çekme direnci üzerinde ciddi bir etki oluşturmamıştır. Fakat eğilimde elastikiyet modülü değerleri ise atık çamur miktarı arttıkça buna paralel olarak bir artış kaydedilmiştir (Çavdar vd., 2012).

Atık su arıtımı sonucunda, atık çamur yoğunlaştırma havuzunda aktif çamur içerisindeki %0,5~1 olan katı madde miktarı %5 seviyesine yükselir. Oluşan çamurun hacmini azaltmak, susuzlaştırmak ve verimini yükseltmek amacıyla atık çamura kireç ve polielektrolit kimyasalı katılmaktadır. Bu sayede kuru katı miktarı %25-30 seviyesine çıkmaktadır. Son olarak ta elde edilen atık çamur kamyonlara yüklenip tesisten uzaklaştırılmaktadır (Eroğlu, 2004).

Atık kâğıtların yeniden üretiminde amaca göre çok değişik kimyasallar ve katkı maddeleri farklı oranlarda kullanılmaktadır. Bunlar arasında dolgu maddeleri önemli bir yer tutmaktadır. Dolgu maddesi suda çok az çözünen veya hiç çözünmeyen inorganik yapıdaki küçük boyutlardaki mineral maddeler ifade edilmektedir (Kırcı, 2004).

Kâğıt fabrikaları arıtım suyu çamurunda inorganik madde olarak kaolinit ve kalsiyum karbonat bulunmaktadır. Ayrıca bu atık çamurun içerisinde kâğıt yapımında kullanılmakta olan yüzey aktif ajanları ile yazı ve boya baskılarda kullanılmakta olan bazı ağır metallerde azda olsa bulunabilir (Ishimoto, 2000; Ismail vd., 2010).

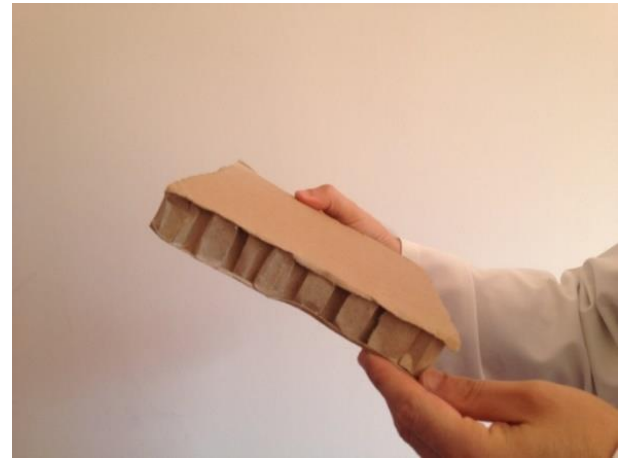
Herhangi bir kullanım alanında fonksiyonunu tamamlayan ve atılan her türlü kâğıt, karton ve mukavvalar atık kâğıt olarak kabul edilmektedir (Kırcı, 2000). Atık kâğıtların geri dönüşümündeki esas amaç; çok farklı kaynaklardan gelen ve homojen bir yapı sergilemeyen atık kâğıt hammaddesini istenilen türdeki kâğıt üretimi için uygun özellikte olan temiz ve homojen bir hamura çevirmektir (Kırcı, 2006).

4. Sonuç ve Öneriler

Test sonuçlarına genel olarak bakıldığında; hamur süspansiyonuna atık çamur katıldığında patlama ve kopma indis değerlerinde biraz düşüş yaşanmış, buna karşın malzemenin su alma ve hava geçirgenliği değerlerinde ise biraz dalgalanmalar yaşanmıştır. Malzemenin hava geçirgenliği ve cobb (su tutma) değerlerinde ise;

AKD kimyasalı kullanıldığı için kâğıdın su alma özelliği ve hava geçirgenliği azalmış daha sonra sabit kalmıştır. Çalışmada dolgu maddesi kullanıldığı için kâğıdın mukavemet değerleri (patlama indis –kopma indis) düşmüştür. Dolgu maddesi ve atık çamur kullanımı artıkça malzemedeki kül miktarı da (inorganik madde) artmıştır. Kâğıt fabrikasından alınan atık çamurun içerisinde çok çeşitli atık materyaller bulundurmaktadır. Bu yüzden çalışmada kullanılan tutundurucu kimyasalların hamurda fazla tutunmamış ve bu kimyasalların elek altına kaçması ile de üretilen malzemelerin mukavemet değerlerinin düştüğü söylenebilir.

Kâğıt hamuru içerisine atık çamur katılarak elde edilen bu malzeme binalarda yalıtım veya dolgu maksatlı kullanılacaksa eğer üretilen bu malzemeye yapılan test değerlerindeki ufak tefek dalgalanmalarda bu çalışma için bertaraf edilebilir. Çünkü çalışma konusu olan atık çamur, atık işleyen bir işletmenin üretim atığının değerlendirilmesi üzerine yoğunlaştırılmıştır. Bu anlamda değersiz bir atık olan çamur değerlendirilerek hem çevre açısından olumsuzluklarını ortadan kaldırılması hem de üretilen malzemenin maliyetini düşürmek için değerli bir ürün elde edilmiştir Şekil 6'da kartondan imal edilebilecek bir ürünün sadece tek kat bir taslağı görülmektedir. Kâğıt ve karton üretim aşamalarında bu tabakaların kalınlık ve katmanlarının ihtiyaca göre istenildiği kadar artırılması mümkün olabilmektedir.



Şekil 6. Çeşitli birleştirmeler ile elde edilen kartondan levha (alt, üst ve ara kat tek tabakalı)

Bu kâğıt ürünü karton koli üretiminde kullanılabileceği gibi çeşitli kalınlıklarda üretilerek kapı vs gibi yapı elemanlarının ara bölmelerinde dolgu materyali olarak ayrıca ses ve ısı yalıtım materyali olarak değerlendirilmesi olanaklı görülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, Gümüşhane Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (GÜBAP) Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir Proje No: 13.B0822.02.01.

Kaynaklar

- Ahmadi, B. ve Al-Khaja, W. 2001. Utilization of paper waste sludge in the building construction industry. *ELSEVIER: Resources, Conservation and Recycling*. 32, 105 – 113.
- Çavdar, A.D., Yel, H., Kalaycıoğlu, H. ve Aras, U., 2012. Kağıt Fabrikası Arıtım Suyu Çamuru ile Üretilen Çimentolu Yonga levhaların Fiziksel ve Mekaniksel Özellikleri. *KSÜ Mühendislik Bilim Dergisi Özel Sayı, I. Ulusal Akdeniz Orman ve Çevre Sempozyumu*, 26-28 Ekim 2011, Kahramanmaraş, Türkiye, s. 69-73.
- Eroğlu, H. ve Usta, M. 2004. Kâğıt ve Karton Üretim Teknolojisi, KTÜ, Trabzon.
- Fava, G., Ruello, M. L. ve Corinaldesi, V. 2011. Paper Mill Sludge Ash as Supplementary Cementitious Material. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23(6), 772-776.
- Ishimoto, H., 2000. Use of papermaking sludge as new material. *J. Mater. in Eng.*, 12, 310–313.
- Ismail, C. M., Ismail, M.A., Lau, S.K., Muhammad, B. ve Majid, Z., 2010. Fabrication of bricks from paper sludge and palm oil fuel ash. *Concrete Research Letters*, Vol. 1(2).
- Kırcı, H. 2000. Atık Kâğıt Geri Kazanma Teknolojisi, KTÜ Basımevi, Trabzon.
- Kırcı, H. 2006. Kâğıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları, KTÜ Yayın, No 86, Trabzon.
- Naik, T. R., Friberg, T. S. ve Chun, Y-C. 2004. Use of pulp and paper mill residual solids in production of cellucrete. *Cem. Concr. Res.*, 34(7), 1229–1234.
- TAPPI T 205 sp-06, 1992. Forming Handsheets for physical Test of Pulp. *Tappi Test Methods*, Tappi Pres, Atlanta, 2.
- TAPPI T 211 om-85, 1992. Ash in Wood and Pulp. *Tappi Test Methods*, Tappi Pres, Atlanta, 1.
- TAPPI T 403 om-91, 1992. Bursting Strength of paper. *Tappi Test Methods*, Tappi Pres, Atlanta, 2.
- TAPPI T 412-om-90, 1992. Moisture in Paper and Paperboard. *Tappi Test Methods*, Tappi Pres, Atlanta, 2.
- TAPPI T 441-om-04, 1998. Kâğıt için Cobb Değeri Tayini.
- TAPPI T 494-om-88, 1998. Kâğıt için Kopma Değeri Tayini.
- TAPPI T 547 om-12, 1992. Air Permeance of Paper and Paperboard. *Tappi Test Methods*, Tappi Pres, Atlanta, 2.

Antalya İli Meteorolojik Verileri Yardımıyla Hava Sıcaklığının Yapay Sinir Ağları Metodu ile Tahmini

Estimation of Air Temperature by Artificial Neural Networks with Meteorological Data for Antalya Province

Kazım KUMAŞ^{1,a}, Mustafa AYAN^{1,b}, Ali Özhan AKYÜZ^{*2,c}, Afşin GÜNGÖR^{3,d}

¹Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Bucak Emin Gülmez TBMYO, Elektrik ve Enerji Bölümü, 15300, Burdur

²Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Bucak Emin Gülmez TBMYO, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, 15300, Burdur

³Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, 15300, Burdur

• Geliş tarihi / Received: 10.01.2019 • Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 23.10.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 28.10.2019

Öz

Atmosferin gelecekteki durumu hava tahminleri yoluyla belirlenir. Küresel ısınma ve iklim değişiklikleri nedeniyle hava koşullarının değişiklik göstermesi hava tahmini doğruluğunun önemini arttırmaktadır. Hava sıcaklığı, tarım başta olmak üzere sanayi ve benzeri birçok faaliyetin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Bitkilerin büyüme ve gelişmeleri için belirli bir sıcaklık değerine ihtiyaç vardır. Sıcaklığın yüksek olduğu ve değişkenlik gösterdiği durumda bitkiler olumsuz etkilenmektedir. Bu sebeplerden dolayı Akdeniz ikliminin görüldüğü ülkelerde ve seracılığın faaliyetlerinin yoğun olduğu bölgelerde hava sıcaklığı tahmini önemli bir hal almıştır. Son yıllarda geleceğe yönelik hava tahminleri ve araştırmaların sayısı oldukça artmıştır. Bu çalışmada Antalya'ya ait 2000-2016 yılları arasında ölçülen gerçek aylık ortalama buhar basıncı, aylık ortalama nisbi nem ilgili ay ve yıl verileri kullanılarak yapay sinir ağları metodu ile ortalama hava sıcaklığı tahmin edilmiştir. Yapay sinir ağı modeli performansı istatistiksel tekniklerle karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak yapay sinir ağı modelindeki tahmin değerlerinin gerçek ortalama hava sıcaklığı değerleri ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Hava Sıcaklığı, Meteorolojik Veri, Tahmin Yöntemi, Yapay Sinir Ağları

Abstract

The future state of the atmosphere is determined by weather forecasts. The change in weather conditions due to global warming and climate changes increases the importance of forecasting accuracy. Air temperature plays an important role in the determination of many activities such as agriculture, industry and so on. A certain temperature value is needed for the growth and development of plants. Plants are adversely affected when the temperature is high and varies. For these reasons, air temperature estimation has become important in countries with Mediterranean climate and in areas where greenhouse activities are intense. In recent years, the number of future weather forecasts and research has increased considerably. In this study, the average monthly air pressure was estimated by using artificial neural network method by using real monthly average vapor pressure, monthly average relative humidity, related month and year data of Antalya between 2000-2016. The artificial neural network model performance has been compared with statistical techniques. As a result, it was observed that the estimated values in the artificial neural network model have been consistent with the actual average air temperature values.

Keywords: Air Temperature, Meteorological Data, Estimation Method, Artificial Neural Networks

*c Ali Özhan AKYÜZ; aakyuz@mehmetakif.edu.tr, Tel: (0248) 325 99 00, orcid.org/0000-0001-9265-7293

^a orcid.org/0000-0002-2348-4664

^b orcid.org/0000-0001-6780-0625

^d orcid.org/0000-0002-4245-7741

1. Giriş

Hava tahmini birçok alan için önemlidir. Bu alanlardan bazıları tarım, ulaşım, havayolu taşımacılığı olarak sıralanabilir. Anlık hava durumlarının rapor edilmesi kolaydır ancak geleceğe yönelik hava durumlarının tahmini, analizi oldukça zordur ve önemlidir. Tarım, hava ve yağışlara endeksli olan temel alanlardan biri olup zarara uğrayan alanlar gittikçe azalmaktadır. Hava durumu raporu kullanıcıların bilgilendirilmesi içindir. Bu sebeple, hava durumu tahmininin en az hata ile belirlenmesi kullanıcılar için yararlı olacaktır. Geleceğe yönelik hava tahminleri için birçok yöntem bulunmaktadır. Ancak en iyi sonuç, en uygun yöntemin kullanılması ile olacaktır (Sankari ve Valarmathi, 2017).

Sıcaklık, bitkilerin büyüme ve gelişmeleri için oldukça etkilidir. Her bitkinin yetişmesi için optimum sıcaklık değerine ihtiyaç duyulmaktadır. Yüksek sıcaklıktan bitkiler etkilenmektedir. Bu amaçla ilk kez ABD’de sığağa dayanaklı bölge haritaları çalışmaları Amerikan Bahçe Bitkileri Derneğinin 1974-1995 yılları ait 4745 meteoroloji ölçüm merkezinden aldığı veriler kullanılarak başlanmıştır (Peşkirioğlu vd., 2016).

Seralarda ürün yetiştirme sürecinde yetiştirilecek olan bitkiler için gerekli olan ışık, nem, sıcaklık vb. gibi çevre denetimini etkileyen unsurların kontrolü sağlanabilir. Seralarda yetişen bitkiler büyüme sırasında farklı sıcaklıklara gereksinim duymaktadır. Sıcaklık değerlerinin değişkenlik göstermesi, bitkinin verimini ve kalitesini etkilemektedir. Özellikle Akdeniz iklimine sahip bölgelerde yaz aylarında sıcaklığın yüksek değerlere ulaşması sera ürünlerinin veriminin ve kalitesinin düşmesine yol açmaktadır. Sıcaklığın kontrolünün sağlanmasında havalandırma, soğutma gibi yöntemler kullanılmaktadır. Kullanılan bu yöntemlerin yeterince etkili olmadığı ve yanlış kullanımlara yol açtığı bilinmektedir (Boyacı vd., 2017). Bu açıdan değerlendirildiğinde hava sıcaklığı tahmininin seralarda yetiştiricilik yapan kullanıcıların önceden gerekli önlemleri almasına yardımcı olacaktır.

Hava sıcaklığını tahmin etmek amacıyla çeşitli yöntemler kullanılır. Yapay sinir ağları (YSA) ve Anfis bu yöntemlerden bazılarıdır. Hayati ve Mohebi yaptıkları çalışmada, İran’ın batısındaki Kermanshah kenti sıcaklık tahmininde çok katmanlı algılayıcıya (Multi-Layered Perceptron) dayanan yapay sinir ağları üzerinde çalışmışlardır.

Eğitim ve test aşamasında 1996-2006 yıllarına ait meteorolojik verileri kullanmışlardır. Sonuç olarak ağın minimum hata verdiği ve modelin kısa süreli sıcaklık tahminleri için uygun bir yöntem olduğu belirlenmiştir. (Hayati ve Mohebi, 2007). Dombayci ve Gölcü yaptığı çalışmada Denizli günlük ortalama sıcaklığının tahmini için bir YSA modeli oluşturmuştur. Çalışmada Devlet Meteoroloji Müdürlüğü’nün 2003-2005 yılları arasındaki verileri eğitim verisi için, 2006 yılına ait verileri ise test verisi için kullanılmıştır. Oluşturulan modelde farklı algoritmalar ve nöron sayıları denenmiştir. Sonuç olarak ağın korelasyon (R^2) ve Root Mean Squared Error (RMSE) değerlerini tespit ederek karşılaştırmışlardır. YSA yaklaşımının sıcaklık tahmininde güvenilir bir yöntem olduğu vurgulanmıştır (Dombayci ve Gölcü, 2009). Bilgili ve Şahin yaptıkları çalışmada, Türkiye’nin herhangi bir noktasındaki ölçüm noktası verilerine göre uzun süreli aylık sıcaklık ve yağış miktarı tahmini için bir YSA modeli geliştirmişlerdir. Devlet Meteoroloji Müdürlüğü’nün 1975-2006 yılları arasındaki 59 istasyon verisini modelin eğitimi için, 17 istasyon verisini ise modelin testi için kullanmışlardır. Oluşturdukları modelin giriş parametreleri enlem, boylam, yükseklik ve zaman; çıkış ise uzun vadeli hava sıcaklığı ve yağış miktarıdır. YSA modeli sonuçlarını gerçek değerler ile karşılaştırmış ve modelde oluşan hataların kabul edilebilir düzeyde olduğunu ifade etmişlerdir (Bilgili ve Şahin, 2009). İbrikçi ve Soylu yaptıkları çalışmada, Adana hava sıcaklığı meteorolojik parametrelere göre tahmin etmişlerdir. Giriş parametreleri rüzgar, atmosferik basınç ve bağıl nemden oluşmakta, sıcaklık ise çıkış parametresini oluşturmaktadır. Çalışmada ortalama karesel hata (MSE) ve ortalama mutlak yüzde hata (MAPE) istatistiksel yöntemleri ile modelin verimliliği karşılaştırılmıştır (İbrikçi ve Soylu, 2014).

2016-2019 yılları arasında özellikle sonbahar ve kış aylarında Antalya’da ani hava sıcaklığı değişimleri yaşanmıştır. Bu değişimler fırtına, hortum gibi şiddetli meteorolojik olaylara neden olmuştur. Bu tür hava olaylarının sera işletmelerini olumsuz yönde etkileyeceği açıktır. Bu nedenle Antalya’da hava sıcaklığının seracılık faaliyetleri açısından bilimsel yöntemlerle tahmini önem arz etmektedir. Literatür incelendiğinde Antalya hava sıcaklığı tahmini için sadece Işık ve İnallı’nın çalışmasına rastlanmıştır. Işık ve İnallı 2000-2010 yılları arasındaki meteorolojik verileri kullanarak YSA metodu ile aylık ortalama güneş ışınımı, şiddeti, nispi nem ve sıcaklık değerlerini tahmin etmişlerdir. Kullandıkları geriye yayımlı çok katmanlı YSA modelinde güneşlenme süresi,

ortalama hava basıncı, açık gün sayısı, bulutluluk, buharlaşma ve aylık toprak üstü minimum sıcaklık girdi değerleri olarak alınmıştır.

Orta katmandaki nöron sayısı, giriş sayısı, öğrenme katsayısı gibi parametreler değiştirilerek modelin performansı incelenmiştir. (Işık ve İnallı, 2011) Bu çalışmada, Işık ve İnallı'nın çalışmasından farklı olarak Antalya iline ait 2000-2016 yılları arasında ölçülmüş aylık ortalama nisbi nem, aylık ortalama buhar basıncı, ilgili ay ve yıl verileri kullanılarak aylık ortalama hava sıcaklığı değerleri MATLAB Neural Network Toolbox 2014b kullanılarak YSA metodu ile tahmin edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

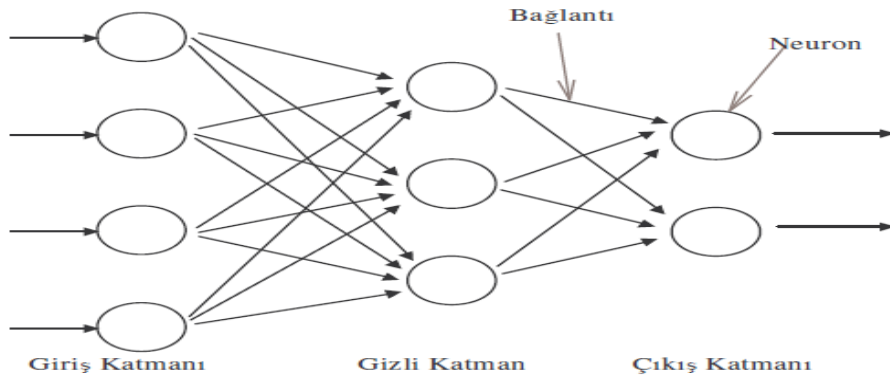
2.1. Yapay Sinir Ağları

YSA yapay zekâ yöntemlerinden biridir. En basit şekilde ifade edilecek olursa basit biyolojik sinir sistemlerin çalışma şekillerinin taklit edilerek oluşturulduğu matematiksel bir modeldir. YSA temel prensipleri arasında beynin öğrenerek yeni bilgiler elde etme, güçlü düşünme, problem çözme, tahmin etme vb. yeteneklerin kazandırılması gibi özellikler yer almaktadır. Doğrusal olsun ya da olmasın herhangi bir olayla

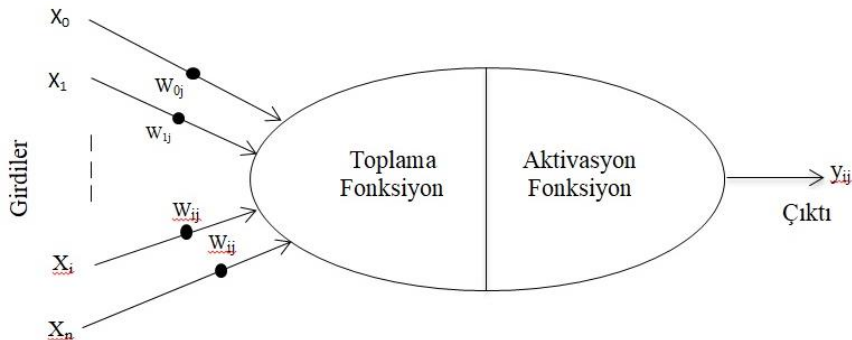
ilgili girdi ve çıktı arasında ilişkiyi, eldeki örneklerden öğrenerek önceki zamanlarda görülmemiş olayları, daha önceki örnekler vasıtasıyla ilişkilendirerek çözüm üretme gibi özellikleri nedeniyle YSA araştırmacılar tarafından ilgi görmektedir (Kaftan, 2010).

YSA eğitim ve test aşaması olmak üzere iki farklı şekilde çalışır. Öncelikle YSA'nın uygulanabilmesi için eğitilmesi gereklidir. YSA girdi, gizli ve çıktı olmak üzere üç ana tabakadan oluşmaktadır. Her bir tabaka nöronlardan oluşmaktadır. Nöronların çeşitli şekillerde birbirine bağlantıları ise ağı oluşturmaktadır. Nöronun işlevi giriş verilerinin her biri ağırlık değerleri ile çarparak elde edilen değerleri eşik (toplama fonksiyonu) değeri ile toplamak ve toplamı *sigmoid* veya *tanh* aktivasyon fonksiyonlarından geçirerek çıkışa verilmesini sağlamaktır. Genel olarak nöron çıkış sigmoid için (0-1), *tanh* için (-1,1) değerleri arasında olması beklenir (Şencan ve Çiçek Bezir, 2003). Şekil 1'de üç ana katmandan oluşan yapay sinir ağı bağlantıları verilmiştir (Ayvaz, 2012).

YSA Şekil 2'de verildiği gibi girdi (x_i), ağırlık (w_i), toplama ve aktivasyon fonksiyonu ile çıktı olmak üzere beş temel yapıdan oluşmaktadır (Aslay ve Özen, 2012).



Şekil 1. Yapay sinir ağı bağlantıları

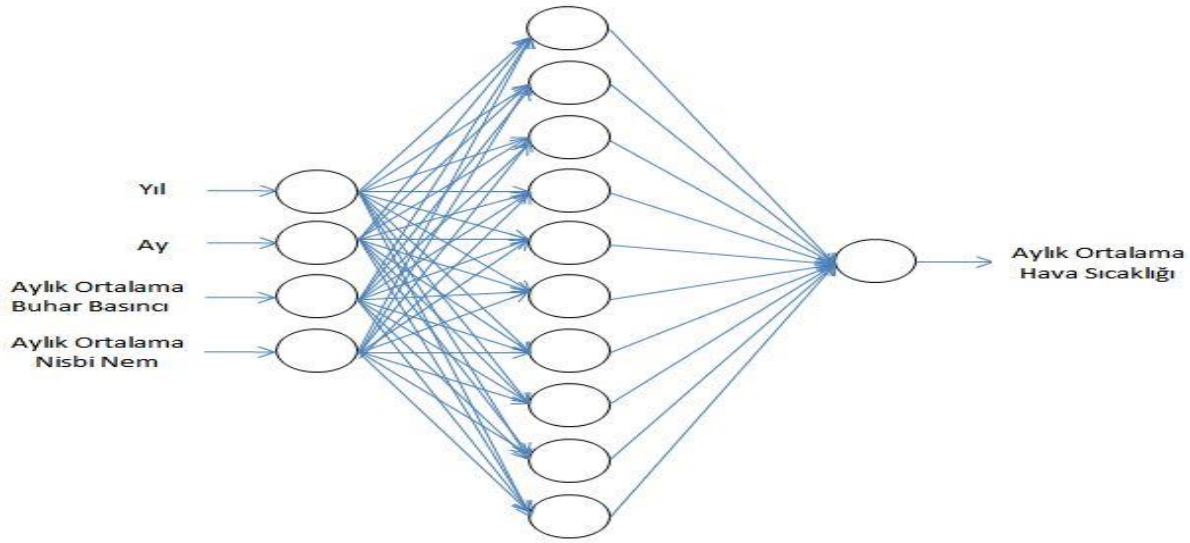


Şekil 2. Yapay sinir ağı hücresinin genel yapısı

Girdi tabakasından gelen bilgiler belli standartlar çerçevesinde işlenerek çıkış tabakasına iletilir. Ağın temel görevini gizli katman yapmakta ve gizli katman sayısı gerçekleştirilecek amaç doğrultusunda ağdan ağa değişkenlik göstermektedir. Çıkış tabakasında ise ara katmandan gelen bilgiler işlenir ve girdi katmanına sunulmuş olan girdilere göre üretilmesi gereken çıktı üretilir. Ağa sunulan her bir verinin çıkış sayısı kadar çıktı katmanında nöron bulunur. Çıkış katmanından üretilen değerler yapay sinir ağlarının probleme karşı oluşturduğu çıkış değerlerini oluşturmaktadır. Yapay sinir ağları yönteminin kullanıldığı bir problemin

modellenmesinde, problemin en iyi çözümü için kullanılacak gizli katman sayısı ile birlikte katmanlardaki işlem elemanı sayılarının belirlenmesi oldukça önemlidir (Şahan ve Okur, 2016).

Yapılan çalışmada en iyi sonucun elde edilebilmesi için yapay sinir ağı metodunda çeşitli algoritma ile nöron sayıları kullanılmıştır. Çözüm mimarisi, 1000 iterasyon sonunda Şekil 3'de gösterilen tek tabaka ve on nörona sahip ileri beslemeli YSA modelinde elde edilmiştir.



Şekil 3. Uygulamada kullanılan YSA mimarisi

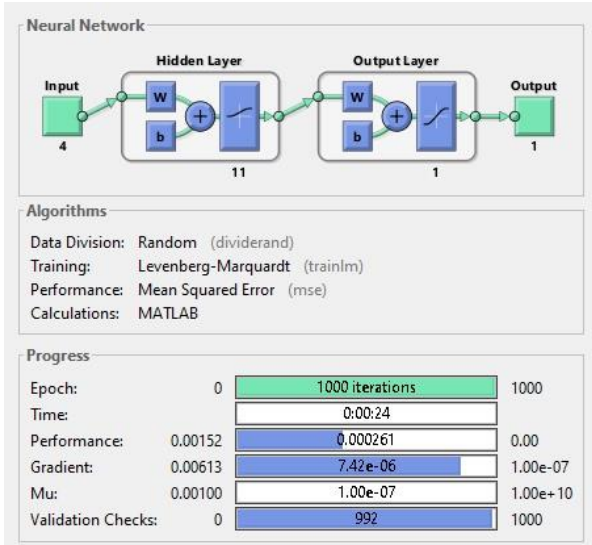
YSA'nın eğitimi için geriye yayılma algoritmasının *Levenberg Marquardt (LM)* ve *Logistic Sigmoid aktivasyon fonksiyonu* ve ağ tipi olarak ise kullanımının kolay olması, yakınsama hızıyla doğrusal ve doğrusal olmayan modellerdeki tahmininin iyi olması nedeniyle ileri doğru beslemeli geri yayınlı (*Feed-Forward BackProp*) seçilmiştir. Ağ performans fonksiyonunun değerlendirilmesinde ise ortalama karesel hata (*MSE*) kullanılmıştır. YSA modelinin tasarımı ile eğitiminde Şekil 4'de verilen Matlab'ın ara yüzü nntool kullanılmıştır. Verilerin eğitiminde, gizli katmandaki 3 ile 12 arasında değişen nöron sayısı kullanılmıştır. YSA modelinde girdi, çıktı nöron sayıları belirlenmiş ve daha sonra bağımlı ve bağımsız değişkenlerin sistemde kullanılması için normalize ederek değerler 0-1 aralığına getirilmiştir.

Türkiye Meteoroloji Genel Müdürlüğünden temin edilen verilerin %70 eğitim, %15 doğrulama ve %15'i ise test için kullanılmıştır. Verilerin

programa aktarılmasından sonrasındaki önemli aşamalarından biri de ağın eğitilmesidir. Bu aşamada veriler ağa sunularak ağ öğretilmiştir. YSA modelinin eğitiminde öğrenme katsayısı olarak 0.01, moment katsayısı ise 0.4 alınmıştır. İleri beslemeli YSA modelinin eğitimi aşamasında Antalya iline ait 2000-2014 yılları arasındaki aylık ortalama nisbi nem, aylık ortalama buhar basıncı, ilgili ay ve yıl, giriş parametresi olarak kullanılmıştır. YSA modelinin eğitim sürecindeki çıkış parametresi olarak 2000-2014 yılları için ortalama hava sıcaklığı alınmıştır. Buna göre 2015-2016 için ortalama nisbi nem, ortalama buhar basıncı, ilgili ay ve yıl verileri ışığında 2015-2016 yıllarına ait ortalama hava sıcaklığı tahmin edilmiştir.

YSA modellerinin iyi çalışıp çalışmadığı, gerçek değerler ile modelin oluşturduğu çıktı değerleri arasındaki sapma miktarına bağlıdır. Sapma miktarlarının belirlenmesinde genel olarak RMSE istatistiksel hata miktarı (root-mean-squared), R^2

(mutlak değişim yüzdesi), cov (değişim katsayısı) değerleri kullanılır (Köksal, 2011). İstatistiksel hata miktarı aşağıda belirtilen eşitlik 1,2 ve 3'ten hesaplanır (Şencan ve Kalogirou, 2005).



Şekil 4. Matlab nntool arayüzü ve eğitim verileri

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^n (y_{p,m} - t_{m,m})^2}{n}} \quad (1)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{m=1}^n (t_{m,m} - y_{p,m})^2}{\sum_{m=1}^n (t_{m,m} - \bar{t}_{m,m})^2} \quad (2)$$

$$cov = \frac{RMS}{|\bar{t}_{m,m}|} 100 \quad (3)$$

Eşitliklerde belirtilen $y_{p,m}$ tahmini değeri, $t_{m,m}$ ölçülen değeri, $\bar{t}_{m,m}$ gerçek değeri n ise veri sayısını ifade etmektedir.

Bir yapay sinir ağı modelinin performans değeri, RMS ve cov değerinin düşük, R^2 değerinin ise 1'e ortalama karesel hatanın da 0'a yakın olmasına bağlıdır (Köksal, 2011)

3. Araştırma ve Bulgular

Antalya ili aylık ortalama sıcaklık değerleri yapay sinir ağı modeli ile tahmin edilmiştir. En iyi sonucun elde edilebilmesi için gizli tabakada farklı nöron sayıları denenmiş ve elde edilen RMS, Cov ve R^2 değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Antalya iline ait aylık ortalama hava sıcaklığı değerleri için en iyi R^2 sonucu Levenberg Marquardt (TRAINLM-11) algoritmasından elde edilmiştir. Levenberg-Marquardt optimizasyon algoritması çok katmanlı yapay sinir ağlarının eğitiminde uygulanan Newton yönteminin basitleştirilmiş bir şeklidir. Algoritma, parametrelerin yenileme aşamalarını giriş değerleri için oluşturulan hata ve Jacobiyen matrisini kullanarak gerçekleştirir. Geri beslemeli Levenberg-Marquardt algoritmasında (TRAINLM), lineer olmayan gerçek değerli fonksiyonların karelerinin toplamı olarak çok değişkenli bir fonksiyonun minimumu bulunur. Algoritmanın her bir iterasyonunda performans fonksiyonu her zaman azaltılır.

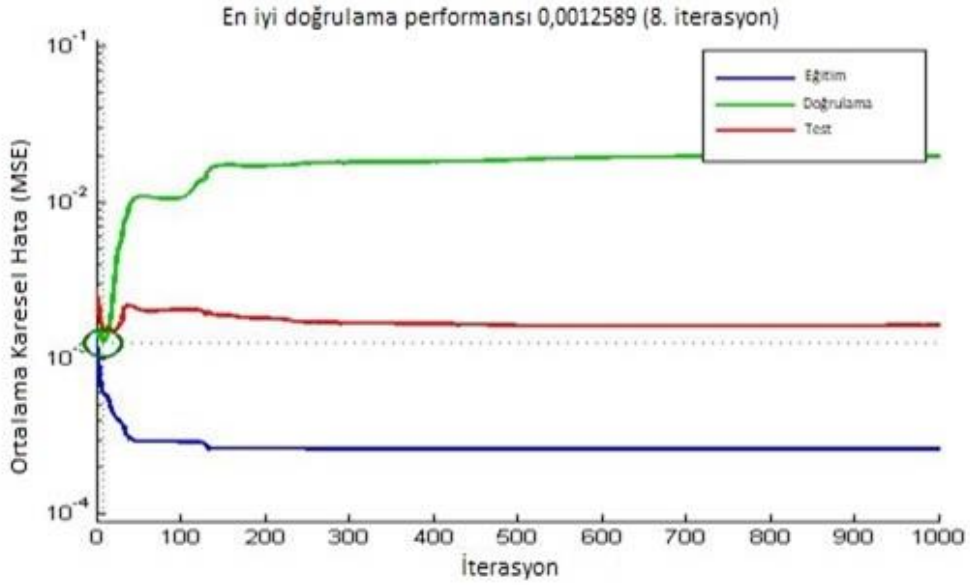
Tablo 1. Yapay sinir ağı ile tahmin edilen aylık ortalama hava sıcaklıklarının istatistiksel analizi

Algoritma-Neron	RMSE	Cov	R^2
LM-3	0.071298	0.143161	0.945875
LM-4	0.039527	0.079367	0.983313
LM-5	0.054317	0.109064	0.969093
LM-6	0.034420	0.069113	0.987392
LM-7	0.032372	0.065001	0.988860
LM-8	0.035902	0.072089	0.986244
LM-9	0.031286	0.062820	0.989504
LM-10	0.036587	0.073464	0.985837
LM-11	0.029111	0.058454	0.990972
LM-12	0.031073	0.062391	0.989713

Bu özellik TRAINLM'i orta büyüklükteki ağlar için en hızlı eğitim algoritması yapar. Ancak gradyan ve yaklaşık Hessian matrisinin hesaplanmasından kaynaklanan bellek ve hesaplama ek yükünün dezavantajına sahiptir.

Gerçekleştirilen eğitimde durma kriteri olarak 1000 iterasyon, 0 hata $1.00e-07$ gradient değeri ve 1000 doğrulama hata sayısı kullanılmıştır.

Eğitim 24 saniyede 1000 iterasyona ulaşarak durmuştur. Her bir iterasyonda ki eğitim, doğrulama ve test verilerine ait eğitim sırasındaki performanslarının değişimi Şekil 5'de verilmiştir. Modelin iterasyona bağlı performans grafiğine bakıldığında en düşük hata değeri 8. iterasyonda gerçekleşmiştir. Bu noktada MSE değeri ise 0.0012589 olarak bulunmuştur.

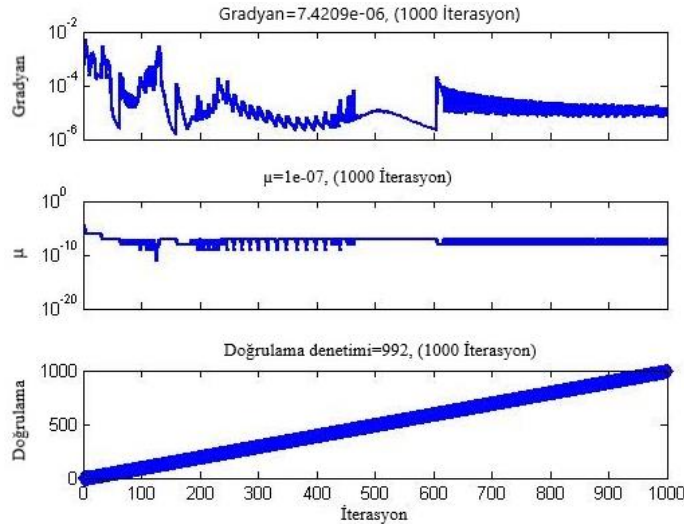


Şekil 5. Eğitim, doğrulama ve test verilerinin performans değişimi

Ağın durumunun gösterildiği bir diğer gradyan değeri, doğrulama hatası ve öğrenme oranı değişimleri gösterildiği grafik Şekil 6'da verilmiştir. Validation check değerinin 1000 iterasyonda 992 olduğu görülmektedir. Gerçek veriler ile tahmin verileri arasındaki farkın 8. iterasyondan sonra artmaya başlamasıyla döngü 1000 iterasyonda durdurulmuştur.

TRAINLM algoritmasında Newton yönteminin özelliği olan gradyan azalış özelliği kullanılır. Gradyan, fonksiyonların kısmi türevlerinin vektörüdür. Değişken sayısına bağlı olmaksızın gradyanın yönü, değişkenlerin hangi yönde değişmeleri halinde fonksiyonun artacağını gösterir. Gradyan yönünde ilerlenirse maksimuma, tersi yönde ilerlenirse minimuma yaklaşılr. Gradyan genel olarak hata oranında ne

kadar değişkenlik olduğunu göstermektedir. μ , sinir ağını eğitmek için kullanılan algoritma için kontrol parametresidir. Mu seçimi doğrudan hata yakınsamasını etkiler ve girdilerin korelasyon matrisinin maksimum özdeğerine bağlıdır. Eğitim sürecinde performansın gradyanının büyüklüğü ve doğrulama kontrolünün sayısı eğitimi sonlandırmak için kullanılır. Eğitim sürecinde minimuma ulaşıldığında gradyan çok küçük değer alır, gradyanın değeri önceden belirlenen bir değerden daha düşük değere ulaştığında eğitim durur. Doğrulama kontrollerinin sayısı doğrulama performansının düşmediği iterasyon sayısını gösterir. Doğrulama denetimi ile tamamlanan iterasyonun öncekine göre minimize olup olmadığı belirlenir ve belirlenen değere ulaştığında eğitim durur.

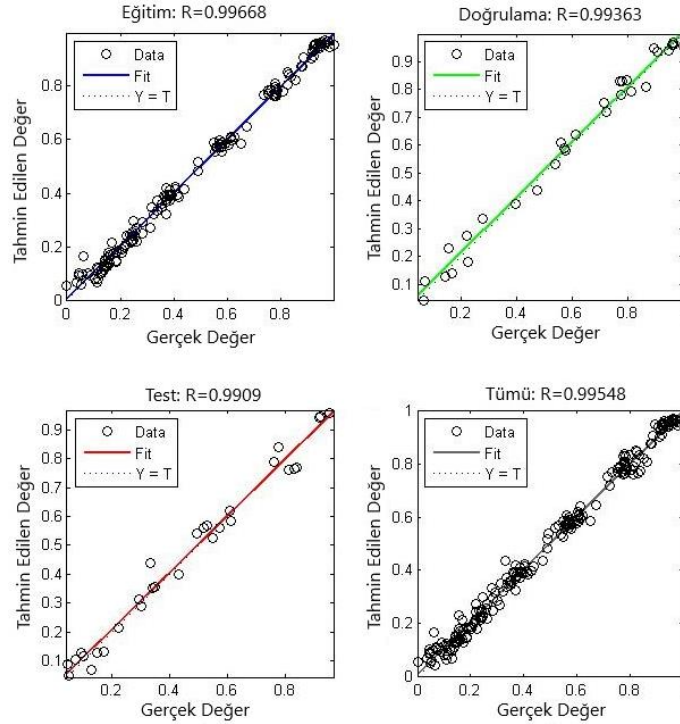


Şekil 6. Gradyan değeri, kontrol parametresi ve öğrenme oranı değişimleri

Yapılan modelin performansının gösterildiği regresyon (R) grafikleri Şekil 7’de verilmiştir. Şekil 7’de MSE göre eğitilen (Training) veriler $R = 0.99668$, test (Test) edilen $R=0.9909$ oldukça yüksek oranda eğitilip test edildiği görülmüştür. Yine grafiğe göre verilerin lineer çizgiler etrafında birikmesi bunun bir diğer göstergesidir. Eğitilen ve test edilen değerlerin doğrulama (Validation) $R=0.99363$ ile uyumlu olduğu göstermektedir. Tüm (All) $R=0.99548$ ile YSA ağ modelinin

yüzey pürüzlülük değerlerinin tahmininde oldukça yüksek güven aralığında kullanılabileceğini görülmektedir.

Sonuçlardan görüldüğü üzere tüm değerler 0.990’den büyüktür. Buradan özetle ağın öğrenme işlemi başarılı ile gerçekleşmiştir. Tüm veriler için değerlerin 1’e yakın olması YSA model çıkışı ile gerçek veriler arasında bir uyum olduğunu göstermektedir.



Şekil 7. Eğitim, doğrulama ve test kümelerine ait regresyon grafikleri

Antalya ilinin 2015-2016 yıllarına ait gerçek aylık ortalama hava sıcaklığı değerleri Meteoroloji Genel Müdürlüğünden alınmış ve YSA yöntemi ile tahmin edilen aylık ortalama hava sıcaklığı değerlerinin karşılaştırılması Tablo 2’de verilmiştir.

Şekil 8’de 2015-2016 yıllarına ait YSA’dan elde edilen aylık ortalama hava sıcaklığı tahminleri ile gerçek meteorolojik değerlerin karşılaştırılması verilmiştir. Grafiğe göre 2015 yılı 10. ve 11. aylar ile 2016 yılı 1, 11 ve 12. aylarda az da olsa sapmalar bulunmaktadır. Sonuç olarak test edilen gerçek değerlerin tahmin edilen değerler ile birbirine yakın olduğu görülmektedir.

Genel olarak belirtilirse, yapay sinir ağları yöntemi ile yapılan tahminde Logistic Sigmoid fonksiyonu kullanılmış ve en iyi sonuç LM11 algoritmasında elde edilmiştir. Ağın eğitimi 8.

iterasyonda tamamlanmış ve bu nokta için MSE değeri 0.0012589 olarak bulunmuştur. Kolerasyon (R) katsayıları sırasıyla eğitim, doğrulama, test ve tüm veriler için 0.996, 0.993, 0.990 ve 0.995 olarak bulunmuştur.

4. Sonuçlar

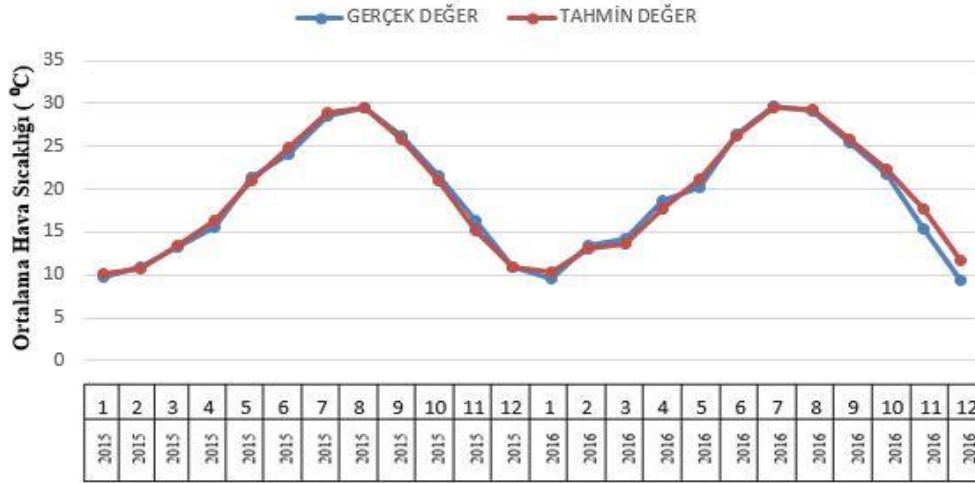
Bu çalışmada Türkiye Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü’nden elde edilen Antalya ili 2000-2016 yılların ait aylık ortalama nisbi nem, aylık ortalama buhar basıncı, ilgili yıl ve ay verileri kullanılarak, YSA yöntemi ile aylık ortalama hava sıcaklığı tahmin edilmiştir. Yapay sinir ağları yöntemi ile tahmin edilen değerler gerçek meteorolojik değerler ile karşılaştırılmıştır. Yüksek hassasiyet ile sonuçların doğruluğu test edilmiş ve yapay sinir ağları yönteminin ortalama hava sıcaklığı tahmininde oldukça başarılı olduğu görülmüştür. Eğitim, test, doğrulama sırasında

gerçekleşen büyük regresyon değerleri ile küçük MSE değeri bunu desteklemektedir. Tüm değerlerin 1'e yakın olması YSA model çıkışı ile gerçek veriler arasında bir uyum olduğunu göstermektedir. Elde edilen istatistiksel analiz sonuçları, giriş bölümünde de verilen literatür çalışmalarının hepsiyle uyum içerisindedir. Özellikle Akdeniz iklimine sahip olan yaz

aylarında sıcaklığın yüksek değerlere ulaşması, buhar basıncı açığı gibi sebepler seralarda üretimi yapılan ürünlerin veriminin ve kalitesinin düşmesine yol açmaktadır. Bu açıdan değerlendirildiğinde yapılacak olan hava sıcaklığı tahmininin seralarda yetiştiricilik yapan firmaların önceden gerekli önlemleri almasında yardımcı olacaktır.

Tablo 2. Gerçek ve tahmin edilen aylık ortalama hava sıcaklık değerlerinin karşılaştırılması

Yıl	Ay	Gerçek Ortalama Hava Sıcaklığı (°C)	YSA Yöntemi ile Tahmin Edilen Ortalama Hava Sıcaklığı (°C)	Yıl	Ay	Gerçek Ortalama Hava Sıcaklığı (°C)	YSA Yöntemi ile Tahmin Edilen Ortalama Hava Sıcaklığı (°C)
2015	1	9.7	10.23009	2016	1	9.50	10.37986
2015	2	11.0	10.76558	2016	2	13.5	13.01202
2015	3	13.2	13.45850	2016	3	14.3	13.53719
2015	4	15.5	16.33532	2016	4	18.6	17.75314
2015	5	21.3	21.08182	2016	5	20.3	21.17976
2015	6	24.1	24.91968	2016	6	26.5	26.13384
2015	7	28.6	28.95301	2016	7	29.7	29.42177
2015	8	29.5	29.52410	2016	8	29.1	29.27760
2015	9	26.3	25.81485	2016	9	25.5	25.91478
2015	10	21.5	20.97218	2016	10	21.8	22.34395
2015	11	16.3	15.21898	2016	11	15.4	17.78327
2015	12	11.0	10.96698	2016	12	9.30	11.64295



Şekil 8. YSA ile tahmine edilen aylık ortalama sıcaklık verileri ile gerçek meteorolojik değerlerin karşılaştırılmalı grafiksel gösterimi

Kaynaklar

Aslay, F. ve Özen, Ü., 2013. Meteorolojik Parametreler Kullanılarak Yapay Sinir Ağları ile Toprak Sıcaklığını Tahmini. Politeknik Dergisi,16(4), 139-145.

Ayvaz, E., 2012. Yapay Sinir Ağları ve Paralel Akışlı Isı Eşanjörlerinde Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

- Bilgili, M. ve Sahin, B., 2009. Prediction of long-term monthly temperature and rainfall in Turkey. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 32(1), 60-71.
- Boyacı, S., Akyüz, A., Üstün, S., Baytorun, A. F. ve Güğercin, Ö., 2017. Seralarda Yüksek Sıcaklıkların Azaltılmasında Kullanılan Yöntemler. *Turkish Journal of Agricultural Research*, 4(1), 89-95.
- Dombayci, Ö. A. ve Gölcü, M., 2009. Daily means ambient temperature prediction using artificial neural network method: A case study of Turkey. *Renewable Energy*, 34(4), 1158-1161.
- Hayati, M. ve Mohebi, Z., 2007. Application of Artificial Neural Networks for Temperature Forecasting. *World Academy of Science, Engineering and Technology. International Journal of Electrical and Computer Engineering*, 1(4), 654-658.
- Işık, E. ve İnallı, M., 2011. İklim Sistemlerinin Projelendirilmesini Etkileyen Meteorolojik Verilerin Akıllı Sistemlerle Tahmini ve Örnek Uygulama. 18-20 Kasım 2011, Antalya.
- İbrikçi, T. ve Soylu, A., 2014. An Application of Neural Networks For Weather Temperature Forecasting. EE-588 Advanced Topics In Neural Network, Cukurova University Department of Electrical&Electronics Engineering, The Project Report, Adana, 20p.
- Kaftan, İ., 2010. Batı Türkiye Gravite ve Deprem Katalog Verilerinin Yapay Sinir Ağları ile Değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Köksal, E., 2011. Makina Elemanları Konstrüksiyonunda Çentik Faktörünün Yapay Sinir Ağları ile Hesaplanması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Peşkirioğlu, M., Özaydın, K. A., Özpınar, H., Nadaroğlu, Y., Dokuyucu, Ö., Aytaç Cankurtaran, G., Ünal, S. ve Şimşek, O., 2016. Bitkilerin Sıcağa ve Soğuğa Dayanıklılık Bölgelerinin Türkiye Ölçeğinde Coğrafi Bilgi Sistemleri ile Haritalanması. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 25(1), 11-25.
- Sri Sankari G. ve Valarmathi, Dr.A., 2017. Weather Forecasting with Back Propagation of Neural Network using MATLAB. *International Journal of Scientific Research in Computer Science, Engineering and Information Technology*, 2(2), 2456-3307.
- Şahan, M. ve Okur, Y., 2016. Akdeniz Bölgesine Ait Meteorolojik Veriler Kullanılarak Yapay Sinir Ağları Yardımıyla Güneş Enerjisinin Tahmini. *SDU Journal of Science (E-Journal)*, 11(1), 61-71.
- Şencan, A. ve Çiçek Bezir, N., 2003. Ölçülebilen Meteorolojik Verilerle Güneş Radyasyonunun Yapay Sinir Ağları Metoduyla Tayini. TMMOB Makine Mühendisleri Odası Güneş Enerjisi Sistemleri Sempozyumu ve Sergisi, 20-21 Haziran 2003, Mersin, s. 235-239.
- Şencan, A. ve Kalogirou, S., A., 2005. A new approach using artificial neural networks for determination of the thermodynamic properties of fluid couples. *Energy Conversion and Management*, 46(15-16), 2405-2418.

Fosfojips Katkısının Duvar Karosu Opak Sır Fiziksel Özelliklerine Etkisi

The Effect of Phosphogypsum Addition on Physical Properties of Wall Tile Opaque Glaze

Lina İSRAEL İSRAİL^{*a}, Kemal KÖSEOĞLU^b

Ege Üniversitesi, Ege Meslek Yüksekokulu, Seramik Cam ve Çinicilik Programı, 35100, İzmir

• Geliş tarihi / Received: 14.05.2019 • Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 24.10.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 28.10.2019

Öz

Bu çalışmada, duvar karosu opak sır (DKOS) reçetesine farklı oranlarda katılan fosfojips (FJ) in pişirme öncesi seramik çamurdaki etkileri viskozite, tiksotropi ve yoğunluk testleri incelenmiştir. Daldırma yöntemiyle hazırlanmış sırlı karolar 950, 1050, 1150°C de ayrı ayrı pişirilmiştir. Çarpmaya, ısıl şoka, kimyasallara dayanım ve renk testlerine tabi tutularak fiziksel özellikleri araştırılmıştır. DKOS1 örneği ile opak sıran akıcılığı artmış ve 1150°C pişirim sonrası tüm mekanik testler olumlu sonuçlanmıştır. FJ in sır reçetesine katılmasının geri dönüştürülmesi açısından uygun bir yöntem olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Fosfojips, Mekanik Testler, Opak Sır, Sinterleşme

Abstract

The effects of addition of phosphogypsum to wall tile opaque glaze recipe are investigated by viscosity, thixtropy and density tests before sintering. Tiles which are prepared by dipping method are sintered seperately at 950°, 1050° and 1150°C and are subjected to impact resistence, thermal shock, resistance to chemicals and color tests for searching physical properties of the tiles. The flow behaviour of opaque glaze increased with DKOS1 sample and all mechanical tests gave positive results after firing at 1150°C. The addition of phosphogypsum is considered as an appropriate method for recycling phosphogypsum.

Keywords: Phosphogypsum, Mechanical Tets, Opaque Glaze, Sintering

^{*a} Lina İSRAEL İSRAİL; lina.israil.01@mail.ege.edu.tr, Tel: (0232) 311 29 39, orcid.org/0000-0002-0560-1839

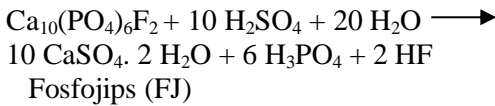
^b orcid.org/0000-0003-1116-9103

1. Giriş

Sırlama, seramik bünyeleri ince, sert cam tabaka ile kaplamadır. Bu cam tabaka vitroz faz, heterojen fazlar veya %80-90 oranında cam matriksten oluşmuş cam-seramik fazları içerir (da Silva vd, 2012). Yüzeyin gözenekliliğini azaltarak bünyeye mekanik mukavemet, elektriksel yalıtıcılık, kimyasal maddelere karşı direnç ve estetik özellikler kazandırır. Çeşitli atıkların reçete içine katılması ve sır üretiminde kullanılması malzemelerin geri dönüşümü için iyi bir seçenektir.

Farklı sanayi dallarının yan ürün ve atık olarak nitelendirdiği çeşitli ürünlerin kullanımı, ekonomiye kazandırılması; doğal ve ithal edilen hammadde tüketiminin, büyük yığınlar halinde depolanan ürün miktarının ve dolayısı ile çevre kirliliği problemlerinin azalmasına yardımcı olur (Sirazhiddinov vd.,1994).

Dünya nüfusunun II. Dünya Savaşından bu yana hızlı artışı sonucu, gübre kullanımı açlık ve kıtlığa karşı mücadelede kısmi bir sonuç olmuştur. Gübre hammaddelerinden biri olan fosfatın fosfat kayalarından elde edilmesi ve fosforik asit üretimi için kullanılması oldukça önemlidir (URL 1, 2007). Fosfat kayaçları ile sülfürik asidin tepkimesi sonucu fosforik asit ve fosfat gübreleri yanında, alçıtaşı ile aynı kimyasal yapıya sahip FJ yan ürün olarak oluşur (Reaksiyon 1) (Gennari R.F. vd., 2011)



ve P₂O₅, florür iyonları ve organik maddeler gibi safsızlıklar içerir (Smadi vd., 1999; Jonker ve Potgieter, 2005). Yaş yöntem olarak adlandırılan bu üretim şeklinde (Reaksiyon 1) fosforik asit ve FJ süzülerek birbirinden ayrılır (Demirel ve Çağlar, 2015). Devlet Planlama Teşkilatının 2001 yılı Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporuna göre Türkiye’de her yıl yaklaşık 3 milyon ton atık FJ açığa çıkmakta (URL 2, 2007) ve fabrikalarda açıkta depolanmaktadır (Demirel ve Çağlar, 2015). Bu rakam dünya genelinde 280 milyon tondur (Zhou vd., 2016). Üretimi ile hava ve deniz kirliliğine neden olan, depolanması ile kara kirliliğine de sebebiyet veren FJ için uygun depolama alanlarının oluşturulması üretim maliyetini de artırır (Demirel ve Çağlar, 2015). Uygun yöntemlerle bu kirliliğin azaltılması çalışmaları yapılmalı ve geri kazanım yolları araştırılmalıdır.

FJ inşaat ve yapı malzemeleri sektöründe alçı panel yapımında (Garg vd, 2011; Zhou vd., 2016), pişirilmemiş tuğla (Değirmenci 2008; Zhou vd., 2012, 2016), sıva (Singh, 2002) yapımında kullanılması ve özellikle Portland çimentosu için donmayı geciktirici olarak doğal alçıtaşı yerine kullanılması önerilmiştir. (Akın ve Sert, 2004; El-Didamony vd, 2013; Zhou vd., 2016). Tarımda toprağın pH ve kalsiyum miktarını ayarlayıcı olarak (Değirmenci vd, 2007; Zhou vd., 2016), kimya sektöründe çimento üretimi için kullanımı araştırılmıştır (Garg vd, 2011; Zhou vd., 2016). Seramik sektöründe bağlayıcı olarak fosfat çimentosunda ve doymamış polimer reçinesi şeklinde kullanımı önerilmiştir (Formosa vd, 2012; Li vd.,2013; Wang vd, 2013; Zhou vd., 2016).

Bu çalışmanın amacı kimyasal atık olan FJ in, duvar karosu opak sıra (DKOS) katılması ile hazırlanan duvar karolarının fiziksel ve mekanik dayanıklılığını farklı pişirme sıcaklıklarında standartlara uygun olarak araştırmaktır. Özellikle FJ in sır üretiminde hiç kullanılmamış olması önemlidir.

2. Malzeme ve Yöntem

2.1 Sırlı Duvar Karolarının Hazırlanması

DKOS, Ege Seramik Fabrikasından (Polat Holding A.Ş, İzmir), FJ ise Toros Tarım Sanayi ve Ticaret Anonim şirketinden temin edilmiştir. Tablo 1 ve Tablo 2’de sırasıyla DKOS kimyasal bileşimi ve Seger formülü, Tablo 3’de ise FJ kimyasal bileşimi verilmiştir.

Öğütülmüş ve etüvde kurutulmuş DKOS, numune kabına yerleştirildikten 10°C/dk ısıtma hızı ile 400-1200°C sıcaklık aralığında çalışan ısı mikroskobunda (Misura 3.32) ısıl davranışı incelenmiştir (Şekil 1). Sır 876°C de sinterleşmiş, 1200°C den sonra akış gerçekleşmiştir.

Ağırlıkça 1, 2.5, 5, 7.5 10, 15 yüzde bileşimlerinde DKOS na ayrı ayrı katılan FJ örnekleri (Tablo 4) manyetik karıştırıcıda (Chiltern) 1 saat karıştırılarak homojen süspansiyonlar elde edilmiştir. 5 cm x 5 cm x 0.5 cm ebatlarında kesilmiş duvar karoları 105°C de etüvde (Heraus) 2 saat kurutulup oda sıcaklığına soğutulmuştur. Süspansiyonlar karolara daldırma yöntemi ile uygulanmıştır. Etüvde 2 saat bekletilen numuneler 25°C/ dk ısıtma hızı ile üç farklı pişirme sıcaklığında (950, 1050, 1150 °C) 2 saat pişirilmiştir (Protherm).

Tablo 1. DKOS kimyasal bileşimi

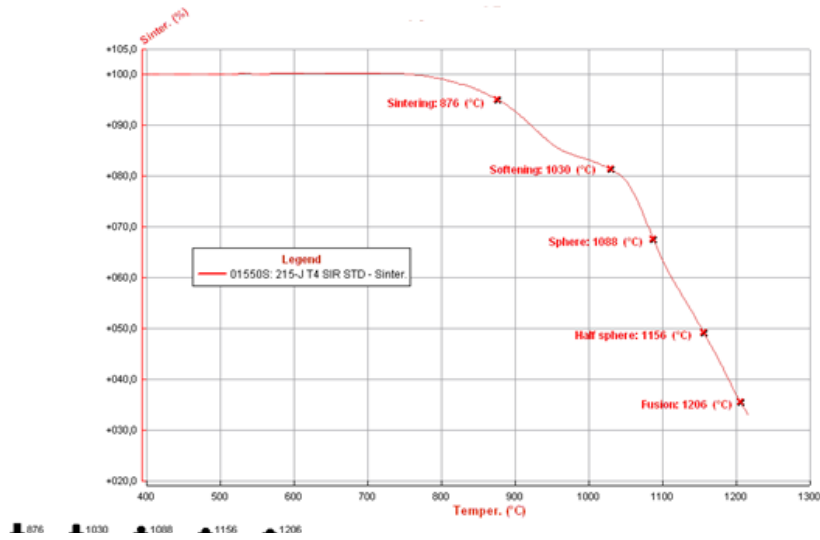
Oksit adı	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	BaO
%	58.21	11.26	11.35	1.11	5.76	2.84	8.42	1.05

Tablo 2. DKOS Seger formülü

0.2 Na ₂ O								
0.07 K ₂ O								
0.22 ZnO								
0.02 BaO								
0.42 CaO								
0.07 MgO								
		0.24 Al ₂ O ₃						2.11 SiO ₂

Tablo 3. FJ kimyasal bileşimi

Hammadde adı	KK	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅
FJ (Eritme-%)	19.98	1.54	1.23	0.04	44.13	31.95	1.1
FJ (Katı pres-%)	-	1.22	0.43	0.02	34.25	63.08	1

**Şekil 1.** DKOS erime davranışı**Tablo 4.** FJ katkılı DKOS örneklerinin deneysel gösterimi

FJ bileşimi (%)	Gösterim şekli
0	DKOS
1	DKOS 1
2.5	DKOS 2.5
5	DKOS 5
7.5	DKOS7.5
10	DKOS10
15	DKOS15

Pişme öncesi Tablo 4’de verilen süspansiyon örneklerinin viskozite, tiksotropi ve yoğunluk testleri, yapılmıştır. Bu süspansiyonların karolara uygulanıp pişirilmelerinden sonra ise çarpmaya direnç testi, ısı şokuna dayanım testi, kimyasallara karşı dayanıklılık testi ve renk testleri ilgili standartlara uygun şekilde yapılmıştır.

2.2 Viskozite ve Tiksotropi Testleri

Şekil 2’de viskozite ve tiksotropi denemelerinde kullanılan, alt delik çapı 4 mm olan ford cup gösterilmektedir. DIN 53211 standardına gereği ortalama akış süreleri (t_1) ford cup ile belirlenen süspansiyonların kinematik viskoziteleri dönüşüm tabloları (URL 3) kullanılarak hesaplanmıştır.

**Şekil 2.** Viskozite ve tiksotropi denemelerinde kullanılan ford cup

Zamana bağlı olarak akıcılık değişimi olarak tanımlanan tiksotropi denemelerinde her örneğin akış süresine, fordcup içinde 10 dakika bekletildikten sonra bakılır (t_2).

$$\% \text{ Tiksotropi} = \frac{t_2 - t_1}{t_2} \times 100 \quad (1)$$

formülü ile hesaplanır.

2.3 Yığın Yoğunluğu Testi

Yoğunluk tayini TS EN ISO 10545-3 standardına göre yapılmıştır. 20°C de saf su ile net hacmi tayin edilen 25 mL lik piknometrelerin içersine dökülen süspansiyonların tartımı alınır ve süspansiyon kütlesi hesaplanır. Bu değer piknometre hacmine bölünerek yığın yoğunluğu değeri bulunur.

2.4 Çarpmaya Direnç Testi

TSE EN ISO 10545-5 standardı gereği 5 cm x 5 cm x 0.5 cm ebatlarındaki karoların üzerine 50 cm yükseklikten bırakılan çelik topun (50 ± 2 g) zemin üzerinde çatlak oluşumuna sebebiyet verip vermediği kontrol edilir.

2.5 Isıl Şok Dayanım Testi

Karolar etüvde (Heraus) 120°C de 20 dakika bekletilir. Sürenin sonunda sıcaklığı 20°C olan su dolu kaba yerleştirilir. 10 dakika bekletilir. Kaptan alınan karolar kuru temiz bir bez yardımı ile silindikten sonra zemin üzerinde çatlak oluşumu kontrol edilir. Aynı işlem 150°, 160°C, 180° ve 200°C için tekrarlanır (TS EN ISO 10545-9). 200°C de çatlamayan karoların sürekli kullanılabilceği Tablo 5'den görülmektedir.

2.6 Kimyasallara Dayanıklılık Testi

Pişmiş karoların asit ve alkalilere dayanıklılık testi TS EN ISO 10545-13 standardına uygun yapılmıştır. Yüzeyleri alkol ile temizlenen karolar içinde 250 mL hacimce %18 HCl çözeltisi içeren ve hacimce %10 KOH içeren kaplara ayrı ayrı yerleştirilir. Kaplar oda sıcaklığında dört gün bekletilir. Sürenin bitiminde çıkarılan karoların yüzeyleri su ile yıkanır ve alkolle ile temizlenir. Karoların yüzeyinde matlaşma olup olmadığı kontrol edilir.

Tablo 5. Sırlı numunelerde sıcaklık ve çatlağa karşı dayanma süresi arasındaki ilişki (Parmelee, 1987 Yalçın ve Sevinç, 2000).

Sıcaklık (°C)	120	150	160	180	200
Kullanım süresi	8 gün	3-4 ay	15 ay	2-3 yıl	Sürekli

2.7 Renk Test

Opaklık derecesi Euromeccanica X-rite trikromatik renk ölçüm cihazı kullanarak TS EN ISO 10545-16 standardı ile uyumlu olarak gerçekleştirilmiştir. Opaklık derecesi L değeriyle, yeşil-kırmızı renk aralığı a değeriyle, mavi-sarı renk aralığı b değeriyle verilmektedir. Standart ve numuneler arasındaki renk farkı, ΔE , uluslararası renk ölçüm sistemine göre (CIELAB sistemi) hesaplanmıştır.

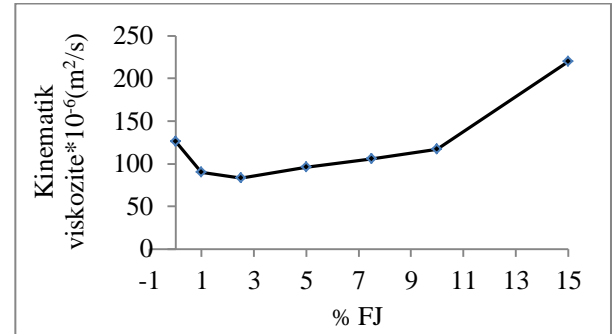
$$\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2} \quad (2)$$

1 ve 2 indisleri sırasıyla numune ve standardı temsil etmektedir (URL 5).

3 Bulgular

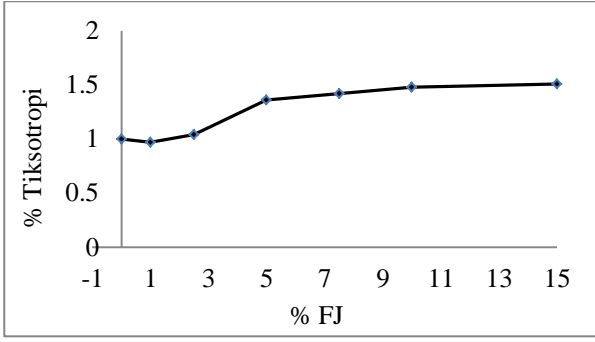
3.1 Viskozite ve Tiksotropi Testleri

Şekil 3 FJ katkılı DKOS örneklerinin kinematik viskozitelerini göstermektedir.



Şekil 3. FJ katkısı ile DKOS'ın kinematik viskozite değişimi

Standart DKOS'ın akış süresi 15 s dir. Bu süre DKOS1 örneği ile 12 saniyeye düşmüş, akıcılık artmıştır. Bu noktadan sonra FJ katkı oranının artmasıyla akış süresi de yavaş yavaş artmış ve DKOS15 numunesinin akış süresi 20 saniyenin üzerine çıkmıştır. Yer yer oluşan floklaşmalar durumu olumsuz kılmış, akışı zorlaştırmıştır. Tiksotropi değerlerinin artan FJ derişimleri ile değişimi Şekil 4'de verilmiştir. Standart DKOS'ın tiksotropi yüzdesi 1 dir. Bu değer, DKOS1 örneğinde %0.97 değerine düşmüş ardından kademeli olarak artmış ve DKOS15 sırlı örneğinde % 1.7 değerine çıkmıştır. Akışın bu noktada zorlaştığı yüksek tiksotropi değerinden de anlaşılmaktadır. Sadece ağırlıkça yüzde 1 FJ katkısı çamuru daha akışkan hale getirmiştir.

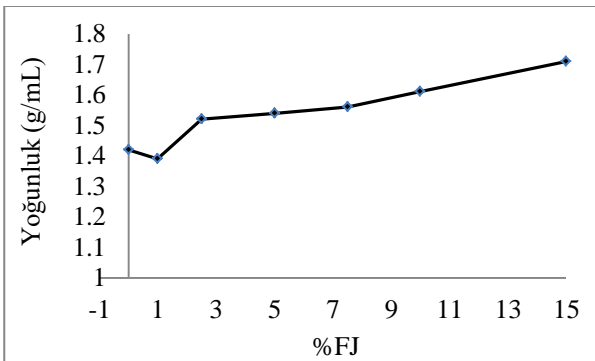


Şekil 4. FJ katkısı ile DKOS'ın tiksotropi değişimi

FJ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) in sinterleşmesinde açığa çıkan CaO iyi bilinen eritici toprak alkali oksittir. Eriticilerin aşırı kullanılması sır yapısında bağ yapmamış oksijenlerin sayısını arttırarak yapıyı zayıflatır. Bu durum özellikle sırın cam özelliklerini olumsuz etkiler (Mejia, 2004). Erimiş sır yapısında oluşan kalsiyum silikatın sınırlı çözünürlüğü olduğu için yapıda kristalleşmeler olur. Böyle bir olumsuzluk akıcılığa engeldir. CaO miktarının giderek artmasıyla akışın zorlaştığı Şekil 3 ve Şekil 4'den açıkça görülmektedir.

3.2 Yoğunluk Tayini

Daldırma sırlarında yoğunluk 1.5 g/mL ile 1.7 g/mL arasındadır (URL 6). Standart DKOS'ın yoğunluğu 1.42 g/mL'dir. DKOS1 örneğinin yoğunluğu 1.39 g/mL değerine düşmüştür. Akıcılığın artması yoğunluk değerini de düşürmüştür. Bu noktadan sonra, artan FJ miktarı yoğunluğu da arttırmıştır. DKOS15 çamurunun yoğunluğu 1.7 g/mL olarak ölçülmüştür. Sır kalınlığı artmıştır (Şekil 5).

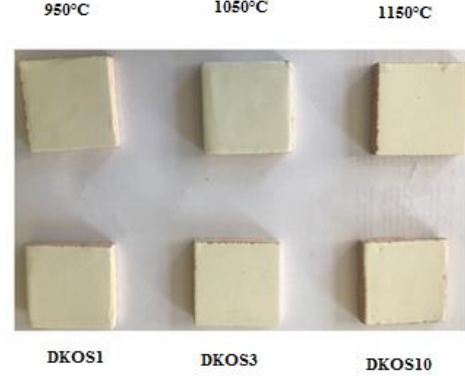


Şekil 5. FJ katkısı ile DKOS'ın yoğunluk değişimi

3.3 Çarpmaya Dayanıklılık Testi

TS EN ISO 10545-5 standardına uygun olarak yapılan bu test sonucu pişirilmiş numunelerde

çarpma sonrası kırılma olmamıştır. Bu durum CaO katkısının sırın mekanik mukavemetini ve gerilme gücünü artırma özelliği ile açıklanabilir (Lin ve Luo, 2005). Ayrıca 950°C'de pişirilen DKOS1 ve DKOS3 numunelerinde küçük çatlaklar gözlenmiştir (Şekil 6).



Şekil 6. Çarpmaya dayanıklılık testi uygulanmış bazı karo örnekleri

3.4 Isıl Şoka Dayanım Testi

Sırın genişleme katsayısı, bünyeninkinden fazla olması durumunda sır tabakasının zayıf çekme geriliminden dolayı sır yüzeyinde çatlak oluşumuna sebebiyet verir (Parmelee, 1987; Yalçın ve Sevinç, 2000). Sır yüzeyinin termal genişleme katsayısını düşürmek için belli sınırlar aralığında bünyenin SiO_2 yüzdesi arttırılır, eritici oksit yüzdesi düşürülür (Singer ve Singer, 1979).

950°C'de pişirilen DKOS1 ve DKOS3 örnekleri 150°C'de, DKOS5 ve DKOS7.5 örnekleri 180°C'de çatlamıştır. DKOS10 ve DKOS15 örneklerinde çatlama olmamıştır. 1050°C'de pişirilen örneklerden sadece DKOS1 ve DKOS3 170°C'de çatlamıştır. Diğer örneklerde çatlama olmamıştır. 1150°C'de hiçbir örnek çatlamamıştır.

3.5 Kimyasallara Dayanım Testi

BaO, CaO veya MgO gibi toprak alkali oksitlerin sır içinde varlığı, sırası asit ve/veya alkali çözeltilere karşı daha az dirençli olmasına (Muller ve Zamek, 2011) ve matlaşmaya sebebiyet verir. Bu duruma CaO katkılı tüm pişmiş örneklerde rastlanmıştır.

3.6 Renk Testi

Tablo 6 standart ve FJ içeren DKOS örneklerinin trikromatik renk değerlerini göstermektedir. ΔE , renk farkı değerlerinin 1'den küçük olması standart ve örneklerin uyumlu olduğunu göstermektedir.

Tablo 6. DKOS ve FJ katkılı örneklerin farklı pişirme sıcaklıklarındaki trikromatik renk değerleri

T(°C)	950									
	DKOS	L	a	b	ΔL^2	Δa^2	Δb^2	Σ	$\Delta\Sigma$	
0		92.57	1.43	5.38						
1		91.88	2.08	5.69	0.48	0.42	0.1	0.99	0.50	
2.5		91.75	2.2	5.8	0.67	0.59	0.18	1.44	0.72	
5		92.78	0.73	5.01	0.04	0.49	0.14	0.67	0.34	
7.5		92.14	0.76	4.96	0.19	0.45	0.18	0.81	0.41	
10		92.36	0.75	5.37	0.04	0.46	0	0.51	0.25	
15		92.48	2.08	5.46	0.01	0.42	0.01	0.44	0.22	
		1050								
0		92.00	1.77	7.23						
1		91.70	2.16	7.99	0.1	0.15	0.58	0.83	0.42	
2.5		91.40	2.41	8.29	0.42	0.41	1.12	1.96	0.98	
5		91.20	2.43	7.26	0.64	0.44	0	1.08	0.54	
7.5		92.30	1.17	7.46	0.07	0.36	0.05	0.48	0.24	
10		92.10	1.14	7.45	0	0.4	0.05	0.45	0.22	
15		91.40	2.32	7.93	0.34	0.3	0.49	1.13	0.56	
		1150								
0		92.88	0.58	8.50						
1		92.65	0.2	8.12	0.05	0.14	0.14	0.34	0.17	
2.5		93.76	1.56	8.84	0.77	0.96	0.12	1.85	0.93	
5		92.04	0.26	8.58	0.71	0.10	0.85	1.65	0.83	
7.5		92.65	-0.17	8.16	0.05	0.56	0.12	0.73	0.37	
10		92.48	-0.19	8.56	0.16	0.59	0.88	1.64	0.82	
15		92.7	-0.14	8.76	0.03	0.52	0.55	1.10	0.55	

L değeri (opaklık, beyazlık) pişme sıcaklığının artışı ile değişmezken, b değeri artmıştır. Bu durum karolarda sarı tonunun daha belirginleştiğini göstermektedir. a değerlerinin 1150°C de negatif değerlere düşmüş olması açık yeşil rengi ifade eder.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada opak sıra ilave edilen FJ in ağırlıkça %1 oranında reçetede yer alması sırn viskozite ve tiksotropi değerlerini düşürmüş ve sıra akıcılık kazandırmıştır. 1150°C de pişirim sonrası yapılan mekanik testler sonucu tüm katkılı karolarda kırılma ve çatlama olmazken, opasite korunmuş ancak yüzeyde matlaşma görülmüştür. Yapılan testler sonucunda ağırlıkça %1 FJ katkılı pişmiş sırlı duvar karosu numunesinin standart değere uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Kaynaklar

Akın, I.A. ve Sert, Y., 2004. Utilization weathered phosphogypsum as set retarder in portland cement. *Journal of Cement and Concrete Resolution*. 34(4), 677-680.

Da Cunha, T.B., Wu, J.P., Peitl, O., Fokin, V.M., Zanotto E.D., Lanucci L. ve Boccaccini A.R. 2007. Mechanical properties and impact resistance of a new transparent glass-ceramic. *Advanced Engineering Materials*, 9(3), 191-196.

Da Silva, R.C., Pianaro, S.A. ve Tebcherani, S.M., 2012. Preparation and characterization of glazes from combinations of different industrial wastes. *Ceramics*, 38, 2725-2731.

Değirmenci, N., 2008. Utilization of phosphogypsum as raw and calcined material in manufacturing of building products. *Construction of Building Materials*, 22(8) 1857-1862.

Değirmenci, N., Okucu, A. ve Turabi, A., 2007. Application of phosphogypsum in soil stabilization. *Journal of Building and Environment*, 42(9), 3393-3398.

Demirel, Y. ve Çağlar, Y., 2015. Atık fosfojiplerin yapı malzemesi olarak ekonomiye geri kazandırılması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 30(4), 743-750.

DIN 53211. 1987. Paints, varnishes and similar coating materials. Determination of flow time using the flow cup, 1-6.

- El-Didamony, H., Gado, H.S., Awwad, N.S., Fauzy M.M. ve Attallah M.F., 2013. Treatment of phosphogypsum waste produced from phosphate ore processing. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245, 596-602.
- Ezz-Eldin, F.M. ve Nageeb, W.M., 2001. Chemical resistance of some irradiated ceramic glasses. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 39, 514-524.
- Flinders, M., Ray D., Anderson, A. ve Cutler, R.A., 2005. High toughness silicon carbide as armor. *Journal of American Ceramic Society*, 88(8), 2217-2226.
- Formosa, J., Chimenos, J.M., Lacasta, A.M. ve Niubo M., 2012. Interaction between low-grade magnesium oxide and boric acid in chemically bonded phosphate ceramics formulation. *Ceramics International*, 38(3), 2483-2493.
- Garg, M., Minocha, A.K. ve Jain, N., 2011. Environmental hazard mitigation of waste gypsum and chalks: use in construction materials. *Construction of Building Materials*, 25(2) 944-949.
- Gennari, R., Garcia, I., Medina, N.H. ve Silveira, M.A.G., 2011. Phosphogypsum Analysis: Total Content and Extractable Element Concentrations, October 2011, Belo Horizonte, Brasil.
- Jonker, A. ve Potgieter, J.H., 2005. An evaluation of selected waste resources for utilization in ceramic materials applications. *Journal of European Ceramic Society*, 25, 3145-3149.
- Li, Y. ve Chen, B., 2013. Factors that affect the properties of magnesium phosphate cement. *Journal of Cement and Construction Building Materials*, 47(7), 977-983.
- Lin, D.F., Lou, H.L. ve Sheen, Y.N. 2005. Glazed tiles manufactured from incinerated sewage ash and clay. *Journal of Air and Waste Management Association*, 55, 163-172.
- Mc Quillan, F., 1995. The Response of Silceram Glass-Ceramics to Projectile Impact, PhD thesis, Imperial Collage of London.
- Mejia, J.F., 2004. Understanding the Role of Fluxes in Single-fire Porcelain Glaze Development, MSc Thesis, Alfred University, NY.
- Muller, K. ve Zamek, J., 2011. *The Potter's Complete Studio Handbook: The Essential Start to Finish Guide for Ceramic Artists*, Quarry Books, Beverly Massachusetts.
- Parmelee, C.W., 1987. *Ceramic Glazes*. Cahnners Books Division of Cahnners Publishing Company, New York.
- Singer, F. ve Singer, S.S., 1979. *Industrial Ceramics*, Chapman and Hall. London.
- Singh, M., 2002. Treating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture. *Journal of Cement and Concrete Resolution*, 32(7), 1033-1038.
- Sirazhiddinov, N.A., Irkakhodzhaeva, A.P. ve Azizkhodzhaeva M.M., 1994. Use of phosphogypsum and floatation wastes from copper concentration for fabrication of glass and glass ceramics. *Glass and Ceramics*, 51, 102-104.
- Smadi, M.M., Haddad, R.H. ve Akour, A.M., 1999. Potential use of phosphogypsum in concrete. *Cement and Concrete Research*, 9, 1419-1425.
- TS EN ISO 10545-13, 2017. *Ceramic Tiles-Part 13: Determination of chemical resistance*, 1-20.
- TS EN ISO 10545-16: 2000. *Ceramic Tiles-Part 16: Determination of small colour differences*, 1-13.
- TS EN ISO 10545-3, 2018. *Ceramic Tiles-Part 3: Determination of water absorption, apparent relative density and bulk density*, 1-8.
- TS EN ISO 10545-5, 2000. *Ceramic Tiles-Part 5: Determination of impact resistance by measuring the coefficient of restitution*, 1-11.
- TS EN ISO 10545-9, 2000. *Ceramic Tiles-Part 11: Determination of resistance to thermal shock.*, 1-7.
- Uhlmann, D.R. ve Keidl, N.J., 1983. *Glass Science and Technology Vol:1*, New York.
- URL-1, <https://www.fipr.statefl.us/publication/phosphogypsum-proceedings-of-the-international-symposium-on-phosphogypsum.2007>
- URL-2, <https://www.kalkinma.gov.tr/docobjects/download/3570/oik690.pdf>
- URL-3, https://gardco.com/pages/viscosity/vi/din_cups.cfm
- URL-4, <https://www.hunterlab.com/appnotes/an0896a.pdf>
- URL-5, <https://www.spectrumglazes.com/viscpg.html> (accessed 08.06.2018)
- Wang, A.J., Yuan, Z.L., Zhang, J., Liu, L.T., Li, J.M. ve Liu, Z., 2013. Effect of raw material ratios on the compressive strength of magnesium potassium phosphate chemically bonded ceramic. *Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications*, 38(8), 5058-5063.

Yalçın, N. ve Sevinç, V., 2000. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes. *Ceramics International*, 26, 485-493.

Zhou, J., Gao, H., Shu, Z. Wang, Y.X. ve Yan, C., 2012. Utilization of waste phosphogypsum to prepare non-fired bricks by a novel hydration-

recrystallization process. *Journal of Construction and Building Materials*, 34, 114-119.

Zhou, J., Sheng, Z., Li T., Shu, Z., Chen, Y. ve Wang C., 2016. Preparation of hardened tiles from waste phosphogypsum by new intermittent pressing hydration. *Ceramics International*, 42, 7237-7245.

Evaluating a Player's Network Class in a Multiplayer Game with Fuzzy Logic

Video Oyunlarında Bulanık Mantık ile Ağ Sınıfı Değerlendirilmesi

Tunç UZLU^a, Ediz ŞAYKOL^{*b}

Beykent University, Department of Computer Engineering, Ayazaga, 34396, Istanbul, Turkey

• Geliş tarihi / Received: 28.01.2019 • Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 28.08.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 05.11.2019

Abstract

In a multiplayer game environment, smoothness of a game depends on factors such as game's netcode, player's hardware, network connection and server's response time. Players with bad network conditions and spiking network synchronization is always a problem for multiplayer games for both PCs and gaming devices based interactive sessions. Previous implementations to prevent such occasions involve disconnection based on their connection statistics. However usually used schema involves constant boundary values and mostly biased for disconnection decision. Disconnecting players with medium to worse network status is typically not an optimal practice as rendering the game unplayable for the person as if we think about player's hardly earned money. Today, fast CPU and graphics processors offer rendering of game and receiving the game state with high frame rates. Hence, quality of the game depends on network connection of participants. Games prefer measuring latency between the server and the player by sending simple ping packets similar to well-known Unix tool. An administrator evaluates this value whether the player should be disconnected or not. In this paper, we discuss evaluating the player's complex network statistics and automatically deciding for absence of the player with pattern recognition techniques.

Keywords: Fuzzy Logic, Gaming, Latency Analysis, Pattern Recognition

Öz

Çok oyunculu bir oyun ortamında, bir oyunun verimliliği; oyunun eşleme kodu, ağ bağlantısı ve oyun kurucunun yanıt süresi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Kötü ağ koşulu, bağlantıların kesilmesi ve eşlemenin bozulması çok oyunculu oyunlarda büyük bir sorun oluşturur. Bunu önlemek için önceki uygulamalar, bağlantı istatistiklerini temel alarak oyuncuları ayırmayı ve sınıflandırmayı içerir. Bununla birlikte, genellikle kullanılan ticari yöntem, sabit sınır değerlerinden faydalanır ve çoğunlukla bağlantı kesme kararı uygular. Oyuncuların orta ve kötü durumdaki ağ sınıfında bulunmaları ve oyun dışı bırakılmaları finansal açıdan verimli bir uygulama değildir. Günümüzde hızlı CPU ve grafik işlemciler, oyunların tatminkâr seviyede hesaplanmasını sağlamakta ve oyunun verimi katılımcıların ağ bağlantısına bağlı kalmaktadır. Genellikle oyunlar yaygın bilinen Unix aracı olan ping'e benzer paketler göndererek sunucu ile istemci oyuncu arasındaki gecikmeyi ölçmeyi tercih eder. Ayrıca oyun dışı bırakılma kararı bir yönetici tarafından değerlendirilir. Bu makalede, oyun dışı bırakma kararını ağ istatistikleri ve örüntü tanıma tekniklerinden faydalanarak otomatik olarak değerlendirmeyi ele alıyoruz.

Anahtar kelimeler: Bulanık Mantık, Video Oyunu, Gecikme Analizi, Örüntü Tanıma

*b Ediz ŞAYKOL; ediz.saykol@beykent.edu.tr, Tel: (0212) 444 19 97, orcid.org/0000-0002-8950-5114

^a orcid.org/0000-0001-9366-6677

1. Introduction

In this study, evaluating the player's complex network statistics and classifying players, based on corresponding input data is discussed. Creating a game world that is consistent across all internet players depends on one challenge; latency in network transport. Interactiveness and fairness of these virtual environments must be maintained via quick distribution of game state across participants and the centralized computing unit of the game provider. While factors that affect quality of service varies a lot, transmission problems with one player's network must be individual and should not take whole topology down. Sensitivity of network delays are relational to the genre of the game and implementation. Exploiting bandwidth and computation power of player nodes may be possible with peer-to-peer architectures and live migration techniques of central grid (Chan et al., 2007), but architectural changes does not eliminate the need for latency analysis.

Fuzzy logic is highly involved for various reasons. First, we need a smoother way to classify players by their connection statistics, because we have conditions such as very low connection speed, medium latency of transfer of packages, high-to-very-high player concentration, etc. Disconnecting players with latency greater than and equal to a fixed level may be the easiest solution. However specific game sessions, genre of the game, number of other opponents, absence of any background updating process and may other factors all involved in determination of quality factor of the player's connection capacity. Another important benefit of using fuzzy logic is to detect players that prone to disconnect. This is important for peer to peer sessions where one player is considered as a host. Other players connect to this host player and act as client players. Selecting a host player is very important from the perspective of game synchronization latency, and this host player should be a middle-man (balancing the network for all players) (Chen et al., 2005).

Broadband network speed has increased dramatically since Arpanet. However online gaming performance is not about the network bandwidth. Even the throughput is not enough to detect problematic networks on online gaming. The reason for delay in multiplayer games is a consequence of various reasons including, but not limited to, geographical location (propagation delay), wide area network access type, transient

conditions (congestion in network during transport) or improperly designed Quality of Service (QoS) mechanism, or lack of the QoS all together (Zander et al., 2005).

While measurement of the ping values is the de-facto method for detecting latency between two nodes (URL-2, 2005). Threshold intervals have been used with ping values to determine players with bad connection. However, some problems within the server (in server-to-client sessions) may affect latency value between the nodes. These server issues may include denial of service attacks, high CPU usage and shared memory. Attacks from outbound network may be slowed down with modern network hardware such as firewall or load-balancer.

It is harder to utilize such technologies with gaming hosts as architectures vary significantly. CPU usage is also dramatically increased when the number of players is high. Sometimes other process or kernel tasks may utilize CPU in high ratios; such as updating scenarios. Shared resources with virtual servers is another problem. Over-quota usage of other virtual clusters or bad disk swap spaces may slow down memory operations. Some players may have nonoptimal client configurations such as bad player sync timer, update rate or network interpolation values (Henderson, 2001). When combined with lag compensation, it shows us, not only the server, but also other players in the session may also cause spikes in latency. This concludes that constant thresholds are not optimal for the purpose.

To elaborate on the importance of this problem, a gaming operator in Taiwan dedicates more than 4000Mbps link connectivity purely for their gaming infrastructure (Chen et al., 2005). This number is very high when compared to the total bandwidth of even some countries; and hence any improvement in this online gaming environment would be valuable. Main factors like latency, jitter, packet loss (we study these elements as main inputs to classification) and auxiliary factors like downstream speed, borderline SNR (we also study these in our fuzzy evaluation to down-class players that are prone to disconnect because of bad network conditions) are some basic concepts to analyze. Geographical locations of players, genre of the game and protocols are also decisive factors in this manner. Connections passing through country outbound known suffer from high latencies. Playing in an isolated environment in a country (or even city) is preferable.

Another example game utilizes a periodic pulse to detect anomalies with latency measurements within players (URL-2, 2005) and this consistency may fit very well to a specific genre. However, when some other designs concerned (for example; applications that does not involve client-server architecture or completely different type of game, like map or turn based games) may not fit well with constant pulse frequency. The server may be transmitting events with a periodic and constant time slice, similar to round-robin method. Within “map” based games (games that mimics huge chessboards), the server's synchronization is generally more periodic and the client's actions are in bursts, successive and much more predictable. This paradigm actually results in some kind of spatial locality (Chen et al., 2005) affecting periodic latency controls over time.

Based on these observations and analysis, we present a fuzzy logic scheme for evaluating the player's complex network statistics and classifying players in online video games. We start with explaining networking concepts that affect online gaming experience in Section 2. Then in Section 3, we continue with evaluating results with Naïve-Bayes classifier usage in online gaming with sample real data. Section 4 and 5 provide explanations with fuzzy logic and learning schemes. Finally, we discuss the results in Section 6 and conclude paper.

2. Related Networking Concepts

Bandwidth, latency, jitter and packet loss are the most important network terminology when gaming is involved. Facts about the wireless networks worth mentioning. Lost and discarded packets cause incomplete processing of game state. With most game types, delayed packets are discarded when they are not received in a time frame. To create reliable and fair game state, packets must be transmitted with minimal delay (latency effect), closed to zero loss (packet loss effect); and there should be enough bandwidth available (dependable QOS on transport network). To classify players correctly, latency measurements should not yield spiking results; thus, should be consistent even if there is high latency (jitter effect). As wireless is designed to work half-duplex, has unique issues in term of signal penetration, congestion and lost packets (Reid and Seide, 2002). Transport characteristics of a wireless connection are different compared to direct-line connection; evaluation of wireless connection statistics is intended to be included in further study.

Bandwidth is the capacity of data receiving and sending in a time frame, here per seconds. Latency is the major factor in order to determine quality of a network. It is mainly used as the only element to detect a game player's network status, by most popular games. Ping is how fast a response is received after sending a request. Most interactive games need response times between 100-1000 milliseconds depending on the game genre (Harczik et al., 2007). Therefore, faster the Ping round-trip is, lower the latency. It is an ICMP protocol service, measured in milliseconds, and generally contains a small payload data.

Packet loss is percentage of packets lost with respect to packets sent. The reasons include network congestion, faulty router configurations, bad lines or utilizing unreliable by nature network access, such as GSM, for multiplayer gaming.

Jitter is the variance in ping capacity that measured in milliseconds. Zero jitter means ping results are stable, drawing a straight line. Examples may be well-adapted lag compensation and smooth VOIP sessions (e.g. variable bitrate codecs). When a network traffic occurs, there are delays of transmission. This random variation is called a delay jitter. In an online gaming environment, these delays are critical and unpredictable. In video communications, poses are received one after another and displayed in a fixed time frame. Any delay in transmission will result with paused frames. Besides high jitter may also cause packet loss. Because of rapid receival of delayed packets, operating system or networking subsystem may not be able to process the input (e.g. receiver buffer may be full and may overflow, resulting a race condition) (Joe, 1996). In gaming jitter is equally and even more important. Packet payloads are much smaller compared to real time video transmission and jitter is important bidirectionally because input from the client side is also transferred through network.

As shown in (Henderson, 2001) that measuring application-level latency is preferable compared to network-level latency (by utilizing ICMP packets). The reason for this is sending additional data may increase the network traffic going through the server and alter the behavior of clients.

Line statistics are measurements of wide area network connection of the peer. Although they have no relation to connection speed, they provide valuable information for detecting players that are

prone to drop out. Statistical information of internet service provider connection cannot be obtained by using standard home networking methods. In order to retrieve this information, a direct access to player’s router is necessary. This makes players from enterprise and public spaces flagged right away. Most cable connections expose downstream power, upstream power and signal to noise ratio. Downstream and upstream power values that are closed to boundary values are likely to cause reconnections randomly. Values that are out of defined values are certainly going to cause drop outs. They are valuable information to detect players that are prone to disconnects.

Although here only a few values are used and described, there are additional information that cannot be fetched from home networking equipment. Signal to noise ratio is a valuable resource to estimate packet loss without running a complex loss analysis. Combined with calculated latency, it provides a deep insight into the remote peer connection quality. Digital subscriber line connections also expose signal to noise ratio, the logic is the same as cable connections. They also expose line attenuation, which is the counterpart of downstream power.

Thinking about a star topology, favoring few players and ignoring most other players is going to affect the quality of game session badly in the case of disconnecting the host player. Then, the host has to be transferred to another player. There are various problems with this scenario albeit most modern games implement such occasions very well. Selection of a new host takes time. Especially if the new host player is selected using a heuristic method or by an artificial intelligence algorithm, like our fuzzy evaluation method here. As measurement of network statistics and calculating the result is going to take time, even minutes, this is going to create plenty of inconvenience, especially with games with short sessions (e.g. 10 minutes). All players are going to lose their focus, maybe some of them are going to leave the room or ragefully quit from the game. Even if we manage to select a very good new host player, the game may not be able to continue because of desynchronization, corruption of the state, timeouts or loss of connection between the central servers. As the game is still running at the back, the central processing unit and the memory is completely dedicated to the game session. Determination of the host player is easy from the main game menu, because menus or pre-game events demand much less hardware resources

compared to real game session. Being in an active game session limits the hardware resources for our fuzzy logic algorithm, especially when gaming consoles are considered. Games made for consoles usually tops hardware utilization and leaving spare memory space for only kernel plugins of the operating system. By considering all these reasons, our fuzzy logic design must classify players that prone to disconnect. By leaving out this group of users, one is able to decrease the probability of migration of the host to another player dramatically.

3. Naïve-Bayes Classifier Method

Here, our aim is to show that Naïve-bayes type classification scheme could be useful in online gaming to detect the players that should be deported. Here, the features that we use are download speed (Mb/s), upload speed (Mb/s), ping (ms), jitter (ms), packet loss (%), is-deported and location.

Sample input set, gathered from real users, consists 25 entries with 14 acceptable and 11 unacceptable entries. 10 of them are happy while 15 of them complains about their internet connectivity. Latency requirements depend on netcode and level of interactivity.

Constructing the lookup table by looking at Chariot reference values (URL-1, 2004) and interviewing system administrators. There are two ranges for jitter and packet loss and 3 ranges for the ping. Values defined by Cisco are <10 ms for jitter, <50 ms for delay and 0.5% for packet loss.

The classifier can be learned from example data shown in Table 2. Reference values for a typical session is shown in Table 1 and naive assumption using Bayes’ theorem in simplified form (Shanahan, 2000) is shown in Equation 1.

Table 1. Connection reference classification

	Ping	Jitter	Packet loss
Low	<= 50	< 10	[0-1]
Med	(50-90]		
High	> 90	>= 10	>1

Table 2. Number of class values same as the example from the input set

	ping=H	jitter=L	pl=H
Yes (14)	6	3	4
No (11)	4	10	0

Following statistics belong to player; ping=95, jitter=10, package_loss=1.5 therefore classes; ping=H, jitter=L, package_loss=H.

$$P(X_j | Y_i) = (se + c x t) / (st + s) \quad (1)$$

where

se → number of samples for X=X_j and Y=Y_i

c → equivalent sample size constant

t → estimate of traits for P(X_j, Y_i)

st → number of samples for Y=Y_i

prior P values: P(yes)=0.56, P(no)=0.44

Example parameters for P(X=ping:H | Y=yes) should be; se=6, c=2, t=1/3 and st=14.

Here the c value, equivalent sample size, is constant and selected whimsically.

P0: P(ping=H, y); 0.42

P1: P(ping=H, n); 0.36

J0: P(jitter=L, y); 0.25

J1: P(jitter=L, n); 0.84

L0: P(pl=H, y); 0.31

L1: P(pl=H, n); 0.08

P(yes)*P0*J0*L0 is equal to value of 0.018 and P(no)*P1*J1*L1 equals to 0.011.

This results that sample player should be disconnected from the session.

4. Fuzzy Method

There are three input classes and one output class in our fuzzy method. As for the output, there is not a deportation Boolean class as in Naïve-Bayes classifier. The worst-condition class is used to determine these criteria. Descriptions of 4 different classes are shown in Table 3.

For downstream power, the gaussian membership function has been selected. It is the perfect match as smoothness is desired and conditions start from worst, worse, good to best and then goes down the hill symmetrically. Optimal connection has the steepest curve as it demands a little bit closer range to zero millivolts.

Table 3. Definitions of classes for resulting fuzzy evaluations

Class name	Description
Disconnect	Worst connection quality. Players are prone to be deported from the game.
Slow	Medium line quality. The game is playable, but performance is not optimal.
Fast	Like the optimal class, it is also expected to provide the best experience in this class. This is not the optimal class, but this is actually the targeted class for most players. Lagging, shuttering, texture popping are not expected in this class.
Optimal	The most optimal class. Every player wants to be in this class.

Bandwidth is important to some degree. The difference between 60 megabits per second and 90 megabits per second is negligible for our case. A triangular member function is employed to show the direct proportional relation. After the threshold value, the result is constant.

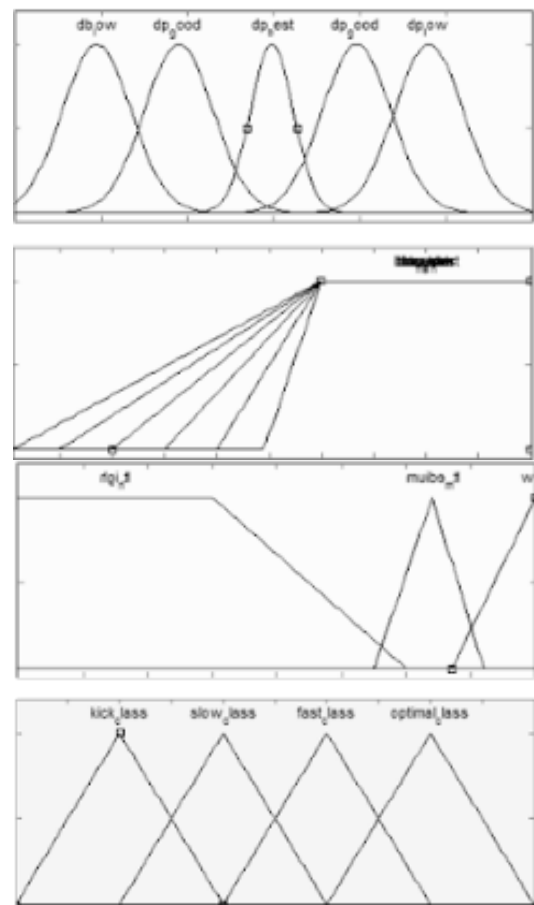


Figure 1. Membership functions for downstream power, bandwidth, latency and the output respectively.

Combination of triangular member functions and a sigmoidal (for It_{high}) member functions are used here. Lower values indicate the low latency hence better the connection is. For high to very high latency, after the threshold value, the result is almost constant as the resulting game session is barely playable. In the graph, game's demanding

latency is medium level so it can be modeled as a quadratic relation. A scatter plot is drawn from the dataset of 1000 values that we are going to use as input for fuzzy evaluations later. The correlation between latency and disconnection ratio is shown in Figure 1.

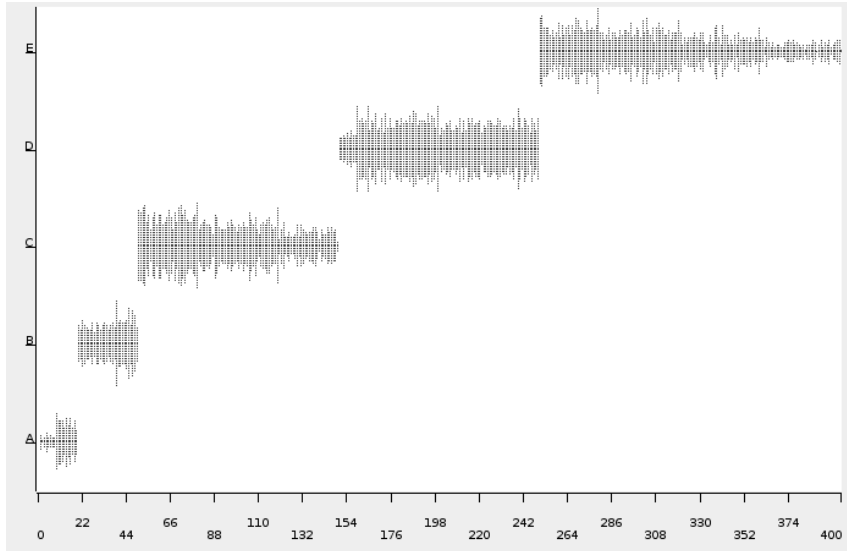


Figure 2. Scatter plot for predefined mathematical classification (classes A to E) and average latency.

Besides, if the game publishers share bounding values, every player can calculate their network quality index, or class, without the need of any programming or complex network knowledge. A simulation within Matlab has been drawn in

Figure 3. Inputs of $p=246$, $dp=-15.9$, $bw=30.2$ are fed into the simulation and result of 0.242 (class II; slow) is obtained.

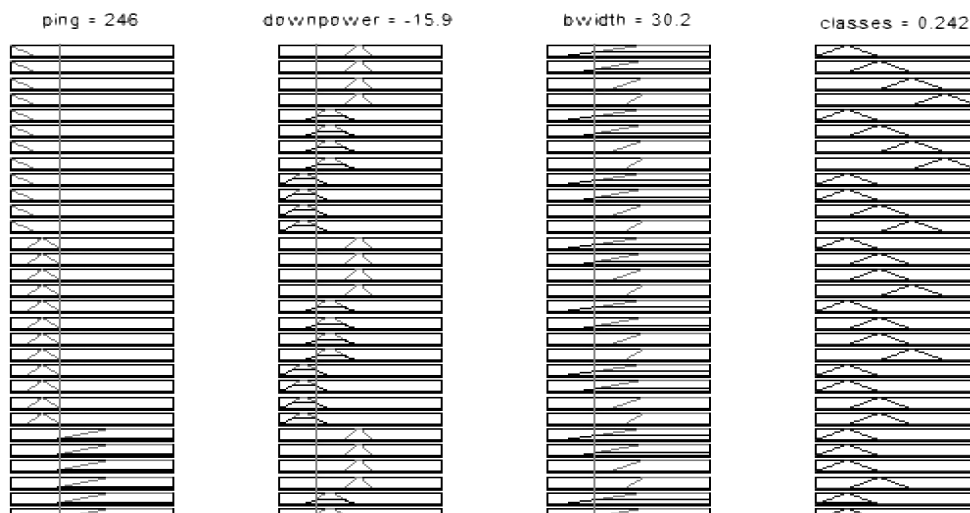


Figure 3. Application of rules of inputs in Matlab environment

Triangular member functions are selected for four distinct classes. Values in the range are equally divided and there is no favor against any class. A scatter plot of classification and latency is

drawn in Figure 2. In the graph, classification is made with cut-off values and entries that do not belong any class are taken out.

The rules are predefined for most common genres; however, it is imperative to tweak the values on specific games. The rules for in-game measurements and pre-game measurements may differ (therefore two different rule sets may be

defined for re-evaluation). There are 3 rule sets while each set consists 12 distinct rules, forming a combination of 36 rules and set 3 is shown in Figure 4.

```

25. (ping==lt_high) & (downpower==dp_best) & (bwidth==bw_slow) => (classes=kick_class) (1)
26. (ping==lt_high) & (downpower==dp_best) & (bwidth==bw_norm) => (classes=kick_class) (1)
27. (ping==lt_high) & (downpower==dp_best) & (bwidth==bw_fast) => (classes=kick_class) (1)
28. (ping==lt_high) & (downpower==dp_best) & (bwidth==bw_fastest) => (classes=slow_class) (1)
29. (ping==lt_high) & (downpower==dp_good) & (bwidth==bw_slow) => (classes=kick_class) (1)
30. (ping==lt_high) & (downpower==dp_good) & (bwidth==bw_norm) => (classes=kick_class) (1)
31. (ping==lt_high) & (downpower==dp_good) & (bwidth==bw_fast) => (classes=kick_class) (1)
32. (ping==lt_high) & (downpower==dp_good) & (bwidth==bw_fastest) => (classes=slow_class) (1)
33. (ping==lt_high) & (downpower==db_low) & (bwidth==bw_slow) => (classes=kick_class) (1)
34. (ping==lt_high) & (downpower==db_low) & (bwidth==bw_norm) => (classes=kick_class) (1)
35. (ping==lt_high) & (downpower==db_low) & (bwidth==bw_fast) => (classes=kick_class) (1)
36. (ping==lt_high) & (downpower==db_low) & (bwidth==bw_fastest) => (classes=kick_class) (1)

```

Figure 4. Sample fuzzy evaluation rules when “Ping” input is “High”.

5. Neural Network Learner

Our only output is a Boolean value indicating the deduction of player’s presence. We try to estimate this result with latency, jitter and packet loss. Within the fuzzy logic method, we created a result set of 4 distinct classes while the members of the worst class were disconnected from the gaming session. Connection statistics were also a part of the classification, re-evaluating the borderline inputs. Hence members with very good connection, but unstable connection were never becoming a part of the best-ranked classes. With the neural network learner, instead of classification, we deduce that a disconnection should occur or not.

Game drop-outs (leaving from a game session because of a negative reason, technical or otherwise) because of latency or performance factors as proposed in (Lebres et al., 2018), when a multiple regression performed, obtained R^2 is 0.539 for five different predictors. These are latency/performance, features, community, support and fairness. It is shown that %53.9 of the drop-out variation is brought forth these five predictors. Latency/performance, which is the important factor in our study, has a standardized beta of 0.346 that is the second largest after fairness (0.444). The workflow of data preparation parts is shown in Figure 5. Because of the complexity of processing and allowance of feedback within increasing learning process, utilization of distinct classes may not be a necessity. Our learner model uses back-propagation neural network learner (RProp learner) and fuzzy rule learner. The workflow of

the learners as a continuation of the preparation part is shown in Figure 5.

A dataset of 3619 entries is obtained from a broadband discussion mail list from the USA. 10 sample rows are given in Table 4. Columns I1 to I5 of the dataset are download speed (Mb/s), upload speed (Mb/s), station-to-station latency (milliseconds), jitter (milliseconds) and packet loss (percentage) respectively. Values are grouped by mean opinion score. Download and upload speeds are unused, intended to use at future work. Rows are selected as two-tuples from five distinct groups varying from best to worse connection quality. Distribution of 3619 rows and their corresponding delay density is shown in Figure 6. The O1 column (output) is calculated manually and partially used in the learner (hence capitals for Boolean; Yes and No are overstricken). It is the output that we try to guess with Neural Learner. In the example table (Table 4), O1 column has been calculated manually with cut-off intervals related to I3 (latency), I4 (jitter) and I5 (packet loss) columns. Example rows in the Table 4 are carefully selected to show possible 5 different connection quality groups; starting from the best (green) to the worst (red) condition.

Back-propagation has three distinct layers. Before and calculation takes place, weights for the nodes are random (Rumelhart et al., 1986). Back-propagation is a supervised network and widely used for pattern classification and predictions (Mohanty et al., 2010). It is mainly suitable for regression, but it is shown in (Lee and Chang, 2016) that learner may be also utilized in concealment of packet loss occurrences.

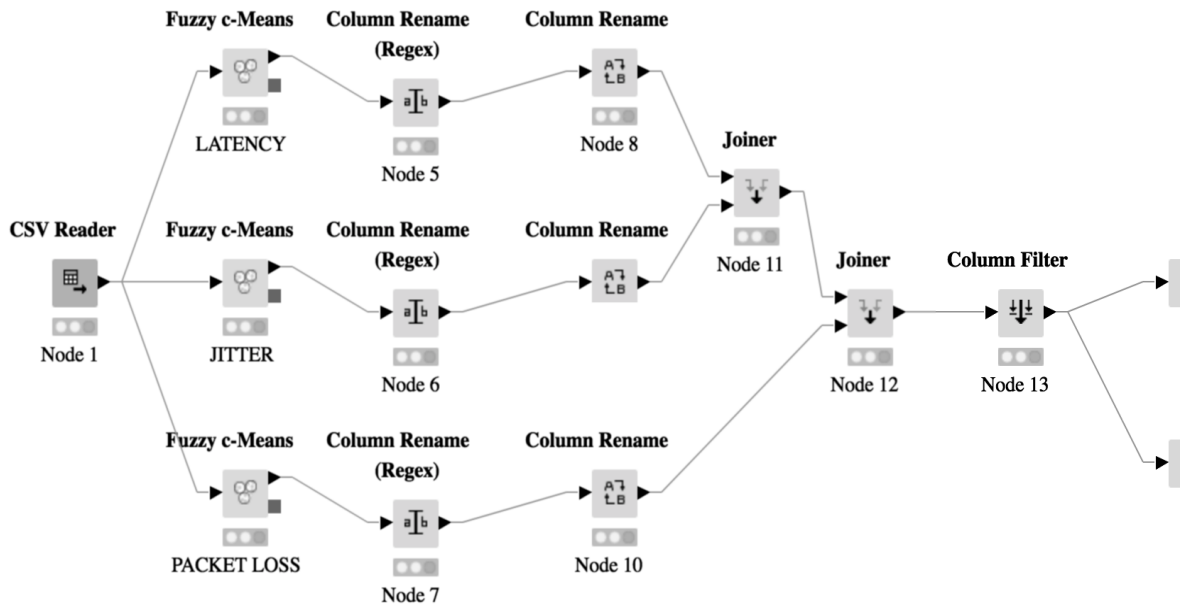


Figure 5.1. Knime workflow environment; preparation part.

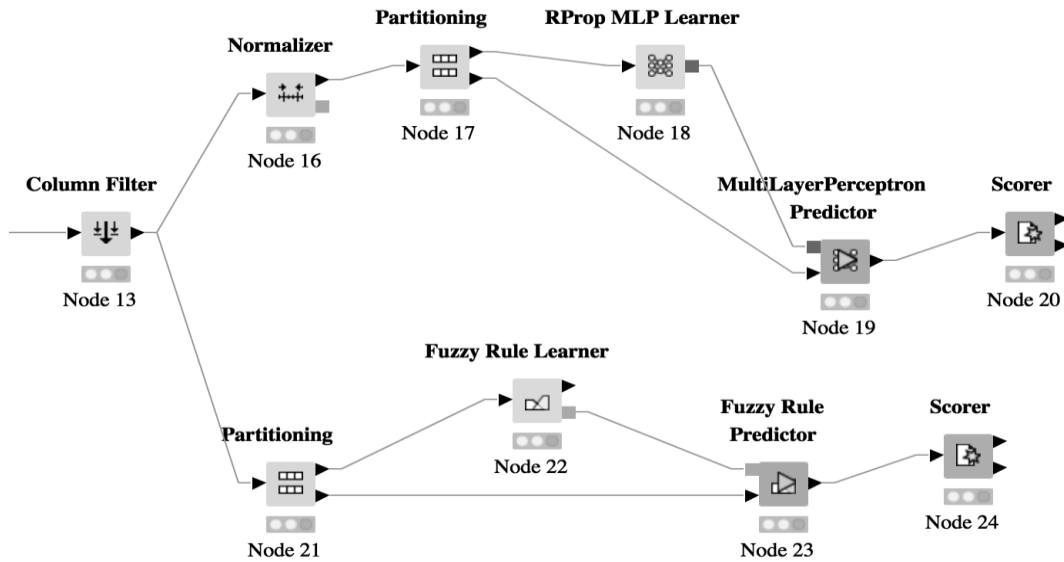


Figure 5. Knime workflow environment; scoring part.

Table 4. Cherry-picked 10 rows from the dataset

I1	I2	I3	I4	I5	O1	Location
31.78	3.67	29	2	0	N	Seattle WA
5.90	0.44	21	0	0	N	Atlanta GA
19.50	1.30	114	8	0	N	Grande Prairie AB
5.79	0.44	69	5	1	N	Miami FL
56.50	24.29	179	16	0	N	Secaucus NJ
1.15	0.44	165	20	0	N	New York NY
65.19	4.30	29	14	6	Y	Newbury Park CA
9.92	0.84	521	9	0	Y	Burlington VT
4.56	1.79	267	193	0	Y	Washington DC
0.26	0.30	1062	354	1	Y	New York NY

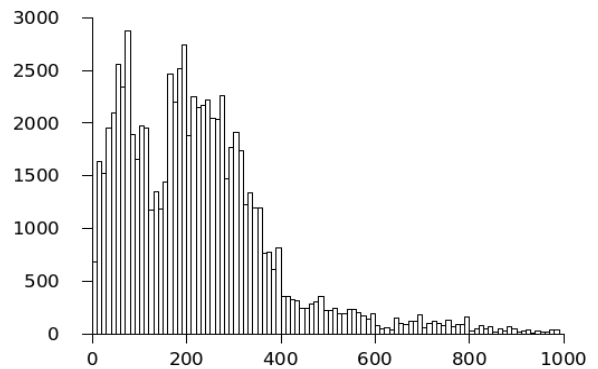


Figure 6. Prevalence / average delay (milliseconds) distribution graph of players.

After training with 70% of the data with fuzzy rule learner, our model is able to guess the remaining %30 number of disconnections with the accuracy of 81.057% this time.

Table 5. Confusion matrix

predefined \ prediction	online	offline
online	2802	550
offline	193	74

Only 267 of total rows are marked as worst-case class by using predefined arithmetic methods (a constant cut-off value) based on the interviews with network admins and gaming platform moderators, and analysis of existing tools. After training with 70% of the data with RProp learner, our model is able to guess the remaining 30% number of disconnections with the accuracy of 79.47% compared to predefined assessments. Confusion matrix is given in Table 5.

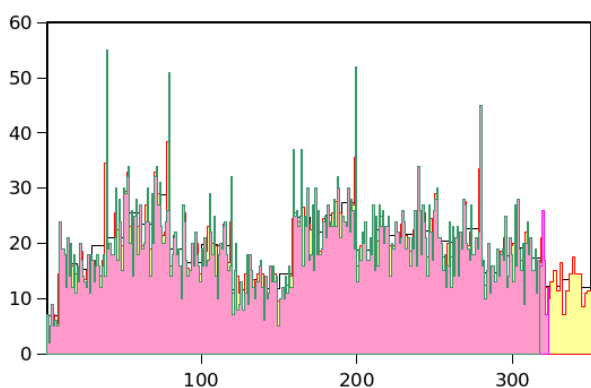


Figure 7. Comparison graph of predetermined mathematical method, fuzzy rule learner and Rprop learner.

Within the evaluation graph, shown in Figure 7, outputs from three neural network methods and predefined cut-off point based method are compared. Black line is a reference for actual data from the dataset with extreme values removed. Pink area is the output of evaluation that is executed with a predetermined cut-off point. This area is considered as 100% correct, hypothetically for the test. Yellow area is the extension of the pink area (which considered correct) where both methods fail to produce an expected result. The green area represents inconsistencies that belongs to the Rprop learner, the closest performer to conventional method. Values from this learner is also emphasized in graph with purple color in the areas where the difference between arithmetic

methods is the most visible. (Also, the Rprop learner covers a larger area compared to other method). The red area on top of green/pink area represents inconsistencies (a small percentage of difference) that belongs to the fuzzy rule learner, the weaker performer of the two distinct methods.

6. Discussion and Related Work

Application of fuzzy logic shows that, it is completely possible to analyze network quality of the player by providing specific inputs. By measuring input variables mentioned, by calling into third party services or starting in house performance detection network infrastructure, it is convenient to classify players. Although gaming experience in lowest quality network classes are very low, it looks like much better option than disconnecting players. For players in this class, game developers may switch to specially crafted and more network friendly maps, game modes or even execute adaptive packet compression, by trading of between CPU power and network transfer rate. By smoothly mixing bandwidth, latency and packet loss, prevention of incorrect disconnection of players is carried out. This is obvious especially, when latency values of the players are very close to minimum ping quota. By also considering internet service provider synchronization results and actual transmission layer data, by calling forth external modules, players that possible to lose connection, are classified accordingly thus resulting much better entertainment experience.

With neural network learner concerned, it is clear that both back-propagation neural networks and mixed fuzzy rule formation shows similar and high accuracy results. Number of records were also not very high which makes learning process harder. Future work may include combination of fuzzy methods with neural networks and regression analysis. Consideration of the time zones is also a good candidate for future work. Time zone differences between players and high loads at ISP infrastructure in specific time intervals may be evaluated. Examples shows that, evaluating line conditions of a typical game player with a fast learner may be an option to decide without human interaction or solid threshold values. Therefore, mistaken disconnects because of latency spikes are much less; resulting much richer gaming experience. The test can also be adapted for occasions when the players themselves are hosts, and hence, pattern recognition methods decrease rate of host migrations.

Various techniques have been adopted to enrich the gaming experience. In this study, we have only covered techniques to detect anomalies within players and disconnect them. Other studies propose methods to optimize the game's itself to provide an acceptable medium even with players that have the worst networking conditions. These optimizations are highly coupled with game's genre and architecture. A perfect example would be the study by (Lee et al., 2005), that aims to find the most optimal server with an NP-hard algorithm. Our study in this paper aims to detect ones among all players to disconnect from the game session. However, it is possible to expand further and rank (as we have experienced with the fuzzy method) the players and mark one as the active server. Contrary to study in (Lee et al., 2005), the player's itself would be the server as opposed to games with a central server. And also, it may be possible to run the neural network algorithm on the gaming device itself. Most gaming devices has multiple processing units which may be very efficient, unless the game does not utilize the hardware completely. This type of games may be the platform (2D) games that sacrifice visual quality in terms of gameplay and rapid networking. Another study by (Cordeiro et al., 2007), shows that even well-engineered and well-known games utilize locking-based synchronization primitives when processing player clients. In the mentioned study, multiple cores of CPUs are more efficiently used by modifying some parts of the game's server. The study is further expanded in (Munro et al., 2014), with addition of load balancing into equation. Instead of some constant time quanta, threads are given variable running times. Strategy for this timing is one of Longest Processing Time, Shortest Processing Time, Round Robin or Shorted Round Robin. Effects of the latency on a typical strategy game is discussed in (Claypool, 2005). This study also explains usage of the TCP protocol within strategy games, contrary to most fast-paced games utilize UDP protocol. Benefits of utilizing prediction within clients and techniques about decreasing side effects of latency are discussed in the study by (Bernier, 2001).

7. Conclusion

Evaluating the player's network statistics and classifying players is a complex problem whereas type of network, delays caused by routers network filter should be considered. Depending on the game, players with high latency may slow down the entire mesh. Also, with games with client-server architecture, the cause of high latency may

be originated from server's itself. It is imperative to initiate a load testing before measurement of input values. After the load testing, classifier, fuzzy and neural network methods are examined in different short sessions (15-20 minutes), ideally with the same players and the same game rules. Due to indeterministic nature of gaming sessions, it is very hard to reproduce the tests with exact same conditions. This leads to the insertion of neural networks into equation. A system that learns from previous sessions has much, much higher chance to adapt changing network environments. Changing conditions that originate from internet service providers and change in connection quality during rush hours can be coped with neural networks methods. On the other hand, fuzzy and machine learning methods are easier to implement and embed into existing online platforms. It is possible to simulate these methods with Matlab, thus initial investment is much less compared to neural network methods. A learned set is also not required, but lack of learnability makes these two methods best for human moderated systems. Neural network methods, on the other hand, can be completely independent and run with minimal observation. This shows us, all three methods that we have discussed has trade-offs. Complex methods do not necessarily yield the best gaming experience. Thus, selection of the most suitable method for the specific game type is crucial.

References

- Bernier, Y.W., 2001. Latency Compensating Methods in Client/Server In-game Protocol Design and Optimization, Proceedings of the Game Developers Conference, GDC '01, February 2001.
- Chan, L., Yong, J., Bai, J., Leong, B. and Tan, R., 2007. Hydra: a massively multiplayer peer-to-peer architecture for the game developer, Proceedings of the 6th ACM SIGCOMM workshop on Network and system support for games, NetGames '07, September 19-20, 2007, Melbourne, Australia, p.37-42.
- Chen, J., Wu, B., Delap, M., Knutsson, B., Lu, H. and Amza, C., 2005. Locality aware dynamic load management for massively multiplayer games, Proceedings of the Tenth ACM SIGPLAN symposium on Principles and practice of parallel programming, PPOPP '05, June 15-17, 2005, Chicago IL, USA, p.289-300.
- Chen, K.T., Huang, P., Huang, C.Y. and Lei, C.L., 2005. Game traffic analysis: an MMORPG perspective, Proceedings of the international workshop on Network and operating systems

- support for digital audio and video, NOSSDAV '05, June 13-14, 2005, Stevenson WA, USA, p.19-24.
- Claypool, M., 2005. The effect of latency on user performance in Real-Time Strategy games. *Computer Networks*, 49(1), 52-70.
- Cordeiro, D., Goldman, A. and Silva, D.D., 2007. Load balancing on an interactive multiplayer game server, *Proceedings of the 13th International Euro-Par Conference, Euro-Par '07, August 28-31 2007, Rennes, France*, p.184-194.
- Harscik, S., Petlund, A., Griwodz, C. and Halvorsen, P., 2007. Latency Evaluation of Networking Mechanisms for Game Traffic, *Proceedings of the Sixth Workshop on Network and System Support for Games, NETGAMES '07, September 19-20, 2007, Melbourne, Australia*, p.129-134.
- Henderson, T., 2001. Latency and user behaviour on a multiplayer game server, *Proceedings of the Third International COST264 Workshop on Networked Group Communication, NGC '01, November 07-09, 2001, London, UK*, p.1-13.
- Joe, I., 1996. Packet loss and jitter control for real-time MPEG video communications. *Computer Communications*, 19(11), 901-914.
- Lebres, I., Rita, P., Moro, S. and Ramos, P., 2018. Factors determining player drop-out in Massive Multiplayer Online Games. *Entertainment Computing*, 26, 153-162.
- Lee, B. and Chang, J., 2016. Packet loss concealment based on deep neural networks for digital speech transmission. *IEEE/ACM Transactions on Audio, Speech and Language Processing (TASLP)*, 24(2), 378-387.
- Lee, K., Ko, B. and Calo, S., 2005. Adaptive server selection for large scale interactive online games. *Computer Networks*, 49(1), 84-102.
- Mohanty, R., Ravi, V. and Patra, M.R., 2010. Web-services classification using intelligent techniques. *Expert Systems with Applications*. 37(7), 5484-5490.
- Munro, J., Appiah, K. and Dickinson, P., 2014. Investigating informative performance metrics for a multicore game world server. *Entertainment Computing*, 5(1), 1-17.
- Reid, N.P. and Seide R., 2002. *Wi-Fi (802.11) Network Handbook*, First edition, Berkeley CA, USA, McGraw-Hill Osborne Media.
- Rumelhart, D.E., Hinton, G.E. and Williams, R.J., 1986. Learning internal representations by error propagation. *Parallel distributed processing: explorations in the microstructure of cognition (MIT Press)*, Volume 1, July 1986, Cambridge MA, USA, p.318-362.
- Shanahan, J.G., 2000. *Soft Computing for Knowledge Discovery: Introducing Cartesian Granule Features*, First edition, Meylan, France, The Springer International Series in Engineering and Computer Science.
- URL-1, 2004. *Voice and Video Enabled IPsec VPN Solution Reference Network Design*, Cisco Systems, http://www.cisco.com/application/pdf/en/us/guest/netsol/ns171/c649/ccmigration_09186a008074f2d8.pdf
- URL-2, 2005. *Star Wars® Battlefront IITM Server Manager Users Guide*, Black Bag Operations and Lucasfilm Ltd., https://hiddenarrows.com/sites/default/files/utilities/SWBF2_BBO_SM-RM_User_guide.pdf
- Zander, S., Leeder, I. and Armitage, G., 2005. Achieving Fairness in Multiplayer Network Games through Automated Latency Balancing. *Proceedings of the ACM SIGCHI International Conference on Advances in computer entertainment technology, ACE '05, June 15-17 2005, Valencia, Spain*, p.117-124.

Trakya Havzası Kuzebatısında Hamitabat Formasyonu Denizaltı Yelpeze Kumtaşlarının Rezervuar Potansiyeli

Reservoir Potential of the Hamitabat Formation Submarine Fan Sandstones, Northwest of Thrace Basin

Aynur BÜYÜKUTKU^{*1,a}, Aylin GEÇER^{2,b}

¹Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 06830, Ankara

²Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06100, Ankara

• Geliş tarihi / Received: 27.02.2019 • Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 20.10.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 11.11.2019

Öz

Hamitabat Formasyonu kumtaşlarında yapılan sedimentolojik ve sediment petrografik incelemeler Trakya Havzası kuzeybatısında büyük bir denizaltı yelpaze oluşumunu göstermiştir. Bu çalışma ile Trakya Havzası kuzeybatısında açılan 16 adet sondaj kuyusundan alınan kumtaşı karot örneklerinin sedimentolojik depolanma, sediment petrografik ve petrofiziksel özelliklerinden yararlanarak Hamitabat Formasyonu kumtaşlarının rezervuar özellikleri ortaya çıkarılmıştır. Kuyulardan alınan örnekler üzerinde yapılan litoloji, sedimentolojik yapı, doku ve sediment petrografi analizlerine göre Hamitabat Formasyonu kumtaşları 3 ayrı litofasiyeye (A, B ve C) ayrılmıştır. Litofasiyes A kumtaşları kaba tane boyuna (0.5-1.0 mm) sahip olup, düz-teğet tane ilişkili, yarı yuvarlak- yarı köşeli ve orta-kötü boylanmalı olup, denizaltı yelpaze oluşumunun üst yelpaze bölümüne karşılık gelir. Litofasiyes B kumtaşları orta tane boyuna (0.25-0.5 mm) sahip olup, yarı yuvarlak-yuvarlak taneli, iç-dış bükey tane ilişkili, orta-iyi boylanmalı tanelerden oluşur ve denizaltı yelpaze oluşumunun orta yelpaze bölümüne karşılık gelir. Litofasiyes C kumtaşları ise çok ince (0.12 mm<) tanelerden oluşmuş olup, denizaltı yelpaze oluşumunun alt bölümüne karşılık gelip, rezervuar özelliği sunmazlar. Litofasiyes A kumtaşları çapraz tabakaların fazlalığı, yüksek kil içeriği, az oranda ikincil çözünme ile oluşmuş gözenek alanlarına göre 0.1-10 mD düşük permeabilite, %6-12 düşük porozite değerleri ile orta kalite rezervuar özelliğine sahiptir. Litofasiyes B kumtaşları ise düşük kil içeriği, daha geniş gözenek boğazı çapları ile 16-104 mD yüksek permeabilite, %15-24 yüksek porozite değerleri ile daha iyi bir rezervuar kaya özelliği sunarlar. Bu çalışmaya göre Trakya Havzası kuzeybatısında Hamitabat Formasyonu Litofasiyes B kumtaşları hidrokarbonun geldiği seviyeye karşılık gelmektedir. Hamitabat Formasyonu kumtaşlarının denizaltı yelpaze oluşumunun orta yelpaze bölümlerinin (Litofasiyes B), üst yelpaze bölümlerine (Litofasiyes A) göre çok daha yüksek hidrokarbon potansiyeline sahip olduğu saptanmıştır.

Anahtar kelimeler: Denizaltı Yelpezesi, FTIR (Fourier Dönüşümlü İnfrared), Hidrokarbon, Permeabilite, Porozite, Rezervuar

Abstract

Sedimentological and sedimentary petrographic investigations of the Hamitabat Formation sandstones exhibited a huge submarine fan formation in the northwest of Thrace Basin. In this study reservoir properties of Hamitabat Formation were found out according to sedimentological storage, sedimentary petrographic and petrophysical properties of the sandstone-core samples taken from 16 wells in the northwest of the Thrace Basin. According to analyses of the lithology, sedimentologic structure, texture and sedimentary petrography of the well samples the Hamitabat Formation sandstones were separated into three distinct lithofacies (A, B, and C). Lithofacies A sandstones exhibit coarse grain sizes (0.5-1.0 mm), smooth-point grain contact, subrounded-subangular grains, moderate-bad sorting, and corresponds to upper part of submarine fan formation. Lithofacies B sandstones exhibit medium grain sizes (0.25-0.5 mm), subrounded-rounded grains, concave-convex grain contact, moderate-good sorting, and corresponds to middle part of submarine fan formation. Lithofacies C sandstones exhibit very fine grain sizes (0.12 mm<) corresponds to lower part of submarine fan formation, and nonreservoir facies. Lithofacies A sandstones have medium quality reservoir property due to abundance of cross bedding, higher clay content, less pore areas formed by secondary dissolution, low permeability (0.1-10 mD) and porosity (6-12%). Lithofacies B sandstones have better reservoir properties than Lithofacies A due to fewer clay content, large pore throat, high permeability (16-104 mD) and porosity (15-24%). According to this study hydrocarbons come from Hamitabat Formation Lithofacies B sandstones in the Thrace Basin. Mid part (Lithofacies B) of the Hamitabat Formation submarine fan sandstones have higher hydrocarbon potential than its upper part (Lithofacies A).

Keywords: Submarine Fan, FTIR (Fourier Transform Infrared), Hydrocarbon, Permeability, Porosity, Reservoir

*^a Aynur BÜYÜKUTKU; mxwb2448@yahoo.com, Tel: (0544) 319 79 44, orcid.org/0000-0002-4058-0527

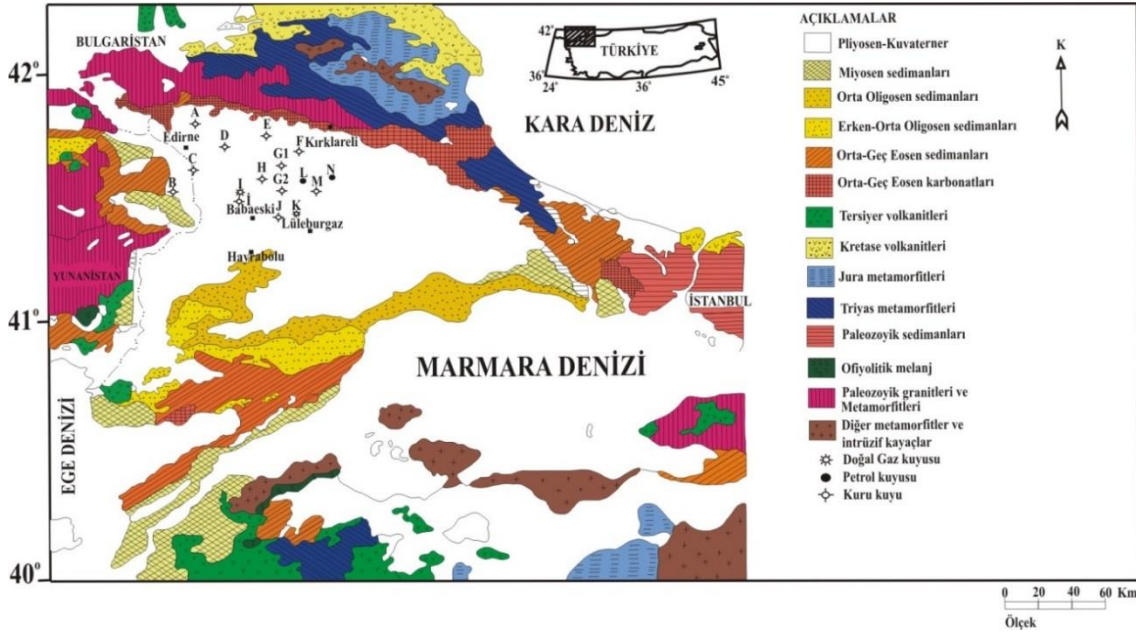
^b orcid.org/0000-0002-7470-9560

1. Giriş

Trakya Havzası ülkemizin en önemli doğal gaz potansiyelinde olup, en geniş yayılıma sahip (1500 m²) Senozoyik (Paleojen-Neojen) sedimanter havzalarından birisidir. Trakya Havzası batıda Yunanistan, Bulgaristan ve Rodop masifi, kuzeyde Istranca masifi, Bulgaristan ve Karadeniz, doğuda Marmara Denizi'nin bir bölümü ve İstanbul Paleozoğiyi, güneyde Marmara Denizi, Çanakkale Boğazı, Saroz

Körfezi ve Ege Denizi'nin kuzey bölümü ile sınırlanmıştır (Şekil 1).

Havza'da stratigrafi, tektonik ve petrol jeolojisini konu alan pek çok çalışma mevcuttur (Burke ve Uğurtaş, 1974; Keskin, 1974; Sonel, 1983a, b; Turgut vd., 1983; Yılmaz, 1995; Görür ve Okay, 1996; Büyükutku, 1998; Büyükutku, 2003; Büyükutku, 2005; Büyükutku, 2006; Büyükutku ve Eseller, 2009 vb.)



Şekil 1. Trakya Havzası ve çevresinin basitleştirilmiş jeoloji haritası ile kuyuların lokasyonları (Turgut vd., 1991, Büyükutku, 1998)

Trakya Havzası kuzeybatısında yapılan bu çalışmada Orta-Geç Eosen Hamitabat Formasyonu kumtaşlarını kesen 16 adet sondaj kuyusundan alınan karot numuneleri litoloji, sedimentolojik yapı ve doku, sedimanter petrografi, diyajenez ve rezervuar karakterleri açısından değerlendirilmiştir (Şekil 1). Oligosen-Eosen sedimanter istifinin kalınlığı havzada 8000-9000 m'ye kadar ulaşmaktadır. Havzanın stratigrafi ve fasiyes farklılıklarından çoğu, açılmış kuyulardan elde edilen yeraltı verileri (kuyu loglarıyla) ile sağlanmaktadır (Büyükutku ve Sonel, 1996). Bu çalışmada kuyu log korelasyonları ve litostratigrafik korelasyonlar 4 kuyu (B, C, D ve E) için sunulmuştur (Şekil 2).

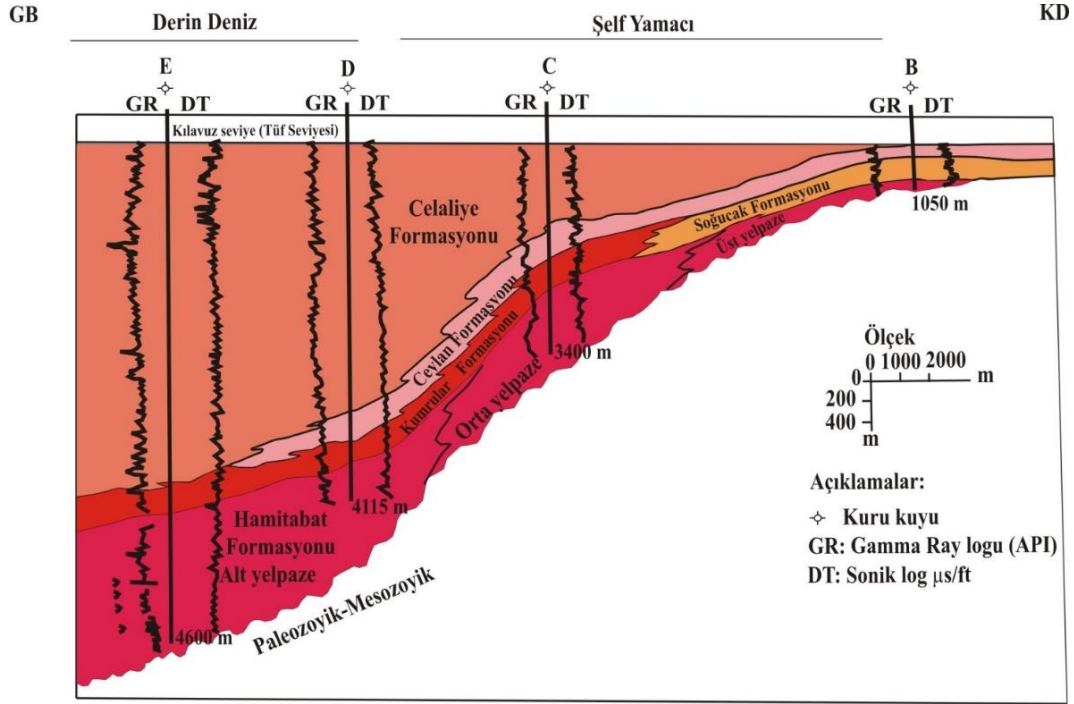
Hamitabat Formasyonu kumtaşları gri-beyaz renkli, ince orta ve kaba taneli, genellikle poroziteli (%4-25), 600-2000 m kalınlığında çakıl ve kumtaşı tabakaları içermekte olup, kumtaşları ile aratabakalı, organik maddece zengin, koyu gri-

siyah renkli şeyl tabakaları gözlenmektedir (Siyako, 2006). Trakya Havzası kuzeybatısının genelleştirilmiş stratigrafi kesiti Şekil 3'te verilmiştir.

Trakya Havzası petrol, daha çok doğal gaz üreten bir havza özelliğinden dolayı günümüze kadar pek çok çalışmaya konu olmasına rağmen, Hamitabat Formasyonu kumtaşlarının havza modeli net bir şekilde ortaya konulamamıştır. Esasen denizaltı yelpazeleri dünyada en önemli petrol potansiyeline sahip rezervuarlardandır (Pettingill ve Weimer, 2002; Sandrea, 2004; Lech vd., 2016; Nicholson vd., 2008; Richards vd., 1998; Maravelis ve Zelilidis, 2012; Weimer ve Link, 1991). Dünya üzerinde 6 kıtada 18 havzada 500 m'den daha derin alanlarda (zonlarda) 58 milyon varil petrol ve doğal gaz keşfedilmiştir. Çoğu kaynaklar, Meksika Körfezi, Brezilya ve Batı Afrika kıyılarında bulunmuştur (Pettingill ve Weimer, 2002). Bu çalışmaya göre Trakya

Havzası kuzeybatısında türbiditik istif özelliği sunan Hamitabat Formasyonu'nun hidrokarbona doymun orta yelpaze bölümünden halen gaz ve petrol üretimi yapılmaktadır.

Bu özelliği ile paleocoğrafik önemi olan Hamitabat Formasyonu kumtaşları ticari hidrokarbon araştırması yapan pek çok yerli ve yabancı petrol şirketinin dikkatini çekmektedir.



Şekil 2. Trakya Havzası kuzeybatısı şelf yamacı ve derin deniz sedimantasyonu ile Orta-Geç Eosen birimlerinin log korelasyonları ile elde edilmiş litofasiyes ilişkilerini ve Hamitabat Formasyonu denizaltı yelpaze bölümlerini gösteren GB-KD doğrultulu litostratigrafi kesiti (Büyükutku, 1998'den değiştirilerek alınmıştır)

Trakya Havzası'nda havzanın lokasyon özelliği, 8000-9000 m kalınlığa ulaşan sedimanter istifleri, organik maddece zengin şeylleri ile derin zonlarda Orta-Geç Eosen yaşlı Hamitabat Formasyonu kumtaşlarından çoğunlukla gaz, bazende petrol üretimi yapılmaktadır. Bu havzada derin zonlardaki organik maddeli şeyllerden gelen gaz ve petrol Hamitabat kumtaşlarında kapanlanmaktadır (Büyükutku, 1998). Hamitabat Formasyonu kumtaşlarında porozite değerleri %24'e permeabilite değerleri ise 104 mD' ye kadar ulaşır. Bu çalışmada Trakya Havzası kuzeybatısında açılan sondaj kuyularından (16 adet) sadece üçünün kuyu kesiti verilmiştir (M, H ve J). En az 2 kuyu kesitinde türbiditik akıntılarla kontrol edilen sedimantasyon çakıltaşı, çakıltaşı-kumtaşı, kumtaşı-şeyl ardalanması şeklinde yukarı doğru tane boyu azalan tarzda denizaltı yelpaze çökellerinden oluşmaktadır.

Bu çalışmanın amacı Hamitabat Formasyonu kumtaşlarının sedimantolojik yapı, doku, sedimanter petrografi ve rezervuar kalitesi

açısından incelenmesidir. Çalışmada, kumtaşlarının mineralojik bileşimi, petrofiziksel parametreleri (porozite, permeabilite ve kapiler basınç), hidrokarbon varlığının belirlenmesi, hidrokarbon fonksiyonel gruplarının absorbansı ile permeabilite arasındaki ilişkinin kurulması ve hidrokarbon araştırmaları için önem arz eden bir sedimantolojik modelin ortaya konulması hedeflenmiştir.

Bu çalışma sonucunda Trakya Havzası kuzeybatısında bir denizaltı yelpaze oluşum modeli ortaya çıkarılmıştır. 16 adet sondaj kuyusunda çalışılan Hamitabat Formasyonu kumtaşları 3 litofasiyese (A, B ve C olmak üzere) ayrılmıştır. A ve B litofasiyelerinde litoloji çakıltaşı, çakıltaşı-kumtaşı, kumtaşı-şeyl ardalanması şeklinde yukarı doğru tane boyu azalan tarzda denizaltı yelpaze çökellerinden oluşmaktadır. Litofasiyes A'da kumtaşı oranı fazladır (>%70). Litofasiyes B'de kumtaşı şeyl oranı yaklaşık eşit olup Litofasiyes C'de ise şeyl oranı fazladır (>%70).

Eratem	Sistem	Seri	Kaya Birimleri		Litoloji	Kalınlık (m)	Açıklamalar	
			Grup	Formasyon				
Senozoyik	Neojen	Miyosen-Pliosen	Ergene	Çelebi-Çöpköy Nç-ç		100	Nç-ç: Çakıltaşı-silttaşı	
				Oligosen	Yeni Muhacir	Danışment Pd2		100-200
	Osmancık Po		150			Po: Kumtaşı		
	Mezardere Pm		600			Pm: Şeyl-kumtaşı-az marn		
	Paleojen	Eosen	Geç	Keşan	Celaliye Pc2		200	Pc2: Şeyl-kumtaşı ardalanması, tüf banlı
					Ceylan Pc1		850	Pc1: Genellikle marn, kireçtaşı-tüf-kumtaşı banlı
					Soğucak Ps		260	Ps: Resif karmaşığı
					Koyun- baba Pko		100	Pko: Çakıltaşı, az kumtaşı
					Kumrular Pk		170	Pk: Kireçtaşı-kumtaşı-tüf ardalanması
	Paleozoyik Mesozoyik			Istranca	Hamitabat Ph		1300	Ph: Çakıltaşı-kumlu çakıltaşı, kumtaşı-şeyl ardalanması
						Temel karmaşığı		

Ölçeksiz

Şekil 3. Trakya havzası kuzeybatısının litostratigrafi birimleri ve genel özellikleri (Sonel ve Büyükutku, 1995'ten değiştirilmiştir.)

2. Genel Jeoloji ve Stratigrafi

Trakya Havza'sının temelini Paleozoyik ve Mesozoyik yaşlı magmatik ve metamorfik kayalar oluşturur (Şekil 1). Temel kayalarını kuzeyde Istranca dağlarında, batıda Rodop masifinde, güneyde Kuzey Anadolu fay zonu ile Sakarya kıtasında ve doğuda İstanbul Boğazı çevresinde görmek mümkündür. Istranca masifi granitik-metamorfik bir temel olup Permiyen-Erken Mesozoyik yaşlı metamorfik birimlerden oluşmuştur (Çağlayan, 1995).

Bölgede stratigrafi, tektonik ve petrol jeolojisi ile ilgili pek çok çalışmaya rastlamak mümkündür. Holmes (1961), Druitt (1961), Kemper (1961), Ünal (1967) çalışmalarında havzanın stratigrafik çatısını kurmuşlardır. Sungurlu (1971) Karadeniz sahillerinde mostra veren Orta-Geç Eosen yaşlı taban klastikleri ve resifal kireçtaşlarının transgresif çökeller olduğunu belirtmiştir. Turgut vd. (1983) stratigrafi ve petrol jeolojisi ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Perinçek (1987) Kırklareli-Lüleburgaz ve Babaeski fay zonları olmak üzere üç fay zonu ayırarak havzada yanal atımlı bir fay sistemini ortaya çıkarmıştır.

Üşümezsoy vd. (1995) Eosen zamanında Trakya Havzası'nın oluşumu ve tektonik gelişiminden bahsetmiştir. Eosen'de tektonik gerilmelerle ilişkili, transgresif bir istifin varlığından, sonrasında (Oligosen'de) sıkışma tektoniği etkisinde kalan regresif çökellerin oluştuğundan bahsetmiştir. Görür ve Okay (1996), Büyükutku (2005) yaptıkları çalışmalarında Trakya Havzası'nın bir çarpışma kuşağında yayönü havza şeklinde oluştuğunu belirtmişlerdir.

Havzada Orta- Geç Eosen'in başlarında başlayan sedimantasyon güneybatıdan kuzey-kuzeydoğu yönünde gelişen transgresif bir denizin etkisiyle oluşmuştur (Şekil 2). Hızla çöken ve bol miktarda klastik malzeme (8000-9000 m'lik bir sediman istifi) ile beslenen havzada Orta-Geç Eosen'de ince ve kaba taneli klastiklerden oluşan filiş türü kalın bir istif çökelmiştir. Fakat çökelme karakteri her yerde aynı olmamıştır. Çökelme öncesi havzada mevcut paleoyükselimler, basamak faylar ve havzayı çevreleyen kristalin masifler sedimantasyon karakterini büyük ölçüde etkilemişlerdir. Havzanın derin ve geçiş zonlarında türbiditik kumtaşı-şeyl ardalanmasından oluşan birimler çökelirken, buna

karşın sığ alanları oluşturan kuzey ve kuzeydoğudaki platform alanlarında ve paleoyükselimlerde marn ve karbonat türü fasiyesler çöklemiştir. Platform alanlarının şelf yamaçlarında ve paleoyükselimlerde yer yer resifler (biyojenik kireçtaşı) oluşmuştur. Havzada Orta-Geç Eosen süresince görülen aktif bir volkanizma, çökellerin yer yer tuf aratabakaları ile araldanmasını sağlamıştır (Turgut vd. 1983; Büyükkutku, 1998). Erken Oligosen sonlarına doğru transgresif dönem sona ermiş havzada genel bir regresif çökme evresi başlamıştır. Eosen boyunca havzada hakim olan çökme ve çökme sona ermiş, temeli etkileyen tektonizma da etkisini yitirmiştir. Regresif dönemde çevredeki tektonizmanın etkinliğini kaybetmesi, havzanın kaba klastiklerle beslenmesini önlemiş, havzada daha çok kalın gölsel şeyl, marn ve kireçtaşları ile kömür ve flüvyal (akarsu oluşuğu) karakterde kumtaşı ve silttaşlarından oluşan bir çökel istif gelişmiştir. Bu dönemde delta ve göl çökelleri izlenmiştir. Erken Oligosen-Erken Miyosen aralığında havzanın dolmasını sağlayan, prodelta-delta, göl-bataklık ortamlarında çökelen regresif bir istif gelişmiştir (Kasar, 1987). Miyosen sonlarında havzanın büyük bir kısmı karasal ortama dönüşerek çakıltası, silttaşı ve kömürlerden oluşan kalın bir istif çöklemiştir (Şekil 3). Trakya havzasında kömür taşıyan karasal sedimanlar Erken-Orta Miyosen'de deniz seviyesi düşmesi ile ifade edilen gölsel ortamda depolanmıştır (Bozcu vd. 2015, Ediger, 1990, Siyako vd. 1989).

Hamitabat formasyonu temel üzerine taban konglomerası ile transgresif olarak gelmektedir (Yılmaz ve Polat 1998). Havzada temel üzerine uyumsuz olarak gelen Hamitabat Formasyonu gri renkli çakıltası, kumlu çakıltası, kumtaşı ve kumtaşı-siyah bitümlü şeyl araldanmasından oluşmaktadır ve türbiditik özelliktedir (Şekil 2, 3). Koyunbaba Formasyonu genellikle çakıltası, az oranda kumtaşlarından oluşmaktadır, yer yer tuf bantları içerir. Birimi oluşturan sedimanlar kötü, çok kötü boylanmalı olup, tanelerin yarı köşeli-yarı yuvarlaklaşmış olmaları, çökellerin çok az taşındığını ve kaynak alanının havzaya yakın olduğunu düşündürür. Kuzey şelf alanında ve paleo-yükselim alanlarında yayılım gösteren Soğucak Formasyonu açık gri-bej renkte, mikritik, killi, yer yer bol fosil içerikli (alg, mercan, bryozoa, bentik ve planktonik fauna) kireçtaşlarından oluşmaktadır (Büyükkutku, 1998, Büyükkutku ve Eseller, 2009). Kumrular Formasyonu kumlu kireçtaşı, marn, tuf ve tüfit araldanmasından oluşan bir birimdir. Celaliye Formasyonu genellikle tuf ve şeyl içerikli olup,

dasitik ve andezitik karakterli tüfler Eosen volkanizması ile oluşmuştur. Ceylan Formasyonu da tuf ve marn içeriklidir. Havzada tüflerden ikincil kırık ve çatlak porozitelerinden dolayı hidrokarbon üretimi yapılmaktadır (Büyükkutku, 2006). Kumrular ve Celaliye Formasyonları derin denizel ortamda oluşmuş türbiditik karakterli istiflerdir (Şekil 2). Oligosen yaşlı Mezardere Formasyonu organik maddece zengin koyu gri-siyah renkli şeyl ile kumtaşı ve marnlardan oluşmaktadır. Siyako (2006)'nın çalışmasında belirttiği gibi Osmancık Formasyonu kumtaşları deltayik rezervuar özelliği sunarken, Danişment Formasyonu organik maddece zengin kaynak kaya özeliğindeki şeyl-kumtaşı araldanmasından oluşmaktadır. Havzada çakıltası-kumtaşı ve silttaşlarından oluşan Miyo-Pliyosen çökelleri, alttaki bütün birimleri uyumsuz olarak örtmektedir (Şekil 3).

3. Analitik Yöntemler

Trakya Havzası kuzeybatısında açılan 16 adet sondaj kuyusunda geçilen Hamitabat Formasyonu kumtaşlarının litoloji, sedimantolojik yapı ve doku özellikleri ile sedimanter petrografileri kuyulardan alınan kumtaşı karotları üzerinde yapılan görsel gözlemler ve ince kesit çalışmaları ile optik mikroskop aracılığıyla belirlenmiştir. Kumtaşı sınıflaması ince kesitler üzerinde Folk (1970)'a göre sedimanter petrografi analizleri ile yapılmıştır. Analizler Hamitabat Formasyonu kumtaşlarına ait 20 adet karot örneği, 1500 adet ince kesitte (nokta sayma cihazı kullanılarak her bir ince kesitte 100 nokta sayılmıştır) yapılmıştır.

Önceki çalışmalar; organik maddenin şeyllerde bulunduğunu ve Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektroskopinin örnekteki hidrokarbon varlığını ve mineral tiplerini tespit etmek için kullanılabileceğini bildirmişlerdir (Shoval ve Nathan, 2011; Alstadt vd., 2012). Ayrıca, FTIR spektroskopisi ile, kil minerallerinin karakterizasyonu (Awaja ve Bhargava, 2006; Breen vd., 2008; Herron vd., 2014) kumtaşı rezervuarlarında hidrokarbon üretimine kil minerallerinin olumsuz etkisi nedeniyle petrol rezervuar çalışmaları için önemlidir. Bu çalışmada, azaltılmış toplam yansıma-FTIR (ATR-FTIR) yöntemi Hamitabat formasyonu bitümlü kumtaşı örneklerine ilk kez uygulanacaktır. ATR tekniği infrared analizlerinin örnek hazırlama, spektral tekrarlanabilirlik gibi önemli problemlerin üstesinden gelmek için seçilmiştir (Adamu, 2010; Udvardi vd., 2014). FTIR spektrometre (Nicolet Magna 750) bitümlü kumtaşında organik örneklerin kimyasal kökenini,

organik yapıyı ve otijenik kil tipini belirlemek için kullanılmıştır. FTIR analizleri ODTÜ laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Hamitabat Formasyonu kumtaşlarının rezervuar kalitesini yorumlayabilmek amacıyla 40 karot numunesi üzerinde (2.5 cm çapında, 5-6 cm boyunda silindirik karot numuneleri) porozite ve permeabilite analizleri yapılmıştır. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Laboratuvarlarında porozite analizleri Helyum gaz porozimetresi, permeabilite analizleri Temco RCH model nitrojen permeametre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kapiler basınç testi (Temco model) ölçümleri ise 8 adet numune üzerinde yapılmış olup, 13 mm çapında, 10-25 mm uzunluğundaki parça kumtaşı numuneleri kullanılmıştır.

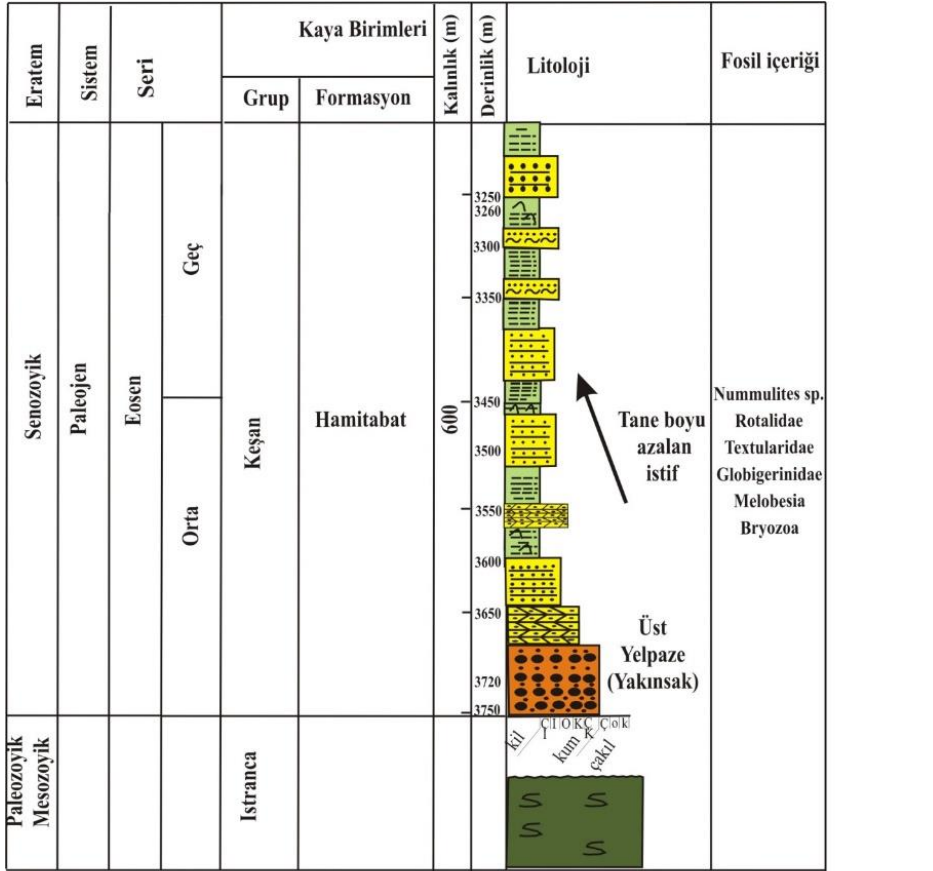
4. Bulgular ve Tartışma

4.1. Hamitabat Formasyonu'nun Depolanma Ortamı

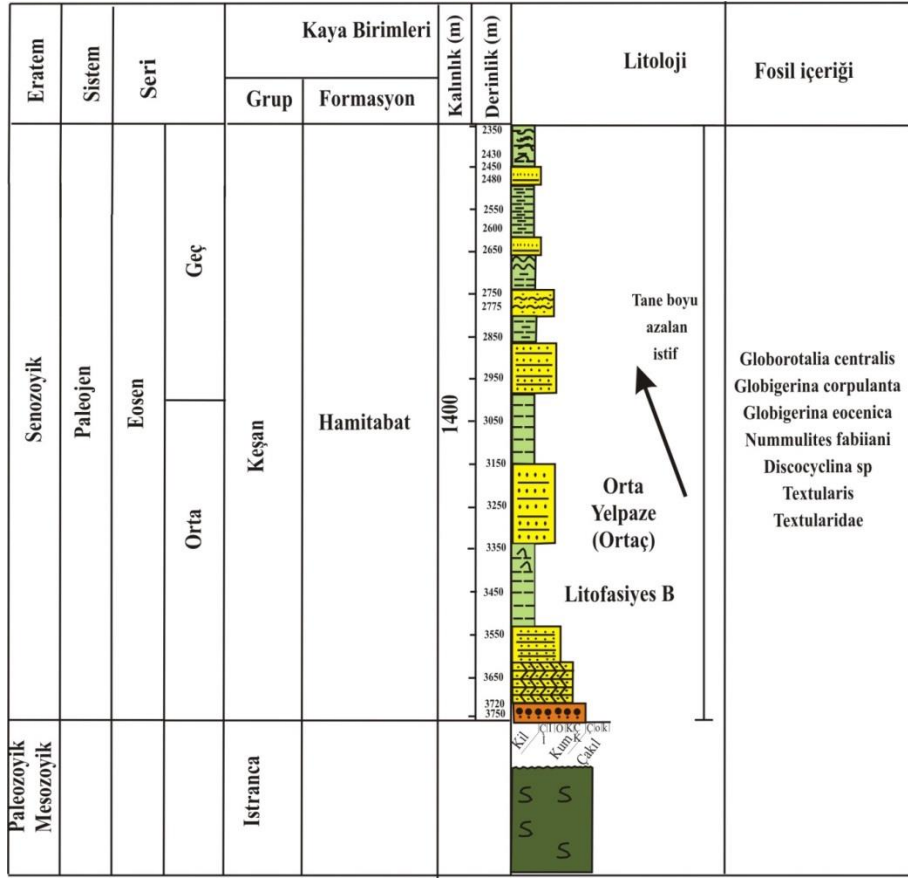
Hamitabat Formasyonu ilk defa [Esso \(1960\)](#)'nın bölgede yaptığı litostratigrafi çalışmasında tanımlanmıştır, Daha sonra, [Keskin \(1974\)](#)

tarafından Yeniköy Formasyonu olarak adlandırılmıştır. Hamitabat Formasyonu kumtaşları [Kasar vd \(1987\)](#) ile [Turgut \(1997\)](#)'un havza güneyinde tanımladıkları Gaziköy formasyonu ve Keşan Grubu ile, [Sonel \(1983a\)](#)'ın havza kuzeyi için tanımladığı Yeniköy formasyonu ile denestirilebilir. Önceki çalışmalardan farklı olarak formasyon ismi bu çalışmada Hamitabat Formasyonu olarak kullanılmıştır. Hamitabat Formasyonu yüzeyde yüzlek vermemesine rağmen ([Siyako, 2006](#)), açılan 16 adet sondaj kuyusunun hemen hemen hepsinde geniş yayılım sunmaktadır. Bu çalışmada Hamitabat formasyonu kumtaşlarının sedimantolojik ve sedimanter petrografik özelliklerinin iyi bir şekilde izlendiği H, M ve J kuyu kesitleri verilmiştir (Şekil 4, 5, 6).

Trakya Havzası kuzeybatısında Hamitabat Formasyonu kumtaşlarında kuyu kesitlerinde izlendiği üzere türbiditik akıntılarla kontrol edilen sedimantasyon çakıltaşı, çakıltaşı- kumtaşı, kumtaşı-şeyl ardalanması şeklinde yukarı doğru tane boyu azalan şekilde, denizaltı yelpaze çökellerini oluşturmuştur.



Şekil 4. H kuyusunda kesilen Hamitabat Formasyonu Litofasiyes A kumtaşları



Açıklama

- Oygu, dolgu yapısı
 Paralel laminalanma
 Çapraz tabakalanma
 Kumtaşı
 Akma, kaval yapısı
 Ripple laminalanma
 Siyah bitümlü şeyl
 Çakıltaşı-kaba kumtaşı ardalanması
 Çİ: Çok ince kum, İ: İnce kum, O: Orta kum, K: Kaba kum, ÇK: Çok kaba kum, Ç: İnce çakıl, o: Orta çakıl, k: Kaba çakıl

Şekil 5. M kuyusu Hamitabat Formasyonu Litofasiyes B kumtaşları

Bu çalışmada H, M ve J kuyularından alınan karotların litolojik, yapısal ve dokusal özellikleri görsel gözlemlerle sedimantolojik ve optik mikroskop kullanılarak sedimanter petrografik olarak tanımlanmıştır. Hamitabat kumtaşları A, B ve C olmak üzere 3 litofasiyeye ayrılmıştır (Şekil 4, 5, 6).

Hamitabat Formasyonu kumtaşlarının denizaltı yelpaze çökelleri yakınsak (Litofasiyes A), ortaç (Litofasiyes B) ve iraksak (Litofasiyes C) olmak üzere 3 bölümden oluşmuştur (Şekil 7).

H kuyu kesitinde Litofasiyes A transgressif istif (yukarı doğru tane boyu azalan) özelliğinde olup gri, açık gri çakıltaşı, orta kaba kumtaşı, genellikle kaba kumtaşları ve şeyl ardalanmasından oluşur. Bu litofasiyeste kumtaşının şeyle oranı yüksektir (>%70). Tabanda kalın, kumlu matriks destekli, yarı köşeli-yarı yuvarlak 3 -5 mm çapında kötü boylanmalı çakıltaşıları yer alır. Bu istif paralel, çapraz tabakalanmalı, oygu-dolgu yapısı, kaval ve akma yapıları içeren ve biyotürbasyonlu kaba

taneli türbiditik kumtaşı ve organik maddeli siyah şeyllerle ardalanmalı olarak devam eder (Şekil 4).

M kuyu kesitinde Litofasiyes B kumtaşları da türbiditik karakterli kumtaşı- siyah şeyl ardalanmasından oluşur. Kumtaşının şeyle oranı yaklaşık eşittir (Şekil 5). Litofasiyes B kumtaşları gri, bej renkli kumtaşları olup, orta taneli, orta-iyi boylanmalı, yarı yuvarlak-yuvarlak tanelidir. Bu kumtaşları laminalı olup, normal derecelenmeli, akma-kaval yapıları ve çapraz tabakalanmalar içermektedir (Şekil 5).

Yay önü havza özelliği sunan Trakya Havzası'nda sedimanlar genel olarak K-G istikametli eski bir akıntı ile taşınmışlardır (Büyükutku, 2005). J kuyu kesitinde Litofasiyes C'de şeylin kumtaşına oranı yüksektir (>%70). İnce tabakalı (<20 cm), çok ince taneli kumtaşları, akma (denizaltı yelpaze oluşumlarında yaygın gözlenen kontur yapıları) yapıları sunarken, iz fosilli ve laminalı organik maddeli siyah şeyllerle ardalanmalıdırlar (Şekil 6). Formasyon yaşı içermiş olduğu bentik ve pelajik fosillere göre Orta-Geç Eosen olarak belirlenmiştir (Örçen ve Büyükutku, 1997).

Üst Sistem	Sistem	Seri	Kaya Birimleri		Kalmık (m)	Derinlik (m)	Litoloji	Fosil içeriği
			Grup	Formasyon				
Senozoyik	Paleojen	Eosen	Geç	Keşan	Hamitabat	3972	Alt Yelpaze (İraksak)	Globorotalia centralis Globigerina corpulanta Globigerina eocenica Nummulites fabiani Discocyclus sp Textularis Textularidae
						4150		
Paleozoyik	Mesozoyik		Orta	Keşan	Hamitabat	4250		
						4350		
				Istranca		4450		

Açıklama

Oygu, dolgu yapısı	Paralel laminalanma	Çapraz tabakalanma	Kumtaşı
Akma (Kontur yapısı)	Ripple laminalanma	Siyah bitümlü şeyl	Çakıltaşı-kaba kumtaşı ardalınması

Çİ: Çok ince kum, İ: İnce kum, O: Orta kum, K: Kaba kum, ÇK: Çok kaba kum, Ç: İnce çakıl, o: Orta çakıl, k: Kaba çakıl

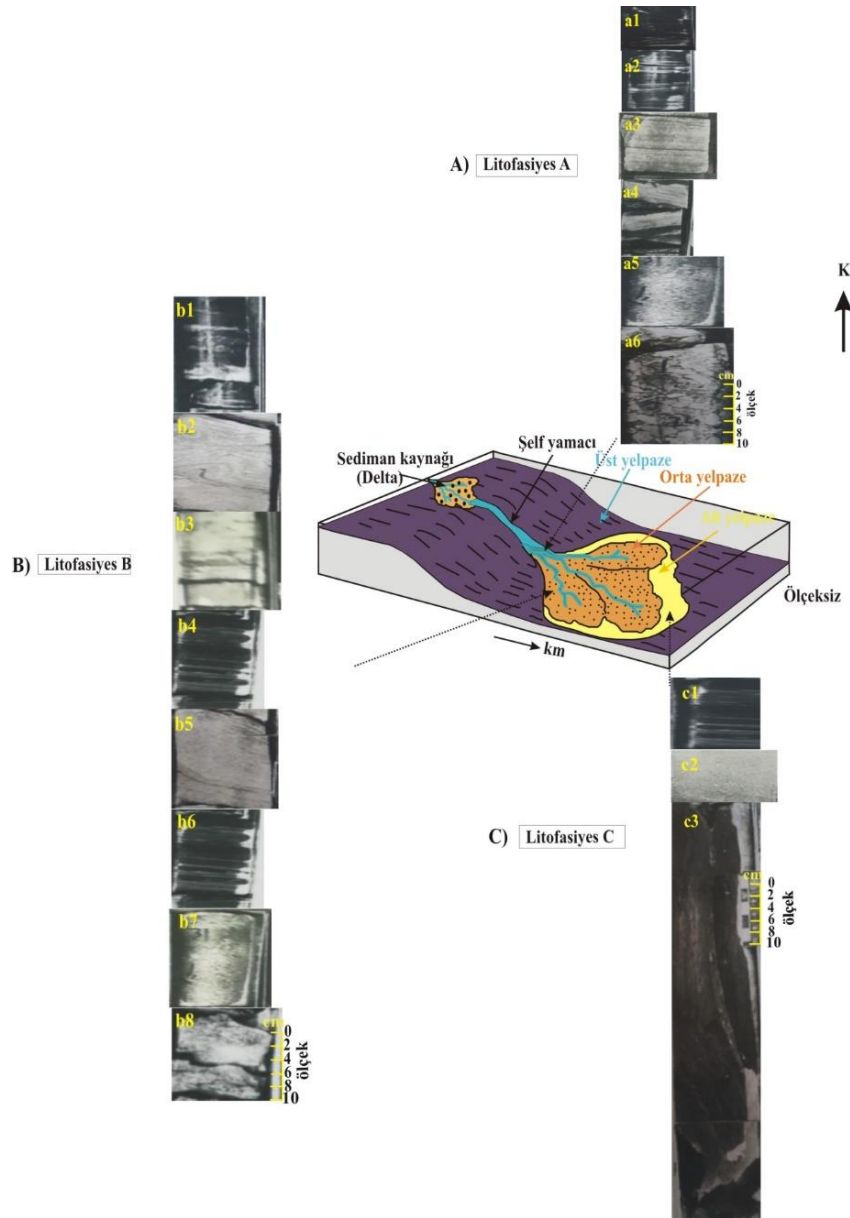
Şekil 6. J kuyusu Hamitabat Formasyonu Litofasiyes C kumtaşları

Hamitabat Formasyonu Litofasiyes A kumtaşları kil içeriği yüksek, moloz akmaları içeren, kaba taneli, yarı köşeli-yarı yuvarlak olup bitümlü şeyllerle ardalınmalı, orta porozite ve permeabilite içeriğine sahip kumtaşlarından oluşur. Bu karakterleri sedimanların türbiditik akıntılarla denizaltı yelpazenin yakınsak bölümünde depolandığını düşündürmüştür. Litofasiyes B kumtaşları paralel laminalanmalı, biyoturbasyonlu, orta taneli, orta-iyi boylanmalı olup, siyah şeyllerle ardalınmalıdır. Bu karakterleri sedimanların türbiditik akıntılarla denizaltı yelpazenin ortaç bölümünde depolandığını düşündürmüştür. Kumtaşlarının porozite ve permeabilitesi iyidir. Litofasiyes C kumtaşları ise çok ince taneli gri kumtaşı, bitümlü siyah şeyl ardalınmasından oluşur. Ana litofasiyes karakterleri paralel-yarı paralel geometri, laminalı şeyl, akma (kontur) yapılarıdır (Şekil 6). Litofasiyes C'de bu özellikler sedimanların düşük enerjili ve rezervuar olmayan bir ortamda yine türbiditik akıntılarla denizaltı yelpazenin ıraksak kısmında depolandığını göstermektedir (Shanmugam ve Muiola, 1988).

Hamitabat Formasyonu'na içermiş olduğu bentik ve pelajik fosillere göre Orta-Geç Eosen yaşı verilmiştir. Formasyonda Globorotalia centralis, Globigerina Corpulenta, Globigerina eocenica, Nummulites fabiani vb fosilleri izlenmiştir (Şekil 4, 5, 6; Örcen ve Büyükutku, 1997). Çoğunlukla çamurtaşlarında izlenen bu fosiller sedimanların derin denizel ortamlarda depolandığını göstermektedir (Armstrong ve Brasier, 2005).

4.2. Petrografik analizler

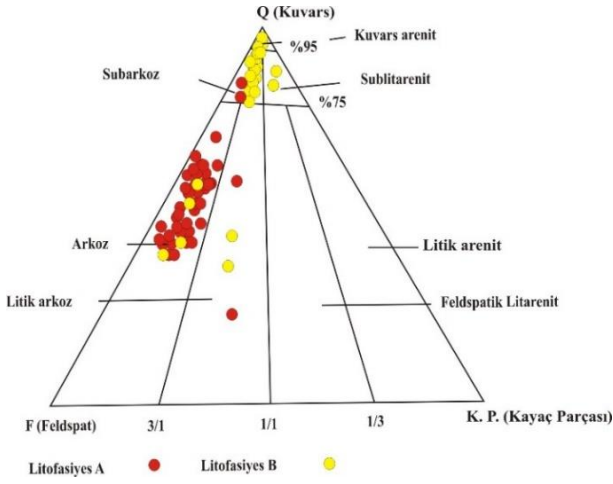
Hamitabat Formasyonu Litofasiyes A ve B kumtaşlarının farklı petrografik özellikler sunduğu gözlenmiştir. Kumtaşları Folk'a göre arkoz, subarkoz ve kuvars arenitik sınıfındadır (Şekil 8; Folk, 1970). İnce kesitler üzerinde optik mikroskop ile mineral tür ve yüzdeleri, tane gözenek ilişkileri, gözenek türü, kil içerip içermediği, bağlayıcı türü ve tane boyu, boylanma, yuvarlaklık gibi dokusal parametreler incelenmiştir.



Şekil 7. Hamitabat denizaltı yelpaze kumtaşlarının çökelme modeli A) Litofasiyes A kumtaşları. Üst yelpaze (yakınsak türbidit çökelleri): a1. Bitümlü şeyl, a2. Oygu dolgu yapısı, a3. Paralel laminalı orta taneli kumtaşı, a4. Çapraz tabakalı kumtaşı, a5. Kaba taneli kumtaşı a6. Çakıltaşı. H kuyusu, derinlik: 3590 m B) Litofasiyes B kumtaşları. Orta yelpaze (ortaç türbidit çökelleri): b1.Oygu dolgu yapısı, b2.Akma yapısı, b3.Orta taneli paralel laminalı kumtaşı, b4.Paralel laminalı organik maddeli şeyl, b5. Çapraz laminalanma, b6.Paralel laminalı organik maddeli şeyl, b7. Orta taneli kumtaşı, b8. Çakıltaşı. M kuyusu, derinlik: 3560 m. C) Litofasiyes C kumtaşları. Alt yelpaze (ıraksak türbidit çökelleri): c1. Paralel laminalı bitümlü şeyl c2. Kumtaşı c3. Akma (Kontur) yapısı sunan şeyl, J kuyusu, Derinlik: 3980 m.

Litofasiyes A kumtaşlarında porozitenin çoğu birincil ve taneler arası olup, daha az oranda ikincil tanelerarası ve tane içi (çözünme) porozite izlenmiştir. Erken Fe-kalsit çimento diyajenezin erken evrelerinde gözeneği kapatırken, geç diyajenez aşamasında çözünerek gözenekliliği artırmıştır. Petrografik ince kesitlerde gerek geç diyajenetik Fe-kalsit çimento, gerekse feldspat minerallerinin çözünmesi ile ancak %2 lik bir ikincil çözünme porozitesi izlenmiştir (Büyükutku, 2003).

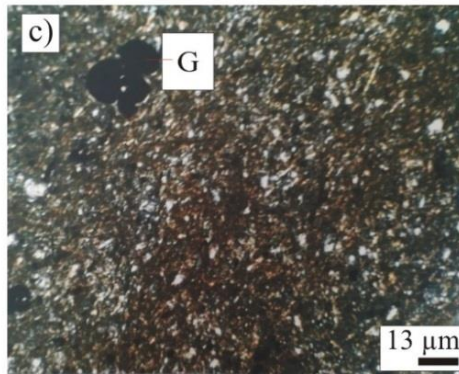
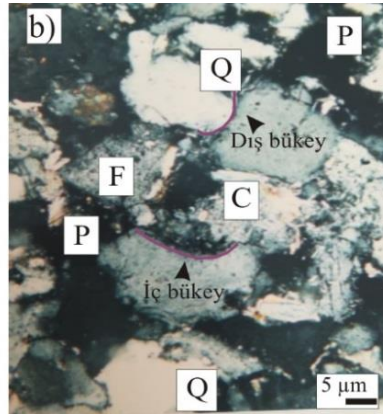
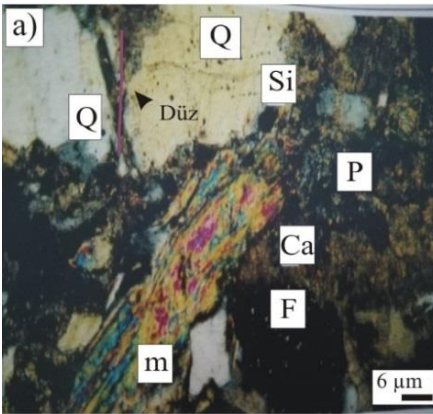
Litofasiyes B kumtaşlarında da birincil ve taneler arası gözeneklilik yaygındır. Litofasiyes B kumtaşlarında erken Fe-kalsit çimento diyajenezin erken evrelerinde gözeneği kapatırken, geç diyajenez aşamasında feldspat minerallerinin çözünmesiyle de birlikte Litofasiyes A'ya göre gözenekliliği daha çok artırmıştır. Litofasiyes A başlıca çakıltaşı, genellikle kaba kumtaşı (0.5-1.0 mm), az oranda orta kumtaşı, ince kumtaşı-şeyl ardalanması şeklindedir. Kumtaşının şeyle oranı yüksektir.



Şekil 8. Hamitabat Formasyonu kumtaşlarının Folk (1970)'a göre sınıflaması

Kumtaşları arkozik türde, kaba taneli, yarı yuvarlak- yarı köşeli, orta-kötü boylanmalı olup, teğet-düz tane ilişkisine sahiptir (Şekil 9a). Petrografik kesitte kil ve demiroksit minerallerinin gözeneği kapatarak porozite ve permeabiliteyi azalttığı gözlenmiştir (Büyükutku, 2003). Bu tür otijenik mineraller rezervuar özelliklerini olumsuz olarak etkiler ve hidrokarbon akışını engeller. Kalsit minerali geç

ve erken diyajenetik Fe-kalsit minerali olarak gözlenmiştir. Geç diyajenetik Fe-kalsit ve feldspat minerallerinin çözünmesi ile kumtaşlarında ikincil porozite artışları izlenmiştir (Şekil 9a). Litofasiyes B kumtaşları tabanda ince bir çakıl seviyesi ile başlarken, genel olarak orta taneli kumtaşı, kumtaşı- şeyl ardalanması içerir. Kumtaşı şeyl oranı yaklaşık eşittir. Litofasiyes B kumtaşları, orta tane boyuna sahip (0.25-0.5 mm), orta-iyi boylanmalı, yarı yuvarlak-yuvarlak taneli, subarkoz ve kuvars arenitik kumtaşı türündedir (Şekil 9b). Litofasiyes B kumtaşlarında petrografik ince kesitlerde erken karbonat çimento (Fe-kalsit) gözeneği kapatırken, geç karbonat çimento (Fe- kalsit) da izlenen çözümler poroziteyi ve permeabiliteyi olumlu olarak etkilemiştir. Litofasiyes A kumtaşlarına göre daha düşük kil içeriği söz konusudur (Büyükutku, 2003). Kumtaşlarının orta iyi boylanmalı, yarı yuvarlak-yuvarlak taneli, subarkoz ve kuvars arenitlerden oluşması ve düşük kil içeriği Litofasiyes A'ya göre daha iyi rezervuar karakteri sunmasına sebep olmuştur. Yapılan petrografik analizlerde Litofasiyes B kumtaşlarının Litofasiyes A'ya göre daha temiz ve daha geniş gözenek çapları içerdiği izlenmiştir.



◀ **Şekil 9.** Hamitabat Formasyonu kumtaşlarının petrografik mikrofotografaları
a) Kaba taneli (0.5-1.0 mm), kötü boylanmalı, yarı köşeli-yarı yuvarlak taneli, gözeneği dolduran mika minerali (m), arkozik kumtaşı. (Q) kuvars, (Si) kuvars büyümesi, (F) feldspat, (Ca) Geç Fe- kalsit çimento. Çimento ve Feldspat çözünmesi ile oluşmuş porozite (P). Litofasiyes A, H kuyusu, 3590 m, Ölçek: 6 µm
b) Subarkozik kumtaşı, orta tane boyu (0.25-0.5 mm), iyi boylanma, yuvarlak-yarı yuvarlak taneli, düşük kil içeriği (C), yaygın feldspat çözünme porozitesi (P), (Q) kuvars, (F) feldspat, Litofasiyes B, M kuyusu, 3560 m, Ölçek: 5 µm
c) Çok ince tane boyu (0.12 mm'den küçük), Globigerina (G) fosili, Litofasiyes C, J kuyusu, 3980 m, Ölçek: 13 µm

Litofasiyes C kumtaşları çok ince tane boyuna sahip ($0.12 \text{ mm} <$) olup, sık dokulu birimin rezervuar özelliği sunmadığı görülmüştür.

4.3. Diyajenez

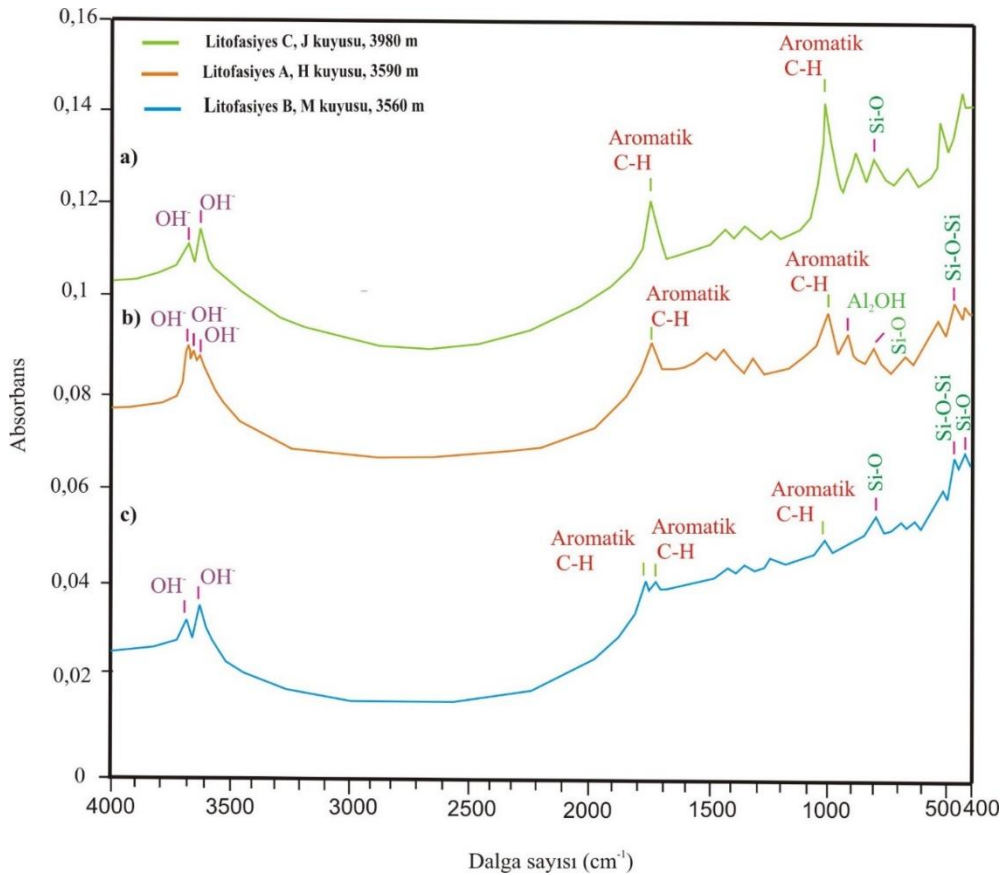
Hamitabat Formasyonu kumtaşlarının diyajenetik safhaları; Erken diyajenezden geç diyajeneze doğru sırasıyla, klorit, siderit, erken poikilotopik Fe-kalsit çimento, illit, kuvars büyümesi, geç diyajenetik Fe kalsit çimento, feldspat ve geç diyajenetik kalsit çimentonun çözünmesi ile ikincil gözenek alanlarının gelişmesi ve kaolinit şeklinde belirlenmiştir (Buyukutku, 2003). Hamitabat Formasyonu kumtaşlarında klorit mineralleri tane kaplayıcı olarak yaygındır. Kuvars büyümeleri ve erken Fe kalsit çimento ile kaolinit mineralleri gözenek dolgulayıcı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu prosesleri takip eden ikincil gözeneklilik oluşumları yaygındır. İkincil gözenek alanları (porozite) feldspat ve geç Fe-kalsit çimentonun çözünmesi ile oluşmuştur. Litofasiyes A kumtaşlarında diyajenetik kil minerallerinin gözenekliliği %11'den %4'e kadar azalttığı Modal Analiz (Nokta sayacı) yöntemi ile yaklaşık olarak petrografik ince kesitlerde

izlenmiştir. Litofasiyes B kumtaşlarında kil oranı daha düşük miktarlardadır (Buyukutku, 2003).

4.4. Spektral analiz

Bu çalışmada ATR tekniğini kullanarak FTIR Analizi ile bitümlü kumtaşı örnekleri incelenmiştir (Şekil 10). FTIR spektrumları Van der Marel ve Beutelspacher (1976)'ya göre değerlendirilmiştir. Litofasiyes C kesitinin IR spektrumu 3700 ve 3620 cm^{-1} 'de yapısal hidroksil pikleri göstermektedir (Şekil 10a). Kuvars mineralinin Si-O gerilmesi 796 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Aromatik CH (1761 , 1000 cm^{-1}) pikleri Şekil 10a'da görülmektedir.

Litofasiyes A kesitinin IR spektrumunda 3700 , 3668 , 3620 cm^{-1} 'de yapısal hidroksil pikleri gözlenmiştir (Şekil 10b) ve kaolinit varlığını göstermektedir. Kuvars mineralinin Si-O gerilmesi 796 cm^{-1} 'de belirlenmiştir. Aromatik C-H (1761 , 1000 cm^{-1}) pikleri Şekil 10b'de görülmektedir. 915 ve 467 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla Al_2OH ve Si-O-Si deformasyon piklerine karşılık gelmektedir.



Şekil 10. Hamitabat Formasyonu a) Litofasiyes C, J kuyusu, 3980 m, b) Litofasiyes A, H kuyusu, 3590 m, c) Litofasiyes B, M kuyusu, 3560 m, örneklerinin FTIR spektrumları

Litofasiyes B kesiti örneğinin IR spektrumu 3700 ve 3620 cm^{-1} 'de yapısal hidroksil pikleri göstermektedir (Şekil 10c). Kuvars mineralinin Si-O gerilmesi ve feldspat mineralinin Si-O deformasyonu sırasıyla 796 ve 427 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 467 cm^{-1} 'deki pik Si-O-Si deformasyonuna karşılık gelmektedir. Aromatik C-H (1780,1720, 1000 cm^{-1}) pikleri Şekil 10c'de görülmektedir.

Örneklerde belirlenen ana hidrokarbon fonksiyonel grupları aromatik C-H pikleridir (Şekil 10a, 10b, 10c). Permeabilite ölçümlerine göre Litofasiyes B'deki permeabilite değerleri Litofasiyes A'daki permeabilite değerlerinden on kat daha yüksektir. FTIR analizlerine göre hidrokarbon piklerinin absorbansı daha az geçirgen olan Litofasiyes A örneklerinde daha geçirgen olan Litofasiyes B örneklerine göre daha yüksektir. Hidrokarbon fonksiyonel gruplarının absorbansı ve permeabilite arasında ters orantılı bir ilişki gözlenmiştir.

5. Tartışma

5.1. Rezervuar Kalitesi

Hamitabat Formasyonu kumtaşlarının Litofasiyes C fasiyesi yüksek şeyl oranı, çok ince tane boyu, bol kil içeriği kesif ve sık dokulu olmasından dolayı çok düşük porozite permeabilite değerleri içermekte olup, rezervuar özelliği sunmamaktadır.

Litofasiyes A kumtaşlarında porozitenin çoğu birincil ve taneler arası olup, daha az oranda ikincil tanelerarası ve tane içi (çözünme) porozite izlenmiştir. Erken Fe-kalsit çimento diyajenezin erken evrelerinde gözeneği kapatırken, geç diyajenez aşamasında çözünerek gözenekliliği artırmıştır. Petrografik ince kesitlerde gerek geç diyajenetik Fe-kalsit çimento, gerekse feldspat minerallerinin çözünmesi ile ancak %2 lik bir ikincil çözünme porozitesi izlenmiştir (Büyükutku, 2003).

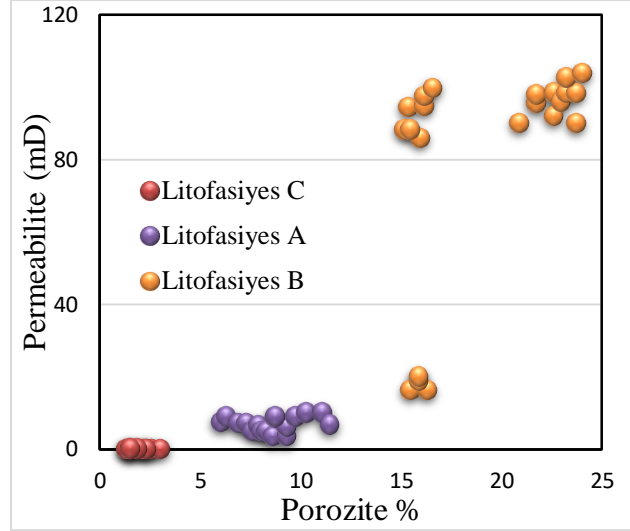
Litofasiyes B kumtaşlarında ise erken Fe-kalsit çimento diyajenezin erken evrelerinde gözeneği kapatırken, geç diyajenez aşamasında feldspat minerallerinin çözünmesiyle birlikte Litofasiyes A'ya göre gözenekliliği daha çok artırmıştır.

Litofasiyes A ve B kumtaşlarının porozite ve permeabiliteleri birbirinden farklıdır (Şekil 11). Litofasiyes B kumtaşları Litofasiyes A'ya göre daha yüksek porozite (15-24%) ve permeabilite (16-104 mD) değeri sunmaktadır. Bu durum Litofasiyes B kumtaşlarının düşük kil içeriği, orta-

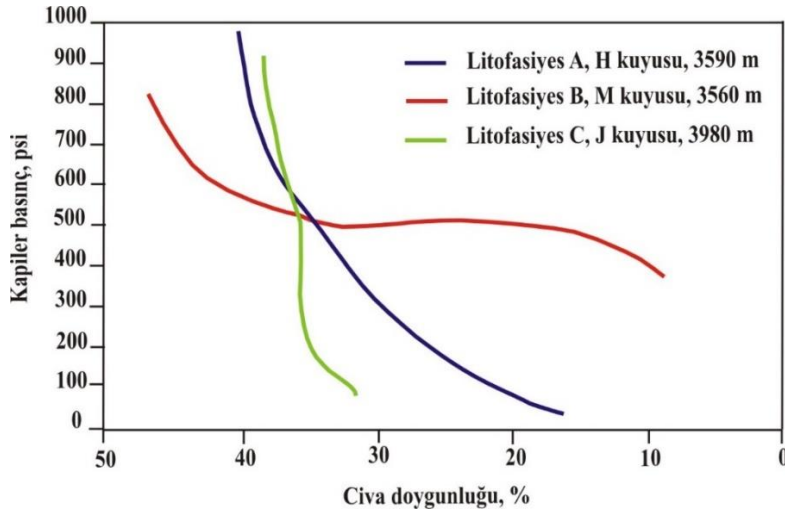
iyi boylanma, yarı yuvarlak-yuvarlak tanelerin hakimiyeti, mineral ve çimento çözünmeleri ile oluşmuş daha büyük gözenek çapları içermesi ve daha yaygın olarak kuvars arenit ve subarkozik kumtaşı türünün fazla olmasından kaynaklıdır.

Sedimanter petrografik çalışmalarda Litofasiyes A kumtaşlarının yüksek kil içeriği ve buna bağlı olarak küçük gözenek çapı, daha az ikincil çözünme porozitesi içerdiği ve arkozik kumtaşı türünde oldukları gözlenmiştir. Litofasiyes A kumtaşlarının permeabilite değerleri 0.1-10 mD, porozite değerleri %6-12 arasında değişmekte olup, Litofasiyes B kumtaşlarına göre daha düşüktür (Şekil 11). Bu sebeplerden dolayı Litofasiyes B kumtaşlarına göre daha düşük bir rezervuar karakteri sergilemektedir.

Litofasiyes B kumtaşı fasiyesinde porozite ve permeabilite değerleri iyi bir korelasyon sunar (Şekil 11). Petrografik analizlerden izlendiği üzere permeabilitenin gözenek dolgusu diyajenetik çimento ile kontrol edildiği görülmüştür. Litofasiyes A kumtaşlarında gözenek dolgusu şeklinde izlenen otijenik kil minerallerinin permeabiliteyi önemli oranda azalttığı gözlenmiştir (Şekil 9a). Porozite ve permeabilite değerlerinin Litofasiyes B'ye göre daha düşük olması bunun kanıtıdır. Litofasiyes B kumtaşları 16-104 mD permeabilite, %15-24 porozite değerleri ile daha iyi bir rezervuar kaya özelliği sunarlar. Petrografik ince kesitlerde erken Fe-kalsit çimento gözeneği kapatırken, geç Fe-kalsit çimento ve Feldspat minerallerinde izlenen çözünmeler poroziteyi ve permeabiliteyi olumlu olarak etkilemiş ve artırmıştır. Kapiler basınç testlerinde rezervuar kayalarda gözenek çapı dağılımı önemlidir. Gözenek çaplarının 0.5 μm 'den küçük olması mikroporozite oluşturarak, permeabiliteyi azaltıp rezervuar kayacın kalitesini negatif olarak etkiler (Pittman, 1979). Hamitabat Formasyonu kumtaşlarının kapiler basınç eğrileri grafik şeklinde verilmiştir (Şekil 12). Litofasiyes A kumtaşları Litofasiyes B'ye göre daha düşük permeabilite ve porozite değeri ile birlikte, yüksek kil içeriğinden dolayı daha küçük gözenek çapı (1-2 μm) sunmakta olup, kapiler basınç eğrisi x eksenine açıktır. Litofasiyes B kumtaşları, litofasiyes A'ya göre daha büyük gözenek çapı (2-5 μm), içermekte olup, kapiler basınç eğrisi x eksenine paraleldir. Litofasiyes C kumtaşlarında gözenek çapı çok küçük olduğundan (0.5 μm <) kapiler basınç eğrisi y eksenine paraleldir. Tüm bu verilere göre Hamitabat Formasyonu Litofasiyes A kumtaşları orta, Litofasiyes B kumtaşları iyi rezervuar kalitesi gösterirken, Litofasiyes C kumtaşları rezervuar karakteri sunmazlar.



Şekil 11. Hamitabat Formasyonu kumtaşlarının porozite permeabilite grafiği



Şekil 12. Hamitabat Formasyonu kumtaşlarının kapiler basınç (psi)-civa doygunluğu(%) grafiği

Denizaltı yelpazeleri dünyanın en önemli petrol potansiyeline sahip rezervuarlarından birini oluştururlar. Trakya Havzası kuzeybatısında Orta-Geç Eosen Hamitabat kumtaşları bir denizaltı yelpaze çökelleri oluşturmuştur (Şekil 7). Havzada sedimantasyon türbiditik akıntılarla kontrol edilirken, gravite akımı bir delta kompleksinden kaynaklanarak güneye doğru tane boyu azalarak devam eder (Büyükutku, 1998).

Bu çalışmaya göre Trakya Havzası kuzeybatısında Hamitabat Formasyonu kumtaşlarının denizaltı yelpaze çökellerinin orta yelpaze bölümü (Litofasiyes B fasiyesi kumtaşları) yüksek rezervuar potansiyeline sahiptir. Çalışma alanında gaz ve petrol üretimi yapılan seviyelerin büyük çoğunluğunun Litofasiyes B kumtaşları olduğu görülmüştür. Hamitabat Formasyonu'nun koyu

gri-siyah şeylleri kaynak kaya özelliğindedir. Havzada Hamitabat Formasyonu'nun organik maddece zengin şeyllerinden türeyen hidrokarbon gözenekli ve geçirgen kumtaşlarında kapanlanmıştır (Büyükutku, 1998). Hamitabat Formasyonu şeylleri için; TOK (Toplam organik madde miktarı): 0.65-2.88 %, T_{max} (sıcaklık): 457-465 °C olup, bu değerler olgun kaynak kayaya işaret ederler. Havzada daha çok Tip III kerojen türü olmak üzere Tip II kerojen de saptanmıştır. Organik jeokimya verilerine göre şeyller kaynak kaya özelliğine sahip olup, daha çok gaz olmak üzere kimi seviyelerden petrol de üretmektedir (Büyükutku, 1998). Bu çalışma ile Hamitabat Formasyonu kumtaşları için bir havza modeli ortaya çıkarılarak (denizaltı yelpaze), rezervuar karakterleri ortaya konulmuştur. Bu çalışmaya göre Litofasiyes B kumtaşları iyi rezervuar kaya

özelliği, Litofasiyes A kumtaşları ise orta rezervuar karakteri sunmakta olup, her ikisi de diyajenetik kapan türündedir.

6. Sonuçlar

Hamitabat Formasyonu kumtaşları arkoz, subarkoz ve kuvars arenitik sınıfındadır. Litofasiyes A kumtaşlarında arkoz türü fazla olmasına karşın, Litofasiyes B kumtaşlarında kuvars arenit ve subarkoz türü daha fazladır. Kuyulardan alınan karot numuneleri üzerinde yapılan sedimantolojik, yapısal, dokusal ve ince kesitlerde sedimanter petrografik özelliklere göre Hamitabat Formasyonu kumtaşları Litofasiyes A, B, C olmak üzere 3 litofasiyeye ayrılmıştır. Hamitabat Formasyonu kumtaşlarının rezervuar kalitesini belirlemek amacıyla porozite, permeabilite ve kapiler basınç testi analizleri yapılmıştır. Litofasiyes A kumtaşları 0.1-10 mD permeabilite, %6-12 porozite değerleri, 1-2 mikron gözenek çapı değerleri ile orta kalite rezervuar özelliğine sahip iken, Litofasiyes B kumtaşları 16-104 mD permeabilite, %15-24 porozite değerleri, 2-5 mikron gözenek çapı değerleri ile iyi rezervuar kaya özelliği sunmaktadırlar. Litofasiyes C kumtaşları ise sık dokulu, çok ince taneli, bol kil içeriğinden dolayı rezervuar kaya özelliği göstermezler. Litofasiyes B fasiyesi kumtaşlarının iyi rezervuar kaya olma nedeni; düşük kil içeriği, orta-iyi boylanma sunması, yarı yuvarlak-yuvarlak tanelerin hakimiyeti, daha büyük ikincil gözenek çapları içermesi ve kuvars arenit ve subarkozik kumtaşı türünün fazla olmasından dolayıdır. Trakya Havzası kuzeybatısında Orta-Geç Eosen Hamitabat Formasyonu kumtaşlarının denizaltı yelpaze çökelleri şeklinde olduğu ortaya çıkarılmış ve bir model ile gösterilmiştir. Bu çalışmaya göre Trakya Havzası kuzeybatısında Hamitabat Formasyonu kumtaşlarının Litofasiyes A fasiyesi kumtaşları denizaltı yelpaze çökellerinin üst bölümüne (yakınsak türbidit çökeller), Litofasiyes B fasiyesi kumtaşları orta bölümüne (ortaç türbidit çökeller), Litofasiyes C kumtaşları ise alt bölümüne (ıraksak türbidit çökeller) karşılık gelir. FTIR analizleri örneklerdeki ana hidrokarbon fonksiyonel gruplarının aromatik C-H pikleri olduğunu göstermektedir. Permeabilite ölçümlerine göre Litofasiyes B'deki permeabilite değerleri Litofasiyes A'daki permeabilite değerlerinden on kat daha yüksektir. FTIR analizlerine göre hidrokarbon piklerinin absorbansı daha az geçirgen olan Litofasiyes A örneklerinde daha geçirgen olan Litofasiyes B örneklerine göre daha yüksektir. Hidrokarbon fonksiyonel gruplarının

absorbansı ve permeabilite arasında ters orantılı bir ilişki gözlenmiştir. Bu çalışmaya göre Litofasiyes B kumtaşları iyi rezervuar kaya özelliği, Litofasiyes A kumtaşları ise orta rezervuar karakteri sunmakta olup, her ikisi de diyajenetik kapan türündedir.

Teşekkür

Yazarlar Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı'na sağladıkları data ve laboratuvar imkanlarından dolayı teşekkür ederler.

Kaynaklar

- Adamu, M.B., 2010. Fourier transform infrared spectroscopic determination of shale minerals in reservoir rocks. Nigerian Journal of Basic and Applied Science, 18, 6-18.
- Alstadt, K.N., Katti, D.R. ve Katti, K.S., 2012. An in situ FTIR step-scan photoacoustic investigation of kerogen and minerals in oil shale. Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc., 89, 105–113.
- Awaja, F. ve Bhargava, S., 2006. The prediction of clay contents in oil shale using DRIFTS and TGA data facilitated by multivariate calibration. Fuel, 85, 1396–1402.
- Bozcu, M., Akgün, F., Gürdal, G., Bozcu, A., Kapan Yeşilyurt, S., Karaca, Ö. ve Akkiraz, M. S., 2015. Evolution of Çan- Etili (Çanakkale-NW Turkey) Lignite Basin: Sedimentology, petrology, palynology and lignite characterization. International Journal of Sediment Research, 30, 197–203.
- Breen, C., Clegg, F., Herron, M.M., Hild, G.P., Hillier, S., Hughes, T.L., Jones, T.G.J., Matteson, A. ve Yarwood, J., 2008. Bulk mineralogical characterisation of oilfield reservoir rocks and sandstones using Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy and Partial Least Squares analysis. Journal of Petroleum Science and Engineering, 60, 1-17.
- Burke, W. F. ve Uğurtaş, G., 1974. Trakya Havzası'nın sismik yorumlanması, 2. Petrol Kongresi, Türkiye, s. 227-248.
- Büyükutku, A., 1998. Trakya Havzası kuzeybatısı Orta-Üst Eosen birimlerinin (Keşan grubu) petrol jeolojisi açısından incelenmesi, Doktora Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Büyükutku, A. G., 2003. The Diagenesis of Middle Eocene Sandstones from the Western Thrace Basin, Turkey. Geological Society of India, 62, 83-90

- Büyükutku, G. A., 2005. Sandstone Petrology and Tectonostratigraphic Terranes of the Northwestern Thrace Basin, Turkey. *Journal Geological Society of India*, 65/2, 231-238.
- Büyükutku, A. G., 2006. Diagenesis of Upper Eocene volcanoclastic rocks and its relevance to hydrocarbon exploration in the Thrace Basin, Turkey. *Energy Sources, Part A*, 28, 1039-1049.
- Büyükutku, A. G. ve Eseller, G., 2009. The reservoir potential of the Upper Eocene carbonates of the Northern Thrace Basin. *Energy Sources, Part A*, 31(1), 25-30.
- Büyükutku, A.G. ve Sonel, N., 1996. Lithostratigraphic correlation of the northwest of Thrace basin (Turkey) by using well logs, Integration of information between oil drilling and hydrogeology of deep aquifers, Regional seminar, Proceedings, s. 405-419, Jordan.
- Çağlayan, M.A., 1995. Istanca masifinin Mesozoyik-Alt Tersiyer'deki evrimi ve Trakya Baseni'nin gelişimindeki rolü. *Trakya Havzası Jeoloji Sempozyumu Bildiri Özleri, Lüleburgaz*, s.1.
- Druiit, C.E., 1961. Report on the petroleum prospects of Thrace. Turkey, Turkish Gulf Oil Co.
- Ediger, V.S., 1990. Paleopalynology of coal bearing Miocene sedimentary rocks associate with volcanics of the Biga Peninsula (NW Turkey) and the effect of volcanism on vegetation. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhand*, 180, 259-277.
- Esso, S., 1960. Marmara petrol bölgesi AR/EST/105,106,108 ve 109 hak sıra numaralı sahalara ait terk raporu, Rap. No. 1031.
- Folk, R.L., Andrews, P.B. ve Lewis, D.W., 1970. Detrital sedimentary rock classification and nomenclature for use New Zeland. *N.Z.J. Geol Geops.*, 12.
- Görür, N. ve Okay, A.I., 1996. A fore-arc origin for the Thrace Basin, NW Turkey. *Geologische Rundschau*, 85, 662-668,
- Herron, M.M., Loan, M., Charsky, A.M., Herron, S.L., Pomerantz, A.E. ve Polyakov, M., 2014. Kerogen Content and Maturity, Mineralogy and Clay Typing from DRIFTS Analysis of Cuttings or Core. *Petrophysics*, 55, 435-446.
- Holmes, A.N., 1961. A stratigraphy review of Thrace, TPAO, Rap. No.368
- Kasar, S., 1987. Edirne-Kırklareli-Saray (Kuzey Trakya) bölgesinin jeolojisi, Türkiye 7. Petrol Kongresi, Ankara, Türkiye, p. 281-291.
- Kemper, E., 1961, Kırklareli limestone (upper Eocene) of the Northern Basin, Deilman Bergbau GMBH. Geological report, 37p.
- Keskin, C., 1974. Ergene Havzası kuzeyinin stratigrafisi, Türkiye 2. Petrol Kongresi Tebliğler, Ankara, Türkiye, s.137-163.
- Lech, M.E., Jorgensen D.C, Southby, C., Wang, L., Nguyen, V., Borissova, I. ve Lescinsky, D., 2016. Petroleum Potential of the Gage Submarine Fan, Offshore Perth Basin, Western Australia from Paleogeographic Mapping and Geological Modelling, AAPG/SEG 2015 International Conference and Exhibition, 13-16 Eylül 2015, 1-31.
- Maravelis, A. ve Zelilidis, A., 2012. Porosity-Permeability and Textural Parameters of the Palaeogene Forearc Sedimentary Fill ON Lemnos Island, NE Greece. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 21, 415-438.
- Nicholson, C.J., Borissova, I., Krassay, A.A., Boreham, C.J., Monteil, E., Neumann, V., Di Primo, R. ve Bradshaw, B.E., 2008. New exploration opportunities in the southern Vlaming Sub-basin, The APPEA Journal, 48, 371-379.
- Örçen, S. ve Büyükutku, A.G., 1997. Trakya havzası kuzeybatısının Orta Geç Eosen foraminiferlerinin paleoekolojisi ile bölgenin paleocoğrafyasına bir yaklaşım, Çukurova Üniversitesi Jeo. Müh. Eğitiminin 20. Yılı Sempozyumu Bildiri Özleri, Adana, s.15.
- Perinçek, D., 1987. Trakya Havzası renç fay zonunun sismik özellikleri, Türkiye 7. Petrol Kongresi, Ankara, s.11-21.
- Pettingill, H.S. ve Weimer, P., 2002. Worldwide deepwater exploration and production. *Lead Edge*, 21, 371-376.
- Pittman, E.D., 1979. Porosity, diagenesis, and productive capability of sandstone reservoirs, (Editörler: Scholle, P.A., Schluger, P.R.), *Aspects of Diagenesis: Special Publication-Society of Economic Paleontologists and Mineralogists*, 26, 159-173.
- Richards, M., Bowman, M. ve Reading, H., 1998. Submarine-fan systems I: chracterization stratigraphic prediction. *Marine and Petroleum Geology*, 15, 687-717.
- Sandrea, I., 2004. Deepwater oil discovery rate may have peaked: production peak may follow in 10 years. *Oil Gas Journal*, 28-102.
- Shanmugam, G. ve Moiola, R.J., 1988. Submarine fans: Characteristics, models, classification and

- reservoir potential. *Earth-Science Reviews*, 24(6), 383-428.
- Shoval, S. ve Nathan, Y., 2011. Analyzing the calcination of sulfur-rich calcareous oil shales using FT-IR spectroscopy and applying curve-fitting technique. *J. Therm. Anal. Calorim*, 105, 883-896.
- Siyako, M., Bürkan, K. A. ve Okay, A., 1989. Biga ve Gelibolu Yarımadaı'nın Tersiyer jeolojisi ve hidrokarbon olanakları. *Türkiye Petrol Jeologları Derneği Bülteni*, 1, 183-200.
- Siyako, 2006. Lignitic sandstones of the Thrace Basin. *Mineral Res. Exp., Bull.*, 132, 63-72.
- Siyako, 2006. Trakya Havzası tersiyer birimleri. MTA, Stratigrafi Komitesi Litostratigrafi Birimleri Serisi, 2, 83s
- Sonel, N., 1983a. Stratigraphie von nordteil des Thrakische beckens. *Communicatons de la Faculte des sciences de 'Universite d'Ankara, serie, c1, Geologie*, 90-124, Turguie.
- Sonel, N., 1983b. Aufstellung eines sedimentologischen modells im nordteil des Thrakische beckens und seine erdölmöglichkeiten. *Communicatons de la Faculte des Sciences de 'Universite d'Ankara, serie, c1, Geologie*, 44-72, Turguie.
- Sonel, N. ve Büyükutku, G.A., 1995. Trakya havzası Hamitabat bölgesi Orta Eosen yaşlı kumtaşlarının hazne kaya özellikleri, Trakya Havzası Jeoloji Sempozyumu, Lüleburgaz-Kırklareli, s.64
- Sungurlu, O. 1971. İstanbul Boğazı-Bulgaristan sınırı arasında Karadeniz kıyı alanlarının jeolojisi, T.P.A.O. Rap. No. 535 (yayınlanmamış).
- Turgut, S., Siyako, M. ve Dilki, A., 1983. Trakya Havzası'nın jeolojisi ve hidrokarbon olanakları. *TJK Tebliğler*, 504, 35-46.
- Turgut, S., Türkarıslan, M. ve Perinçek, D., 1991. Evolution of the Thrace Sedimentary Basin and its hydrocarbon prospectivity, generation, accumulation and production of Europe's hydrocarbons. *EAPG, sp. Pub.* 1, 415-437.
- Turgut, S., 1997. Depositional sequences and hydrocarbon potential of the Tertiary sediments of the Eastern Thrace Basin Based on sequence stratigraphic concepts. Doktora tezi, The Middle East Technical University, Ankara.
- Udvardi, B., Kovacs, I.J., Kónya, P., Földvari, M., Fűri, J., Budai, F., Falus, G., Fancsik, T., Szabó, C., Szalai, Z. ve Mihály, J., 2014. Application of attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy in the mineralogical study of a landslide area, Hungary. *Sedimentary Geology*, 313, 1-14.
- Unal, O., T., 1967. Trakya jeolojisi ve petrol imkanları, *Türkiye Petrolleri Rap.No.391*, 865.
- Üşümezsoy, S. Öztunalı, Ö. ve Coşkun, G., 1995. Istranca masifi orojenik kuşağı ve Batı Pontit Bloğu tektonik ilişkisi ve Trakya çanağı açılımı. *Trakya Havzası Jeoloji Sempozyumu Bildiri Özleri, Lüleburgaz*, s.1.
- Weimer, P. ve Link, M. H. 1991. *Seismic Facies and Sedimentary Processes of Submarine Fans and Turbidite Systems*, Springer, New York.
- Van der Marel, H.W. ve Beutelspacher, H., 1976. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*, first ed.; Elsevier: Amsterdam, Holland, 978-0444411877, s.241-248 ve s.305-315.
- Yılmaz, A., 1995. Trakya havzası ve Istrancalarda gravite manyetik model çalışmaları. *Trakya Havzası Jeolojisi sempozyumu Bildiri Özleri, Lüleburgaz*, s.19.
- Yılmaz, Y. ve Polat, A. 1998. Geology and Evaluation of the Thrace Volcanism. Turkey. *Acta Volcano Logica*, 10(2), 293-303.

Effect of Cadmium and Lead on Total Hemocyte Count of *Achroia grisella* Fabr. (Lepidoptera: Pyralidae)

Kadmiyum ve Kurşunun Achroia grisella Fabr. (Lepidoptera: Pyralidae) 'nın Toplam Hemosit Sayısına Etkisi

Nevran Eylem AKMAN GÜNDÜZ*^{1,a}, Sevcan MERCAN^{2,b}, Özgür ÖZCAN^{3,c}

¹Science and Art Faculty, Department of Biology, Ondokuz Mayıs University, 55139, Samsun, Türkiye

²Vocational School of Health Services, Ondokuz Mayıs University, 55139, Samsun, Türkiye

³Samsun Metropolitan Municipality Water and Sewerage Administration, Samsun, Türkiye

• Geliş tarihi / Received: 22.02.2019 • Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 24.10.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 11.11.2019

Abstract

The effect of cadmium (Cd) and lead (Pb) on total hemocyte count (THC) of *Achroia grisella* was examined under laboratory conditions. Larvae were reared on an artificial diet medium contaminated with three different concentrations (50, 100 and 200 mg/kg) of Cd and Pb. In the control group the insects fed a heavy metal free diet. All of the insects were kept at 25 ± 2 °C temperature, $60 \pm 5\%$ relative humidity and 16L:8D photoperiod conditions. The obtained data showed that the total hemocyte count of larvae exposed to Cd resulted in a significant decrease at all concentrations, whereas total hemocyte count of Pb-treated groups decreased only at the highest concentrations of Pb.

Keywords: *Achroia Grisella*, Hemolymph, Total Hemocyte Count

Öz

Kadmiyum (Cd) ve kurşunun (Pb) *Achroia grisella* 'nın toplam hemosit sayısı üzerindeki etkisi laboratuvar koşullarında araştırılmıştır. Larvalar üç farklı konsantrasyonda (50, 100 ve 200 mg/kg) Cd ve Pb ile kontamine olmuş yapay besin ortamında yetiştirilmiştir. Kontrol grubunda böcekler ağır metal içermeyen besin ile beslenmiştir. Tüm böcekler 25 ± 2 °C sıcaklık, $60 \pm 5\%$ bağıl nem (RH) ve 16A:8K fotoperiyot koşullarında tutulmuştur. Elde edilen bulgular kadmiyuma maruz kalan larvaların toplam hemosit sayısının tüm konsantrasyonlarda azaldığını, kurşuna maruz kalanlarda ise toplam hemosit sayısının sadece en yüksek konsantrasyonda azaldığını göstermiştir.

Anahtar kelimeler: *Achroia Grisella*, Hemolenf, Toplam Hemosit Sayısı

*^a Nevran Eylem AKMAN GÜNDÜZ; gunduzeylem@gmail.com, Tel: (0362) 312 19 19, orcid.org/0000-0001-5777-470X

^b orcid.org/0000-0003-0140-6777

^c orcid.org/0000-0003-0661-2350

1. Introduction

Heavy metal pollution in air and water has been associated with various negative effects on insects (Borowska et al., 2004; El-Sheikh et al., 2010; Suganya et al., 2016). Borowska et al. (2004) showed that rearing *Musca domestica* (Diptera: Muscidae) larvae on an artificial media contaminated with copper (Cu), zinc (Zn), lead (Pb) and cadmium (Cd) resulted in their accumulation in the body and this accumulation disturbed the larval development and the survival rate of larvae and pupae. Suganya et al. (2016) studied the toxicity and antioxidant enzymes activity of *Spodoptera litura* (Lepidoptera: Noctuidae) larvae against heavy metal application. They observed that Cd and Pb metals are toxic on *S. litura* larvae and cause strong oxidative stress. In another study El-Sheikh et al. (2010) proved that the larval mortality percent of *Culex pipiens* L. (Diptera: Culicidae) larvae increased as the concentration of heavy metals namely; Cd, Cu, Pb and mercury (Hg) increased. In addition, Bischof (1995) reported that different types of metals significantly affect the biochemical composition of parasitized *Lymantria dispar* (Lepidoptera: Lymantriidae) larvae.

Insect hemocytes are similar to vertebrate leukocytes and the efficiency of the immune system in insects is correlated with the number of hemocytes and their function (Berger and Slavičková, 2008; Borowska and Pyza, 2011). Their primary functions are coagulation, phagocytosis, encapsulation, detoxification, and storage and distribution of nutritive materials (Sanjayan et al., 1996; Eslin and Prévost, 1998; Siddiqui and Al-Khalifa, 2014). Previous studies showed that heavy metals and insecticides have a clear effect on hemocyte profile of insects (Borowska and Pyza, 2011, Kurt and Kayış, 2015).

Achroia grisella (L.) (Lepidoptera: Pyralidae) is a ubiquitous pest species of honey bee colonies globally. Larval stages of this moth species feed on wax, pollen and honey, thereby they cause heavy economic damage in apiculture industry. Due to this reason, many researchers have focused on its biology, behaviour and control. *A. grisella* is also used as a model organism and system for insect physiology, genomic and proteomic investigations (Ellis et al., 2013; Mahgoub et al., 2015; Gleason et al., 2016; Çelik et al., 2017). The aim of this study was to determine the effect of Cd and Pb on total hemocyte number of *A. grisella*.

2. Material and Method

A laboratory stock culture of *A. grisella* has been maintained for several years on an artificial diet of honeycomb (200 g), bran (860 g), glycerol (300 ml), honey (150 ml) and distilled water (150 ml) at the Animal Physiology Research Laboratory, Ondokuz Mayıs university.

The effect of heavy metals on Total Hemocyte Count (THC) of *A. grisella* was tested through diet incorporation assay. *A. grisella* larvae were fed on an artificial diet contaminated with three different concentrations (50, 100 and 200 mg/kg) of Cd or Pb throughout all larval stages. In the control group the insects fed a heavy metal free diet. All of the insects were kept at 25 ± 2 °C temperature, $60 \pm 5\%$ relative humidity (RH) and 16L:8D photoperiod conditions. For analysis of THC of *A. grisella*, last instar larvae were pierced on the first hind leg with a sterile needle. Five μ L of hemolymph was spread on a glass slide and allowed to air dry for 20-30 minutes to facilitate the adhesion of hemocytes to the glass. Cells were fixed in methanol:acetic acid (3:1) for 10 minutes. The slides were stained with Giemsa for 10 minutes and they were rapidly washed with distilled water. After air drying the slides were treated with xylene and then mounted in Entellan. THC were assayed under a Zeiss Primo Star microscope. Ten larvae were evaluated for each experimental and control group. Direct microscopic somatic cell counting (DMSCC) method was used to determine THC of *A. grisella* larvae (Fitts and Laird, 2004; Kul, 2013). Twenty randomly selected area was used to count hemocytes for each slide. THC were obtained by multiplying the mean cell numbers by the microscope factor obtained by calculating the microscope sight field. Data in graphs were represented as mean \pm standard error of the mean values. Statistical differences between the treated and control groups were determined by non-parametric Kruskal–Wallis H-test followed by Mann-Whitney U-test using SPSS 21.0. Differences were considered significant at $p \leq 0.05$.

3. Results

The effect of cadmium (Cd) on THC of *A. grisella* is presented in Figure 1. The results showed that treatment with Cd influenced the THC of *A. grisella*. The mean number of THC of Cd-treated larvae declined significantly at all tested concentrations compared to control ($p \leq 0.05$) (Figure 1). However, THC did not indicate a

considerable change among different concentrations ($p > 0.05$).

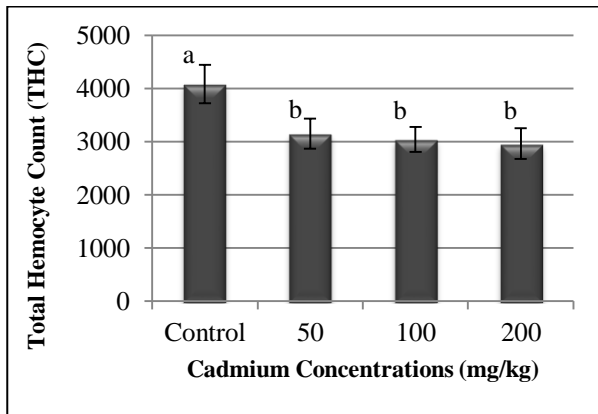


Figure 1. Effect of different concentrations of cadmium (Cd) on total hemocytes count of *A. grisella*. Different letters denote significant differences ($p \leq 0.05$).

Our results showed that THC of the lead (Pb)-treated groups also showed a tendency to decrease compared with the control (Figure 2). This decrease was only significant at 200 mg/kg compared to the control ($p \leq 0.05$).

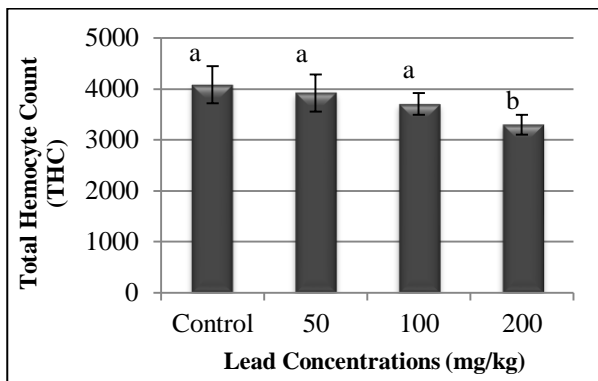


Figure 2. Effect of different concentrations of lead (Pb) on total hemocytes count of *A. grisella*. Different letters denote significant differences ($p \leq 0.05$).

4. Discussion

Invertebrates are good models to study toxicity of heavy metals and are useful bioindicators of contamination of the environment (Borowska and Pyza, 2011). Previous studies showed that toxicity of heavy metals on immune cells are related to the species, dose, the method of application, developmental stage of animals and animal's sensitivity (Kazimírová and Slovák, 1996; El-Sheikh et al., 2010; Suganya et al., 2016). Here, we tested the heavy metal toxicity at cellular

levels and examined the lesser wax moth's hemocytes as an element of its immune system.

Our results showed that THC of *A. grisella* larvae significantly decreased at all treated Cd concentrations. The mean THC of Pb- treated groups also decreased but the differences were significant at only Pb 200 mg/1000 mg diet, as compared to control. These results are in agreement with those obtained by Borowska et al. (2004) where they reported that total number of circulating hemocytes and their adhesion ability significantly decreased with heavy metal application in *M. domestica*. These changes, interestingly, are similar to those produced by some of the insecticides and botanicals. For example, Sharma et al. (2003) observed a dose-dependent reduction in THC in the last instar larvae of *S. litura* after 48 h of oral treatment of Neem gold. Likely, Kurt and Kayış (2015) proved that deltamethrin treatment caused a decrease in the THC of *Galleria mellonella* (Lepidoptera: Pyralidae) larvae at 24, 48 and 72 h. In contrast to our results, Çelik et al. (2017) found that indole-3-acetic acid application increased the THC in *A. grisella* larvae at all tested doses (2-1000 ppm). Likewise, Altuntaş et al. (2012) determined that gibberellic acid increased the THC in *G. mellonella* larvae.

There are some reports dealing with effects of heavy metals on endocrine system in insects. Endocrine system regulates the hemocyte populations and differentiations in insects (Prasada Rao et al., 1984; Ahmad and Khan, 1988; Sezer and Özalp, 2015). For instance, Sendi and Salehi (2010) showed that treatment with juvenile hormone analogue methoprene significantly decreased the THC in *Papilio domeleus* (Lepidoptera: Papilionidae). Similarly, Ahmad (1995) revealed that B-beta ecdysone and makisterone A (a phytoecdysone) treatment caused a decrease in THC of fifth instar nymphs of *Dysdercus cingulatus* (Hemiptera: Pyrrhocoridae). In addition, İzzetoglu and Karaçalı (2003) noted a significant adverse influence of 20- hydroxydysone on hemocytes of *G. mellonella* in vitro conditions. Sezer and Özalp (2015) also observed that pyriproxyfen treatment caused reduction in total hemocyte count of *G. mellonella*. Banakou and Dailianis (2010) reported that lipid peroxidation and DNA damage in Cd-treated hemocytes of molluscs ultimately contribute to cell death. These previous studies may help us to explain, at least, in part, the reason for decreasing hemocytes numbers in hemolymph of *A. grisella* with heavy metal application.

However, to complete our knowledge about heavy metals on the immune system of *A. grisella* more detailed studies are required.

This study was presented as a poster presentation at Ecology 2018 International Symposium held in Kastamonu and the abstract was published in the congress book.

Kaynaklar

- Ahmad, A. and Khan, M.A., 1988. Effects of triol and makisterone A on the hemocytes of *Hieroglyphus nigronepletus* Boliver (Orthoptera: Acrididae), Proceedings of the Indian Academy of Sciences (Animal Sciences), 97(3), 203-210.
- Ahmad, A., 1995. Changes in hemocyte counts following topical application of β -ecdysone and makisterone A on 5th instar nymphs of *Dysdercus cingulatus* Fabr. (Hemiptera: Pyrrhocoridae). Entomologia Croatica, 1, 41-48.
- Altuntaş, H., Kılıç, A.Y., Uçkan, F. and Ergin, E., 2012. Effects of gibberellic acid on hemocytes of *Galleria mellonella* L. (Lepidoptera: Pyralidae). Environmental Entomology, 41(3), 688-696.
- Banakou, E. and Dailianis, S., 2010. Involvement of Na⁺/H⁺ exchanger and respiratory burst enzymes NDPH oxidase and NO synthase, in Cd-induced lipid peroxidation and DNA damage in haemocytes of mussels. Comparative Biochemistry and Physiology - Part C, 152, 346-352.
- Berger, J. and Slavičková, K., 2008. Morphological characterization of hemocytes in the adult linden bug, *Pyrrhocoris apterus* (L.) (Heteroptera). Zoological Studies, 47(4), 466-472.
- Bischof, C., 1995. Effects of heavy metal stress on carbohydrate and lipid concentrations in the haemolymph and total body tissue of parasitized *Lymantria dispar* L. larv; (Lepidoptera). Comparative Biochemistry and Physiology - Part C, 112(1), 87-92.
- Borowska, J., Sulima, B., Niklińska, M. and Pyza E., 2004. Heavy metal accumulation and its effects on development, survival and immunocompetent cells of the house fly *Musca domestica* from closed laboratory populations as model organism. Fresenius Environmental Bulletin, 13, 1402-1409.
- Borowska, J. and Pyza, E., 2011. Effects of heavy metals on insect immunocompetent cells. Journal of Insect Physiology, 57, 760-770.
- Çelik, D., Özbek, R., Uçkan, F., 2017. Effects of indole-3-acetic acid on hemocytes of *Achoria grisella* Fabr. (Lepidoptera: Pyralidae). Journal of Entomological Research Society, 19(2), 83-93.
- Ellis, J.D., Graham, J.R. and Mortensen, A., 2013. Standard methods for wax moth research. Journal of Apicultural Research, 52(1), 1-17.
- El-Sheikh, T.M.Y., Fouda, M.A., Hassan, M.I., Abd-Elhamed, A. Abd-Elghaphar and Hasaballah, A.I., 2010. Toxicological effects of some heavy metal ions on *Culex pipiens* L. (Diptera: Culicidae). Egyptian Academic Journal of Biological Sciences, 2(1), 63-76.
- Eslin, P. and Prévost, G., 1998. Hemocyte load and immune resistance to *Asobora tabida* are correlated in species of the *Drosophila melanogaster* subgroup. Journal of Insect Physiology, 44, 807-816.
- Fitts, J.E. and Laird, D., 2004. Standart methods for the examination of dairy products: direct microscopic methods for bacteria of somatic cells (Chapter 10). Wehl, H. M., Frank, J. F., American Public Health Assoc.
- Gleason J.M., Zhou, Y., Hackett, J.L., Haris, B.R. and Greenfield, M.D., 2016. Development of a genomic resource and quantitative trait loci mapping of male calling traits in the lesser wax moth, *Achroia grisella*. PLoS ONE 11(1): e0147014.
- İzzetoğlu, S., Karaçali, S., 2003. The effects of 20-hydroxyecdysone on hemocytes of *Galleria mellonella* (Lepidoptera) in vitro conditions. Gazi University. Journal of Science, 16, 233-238.
- Kazimírová, M. and Slovák, M., 1996. Effects of heavy metals and fluorine on phagocytosis and phenoloxidase activity in *Mamestra brassicae* (Lepidoptera: Noctuidae). European Journal of Entomology, 93, 467-473.
- Kul, E., 2013. Jersey sığırlarında süt insülin benzeri büyüme faktörü-I (Igf-I) konsantrasyonu ile doğrusal puanlama özellikleri, süt somatik hücre sayısı ve verim özellikleri arasındaki ilişkiler, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Kurt, D., Kayış, T., 2015. Effects of the pyrethroid insecticide deltamethrin on the hemocytes of *Galleria mellonella*. Turkish Journal of Zoology, 39, 452-457.
- Mahgoup, M.O, Lau, W.H. and Bin Omar, D., 2015. Observations on the biology and larval instars discrimination of wax moth *Achroia grisella* F.

- (Pyralidae: Lepidoptera). Journal of Entomology, 12(1), 1-11.
- Prasada Rao, C.G., Ray, A. Ramamurty, P.S. 1984. Effect of ligation and ecdysone on total haemocyte count in the tobacco caterpillar, *Spodoptera litura* (Noctuidae: Lepidoptera). Canadian Journal of Zoology, 62, 1461-1463.
- Sanjayan, K.P., Ravikumar, T. and Albert, S., 1996. Changes in the haemocyte profile of *Spilostethus hospes* (Fab) (Heteroptera: Lygaeidae) in relation to eclosion, sex and mating. Journal of Biosciences, 21(6), 781-788.
- Sendi, J.J. and Salehi, R., 2010. The effect of methoprene on total hemocyte counts and histopathology of hemocytes in *Papilio demoleus* L. (Lepidoptera). Munis Entomology & Zoology, 5(1), 240-246.
- Sezer, B. and Özalp, P., 2015. Effects of pyriproxyfen on hemocyte count and morphology of *Galleria mellonella*. Fresenius Environmental Bulletin, 24(2a), 621-625.
- Sharma, P.R., Sharma, O.P. and Saxena, B.P., 2003. Effect of neem gold on hemocytes of the tobacco armyworm, *Spodoptera litura* (Fabricius) (Lepidoptera: Noctuidae). Current Science, 84, 690-695.
- Siddiqui, M.I. and Al-Khalifa, M.S., 2014. Review of haemocyte count, response to chemicals, phagocytosis, encapsulation and metamorphosis in insects. Italian Journal of Zoology, 81(1), 2-15.
- Suganya, M., Karthi, S. and Shivakumar, M.S., 2016. Effect of cadmium and lead exposure on tissue specific antioxidant response in *Spodoptera litura*. Free Radicals and Antioxidants, 6(1), 90-100.

Nem ve Frekansa Bağlı Olarak Kayısı ve Erik Yapraklarının Dielektrik Özelliklerinin Dalga Kılavuzu İletim Hattı Yöntemiyle Belirlenmesi

Determination of Dielectric Properties of Apricot and Plum Leaves by Waveguide Transmission Line Method depending on Moisture Content and Frequency

Habib DOĞAN*

Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, 32300, Isparta

• Geliş tarihi / Received: 09.08.2019

• Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 24.10.2019

• Kabul tarihi / Accepted: 13.11.2019

Öz

Gelişen teknolojiyle birlikte tarımsal ürünlerdeki uygulamalar gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Bu uygulamalarda temel belirleyici parametre, bitkisel malzemenin dielektrik özelliğinin belirlenmesidir. Çünkü malzemeye nüfuz eden elektromanyetik (EM) dalganın malzemeyle nasıl etkileşeceği dielektrik özelliklerine de bağlıdır. Üretimde verim ve kalitenin artmasını sağlayan uzaktan algılama (UA) ile kurutma ve ısıtma teknolojilerinin etkin çalışabilmesi, malzemenin dielektrik karakteristiğiyle ilişkilidir. Bu çalışmada, Türkiye’de çok yaygın olarak üretimi yapılan kayısı ve erik ağaçlarının yapraklarının dielektrik parametreleri iletim hattı yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler 3,30-4,90 GHz arasında (WR229 dalga kılavuzu için) yapılmış ve nem oranı ve frekansa bağlı kayısı ve erik yapraklarının dielektrik karakteristikleri incelenmiştir. Kayısı yapraklarının dielektrik ölçüm verilerini kullanarak frekans ve nem oranına bağlı, eğri uydurma yöntemiyle yeni bir model önerilmiştir. Bu model, kayısı türüyle aynı aileden olan erik yaprağının dielektrik ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırılarak önerilen modelin doğruluğu test edilmiştir. Modelin performansını görmek için determinasyon katsayısı R² ve Hataların Ortalama Kare Kökü (RMSE) değerleri sırasıyla 0.996 ve 0.653 olarak elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Dielektrik Ölçümü, Erik Yapağı, Kayısı Yapağı, Nem Oranı, NRW Algoritması

Abstract

With developing technology, applications in agricultural products are becoming more common. The main dominant parameter in these applications is the determination of the dielectric property of the plant material. Because how the electromagnetic (EM) wave penetrating the material interacts with the material depends on its dielectric properties. The ability of remote sensing (RS) and drying and heating technologies to increase efficiency and quality in production is related to the dielectric characteristics of the material. In this study, the dielectric parameters of leaves of apricot and plum trees made widely produced in Turkey are measured by using the transmission line technique. Measurements are conducted between 3.30-4.90 GHz (for WR229 waveguide) and dielectric characteristics of apricot and plum leaves depending on moisture content and frequency are investigated. A new model is proposed by a curve fitting method based on frequency and moisture content using dielectric measurement data of apricot leaves. This model is compared with the dielectric measurement results of the plum leaves of the same family as the apricot type and the accuracy of the proposed model is tested. To make sure the performance of the model well enough, the coefficient of determination R² and Mean Square Root of Error (RMSE) values are obtained as 0.996 and 0.653, respectively.

Keywords: Dielectric Measurement, Plum Leaf, Apricot Leaf, Moisture Content, NRW Algorithm

*Habib DOĞAN; habib.dogan@csb.gov.tr, Tel: (0246) 224 13 00, orcid.org/0000-0001-8685-9569

1. Giriş

Tarımsal uygulamalarda uzaktan izleme/kontrol ve uzaktan algılama (UA) sistemleri yaygın olarak kullanılır. Bu sistemler, geleneksel yöntemlere göre üretimde kalite ve verim artışına yol açar. Bu yeni teknolojilerin, biyolojik bitki örtülerinde doğru bir biçimde kullanılabilmesi için bitki örtüsünü oluşturan bitkisel malzemelerin (yaprak, dal, meyve, vb.) dielektrik parametrelerinin belirlenmesine ihtiyaç bulunmaktadır. Çünkü bitki örtüsüne uygulanacak elektromanyetik (EM) dalgaların bitki örtüsündeki malzemelerle nasıl etkileşeceği tamamen ortamın dielektrik parametreleri tarafından belirlenir (Ulaby ve Jedlika, 1984). Bitki kümesine gelen elektromanyetik (EM) dalgalar, bitkilerin yaprak, gövde, dal ve meyve yüzeylerine nüfuz eder ve yüzeyde yansıma, kırılma, soğurulma ve saçılma gibi EM davranışları gerçekleştirir.

Bazı bitkilere yönelik teknolojik uygulamalar, mikrodalga ısıtma/kurutma, soğurucu malzeme tasarımı ve UA uygulamaları olarak kategorize edilebilir. Mikrodalga ısıtma/kurutma işlemleri, bitkilerin dielektrik parametreleri dikkate alınarak yapılır ve geleneksel yöntemlere göre zaman ve enerji açısından bazı avantajlara sahiptir (Navarrete vd., 2011; Kamuriddin vd., 2017). Bu yöntemlerle bitkisel ürünler, hasat sonrası sağlıklı ve uzun süreli depolanabilirler. Ayrıca bu ürünlerin, zararlı haşerattan korunmaları da sağlanır (Trabelsi, 2016; Shrestha, 2011). Günümüzde, soğurucu malzeme olarak kullanılan polimer tabanlı materyallerin zamanla soğurma özelliğini kaybetmesi ve sağlık/çevre açısından riskler barındırması, organik bitkisel malzemelerden soğurucu malzemesi üretme çalışmalarını hızlandırmıştır. Bu amaçla, lifli bitkilerin soğurma özellikleri araştırılmıştır (Colak, 2019; Kaur, 2015). Muz, yaprak ve kabukları, içerdiği karbon miktarına bağlı olarak soğurucu malzeme olarak kullanılabilir ve muz yapraklarına belli oranda katkı malzemesi eklenmesiyle soğurma özelliğinin artırılacağı tespit edilmiştir (Jayamani vd., 2016).

Belli bölgelerde yoğunlaşan bitki türlerinin yayılım etkileri değişik çalışmalarla ortaya konulmuştur (Ramanov ve Ulanov, 2018). Bitki örtüsünün dielektrik parametreleri belirlenerek, kırılma, yansıma ve saçılma gibi EM davranışları öngörülebilir (Ulaby ve El Rayes, 1987; Chuah, 1997). UA uygulamaları, tarım ve özellikle askeri alanlarda yaygın olarak kullanılır. Bu uygulamadaki mikrodalga teknolojisi, diğer teknolojilere göre çeşitli avantajlar içerir. Bunlar:

mikrodalgaların, gece ve bulutlu havalarda çalışmaya elverişli olması, bitki örtüsündeki suya karşı duyarlı olması ve bitki ve toprağa belli bir seviyede nüfuz edebilme kabiliyetinin olmasıdır (Kocakuşak vd., 2016).

Bitkisel malzemelerle ilgili tüm çalışmalarda temel motivasyon, bu malzemelerin dielektrik özelliklerinin belirlenmesidir. Yapılan çalışmalarda bu malzemelerin dielektrik geçirgenliğinin, büyük oranda bitkinin içerdiği su miktarına bağlı olduğu görülmüştür (Trabelsi, 2016; Kraszewski ve Nelson, 2004). Ayrıca ortaya konulan modellerde bitkisel malzemelerin (yaprak, dal, meyve, vb.) ortalama dielektrik geçirgenliğinde yaprakların daha baskın olduğu gözlenmiştir (Chuah, 1997)

Kayıplı ortamlarda kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı (ϵ'), EM enerjinin malzeme içerisinde ne kadar depo edildiğini belirlerken, sanal kısmı ise EM yayılım hızını, zayıflamayı ve iletim parametrelerini belirler. Genel olarak, homojen, yön bağımsız ve kayıplı bir ortam için kompleks dielektrik sabiti Denklem 1'de verilmiştir.

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1)$$

Burada, malzemenin kayıp tanjantı ϵ''/ϵ' olduğu için Denklem 2'deki gibi ifade edilir. Malzeme içerisindeki güç kaybının, frekansa ve malzemenin dielektrik sabitine bağlı olduğu bu denklemde görülmektedir (Faktorová ve Isteniková, 2011).

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\sigma}{\omega\epsilon_r\epsilon_0} \quad (2)$$

Bitkilerde dielektrik parametre ölçümleri 1910'lu yıllara dayanmasına rağmen son yıllarda bu çalışmalara olan ilgi gittikçe artmıştır (Nelson, 2006). Bu konu ile ilgili ilk çalışmalar ampirik düzeyde olup, daha sonraki çalışmalarda ise dielektrik ölçüm sonuçlarının verileri elde edilmeye başlanmıştır (Nelson, 1991).

Bazı bitkilerin dielektrik parametrelerinin belirlenmesinde çeşitli teknikler kullanılmaktadır. 100 MHz'in alt frekans bölgesinde paralel plaka ve toplu elemanlar yöntemleri kullanılır iken, daha üst frekans bölgelerinde ise iletim hattı, koaksiyel prob, boşluk rezonatörü, dalga kılavuzu iletim hattı ve serbest uzay ölçüm teknikleri kullanılır (Venkatesh ve Raghavan, 2005; Khaled vd., 2015; Krraoui, 2016). Bu çalışmalarda, genel olarak bitkilerin içerdiği su miktarına bağlı olarak

belli frekans aralıklarındaki dielektrik parametreler ölçülmüştür. Bitki yaprakları koparılmadan yapılan dielektrik ölçüm çalışmaları (van Emmerik, 2015) koparıldıktan sonra farklı NO değerleri için yapılan çalışmalar ve tamamen toz haline getirilerek gerçekleştirilen ölçüm çalışmaları mevcuttur (Afzal ve Mousavi, 2008; Baharudin vd., 2015). Genelde tahıl ürünleri olmak üzere özellikle mısır bitkisi üzerinde çok fazla çalışma yapılmıştır (Kraszewski ve Nelson, 2004; Afzal ve Mousavi, 2008) ve bu sayede meyvelerin olgunlaşması ve kalitelerinin belirlenmesinin gerçekleştirilebilirliği incelenmiştir (Nelson, 1991).

Erik ve kayısı, aynı familya (Rosacea), aynı takım (Rosales) ve aynı cinse (Prunus) ait iki meyve türüdür. Kayısı üretiminde Türkiye yıllık yaklaşık 800.000 ton üretimle dünyada birinci sırada iken erik üretiminde 250 bin tona yaklaşan yıllık üretimi ile yedinci sıradadır. Türkiye’de kayısı üretimi daha çok Malatya ve Erzincan bölgeleriyle özdeşleşmiş olsa da hemen hemen tüm bölgelerde kayısı üretimine rastlanılmaktadır. Türkiye, kayısı üretiminde dünyada ilk sırada yer almasına rağmen, ihracat miktarlarına bakıldığında diğer ülkelerin gerisinde kaldığı görülmektedir. Bu durum, tarımsal uygulamalardaki teknolojik uygulamaların eksikliğine bağlı olarak verim ve kalitede yaşanan sorunlardan kaynaklanmaktadır. Tarımsal ürünlerin gerek yönetimindeki otomasyon gerekse de UA uygulamalarıyla verim artışının gerçekleşeceği düşünülmektedir. Bu tespit bu çalışmadaki temel motivasyonumuz olmuştur.

Bu çalışmada, sabit sıcaklıkta nem oranı (NO) ve frekansa bağlı olmak üzere birbiriyle aynı aile ve takımdan olan kayısı ve erik yapraklarının dielektrik karakteristikleri ölçüm sonuçlarıyla elde edilmiştir. Kayısı yapraklarının dielektrik ölçüm verilerini kullanarak eğri uydurma yöntemiyle yeni bir model önerilmiştir. Bu modelin doğruluğu kayısı türüyle aynı cinsten olan erik yaprağıyla ilgili dielektrik ölçümlerle test edilmiştir. Ölçümlerde dalga kılavuzu iletim hattı tekniği kullanılmıştır. Ölçümler WR229 dalga kılavuzuyla 3.30-4.90 GHz frekans bandında yapılmıştır. Bu çalışmadaki ölçüm sonuçlarının 3,30-4,90 GHz frekans aralığında verilmesinin iki nedeni vardır. Öncelikle, literatürde mısır ve pirinç vb. gibi bazı bitkilerin boylarını izlemek ve nem oranına bağlı bitkinin dielektrik sabitini kullanarak bitkinin su ihtiyacını tespit etmek için S-bandında çalışan Sentetik Açıklıklı Radar (SAR) tekniğinin kullanılması (Ballester vd., 2005), ikinci olarak, ölçümlerde kullanılan

WR229 dalga kılavuzunun 3,3-4,9GHz bandında çalışması ve bu frekans bandının ağırlıklı olarak S-bandında bulunmasıdır. Çalışmanın 2. bölümünde kullanılan dielektrik ölçüm yöntemi verilmiştir. 3. bölüm, elde edilen ölçüm sonuçları ve önerilen modelden oluşur ve 4. bölümde sonuçlar değerlendirilmiştir.

2. Ölçüm ve Test Hazırlığı

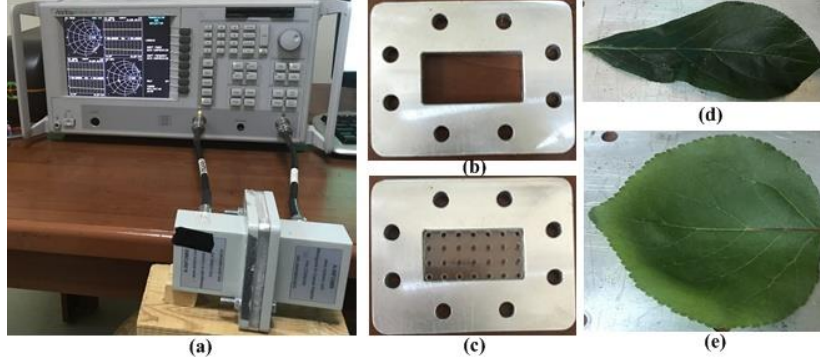
Ölçüm yöntemi olarak bu çalışmada Dalga Kılavuzu İletim Hattı yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde hangi frekans aralığında ölçüm yapılacaksa ilgili dalga kılavuzu seçilmiştir. Dalga kılavuzu, Vektör Network Analizör’e (VNA) RF koaksiyel kabloyla bağlanmıştır. Giriş ve çıkış portlarına bağlı olan iki dalga kılavuzu ve uyumlu bir flanş kullanılmıştır. Ölçülen numuneler (kayısı ve erik yaprakları), flanş ile WR229 dalga kılavuzu arasına yerleştirilerek ölçüme hazır hale getirilirler. Dielektrik ölçümler 3,30-4,90 GHz (WR229 dikdörtgen dalga kılavuzu) aralığında yapılmıştır. VNA olarak Anritsu MS4624B modeli (10 MHz – 9 GHz) kullanılmıştır. Ölçümlerde kullanılan numunelerin kurutulma aşamasında kıvrılma ve kırılmaları engellemek için 2,8 mm kalınlığa sahip şeffaf plastik cam (plexiglass) tercih edilmiştir. Burada kullanılan plastik camların dielektrik ölçümlerde küçük bir etkisi bulunur. Bu etki, dielektrik ölçümlerin hesabında dikkate alınmalıdır. Yaprakların kurutulmasını sağlamak için plastik cam üzerinde CNC yöntemiyle 7×4’lük 1 mm’lik eşit mesafede delikler açılmıştır. Numuneler ölçümden önce 36 saat boyunca saf suda bekletilerek suya doymuş hali ile ölçüme hazır hale getirilmiştir. Numunelerin suda bekletildiği bu süre içerisinde ağırlıkları her 12 saatte bir ölçülmüş ve 36. saat sonunda ağırlığında ciddi bir değişim gözlenmemiştir. Ölçümler suda bekletilen toplam sürenin hesaba katılmadığı durumda yaklaşık 2 gün sürmüştür.

Ölçüme başlamadan önce suya doymuş yapraklar WR229 dalga kılavuzu boyutlarına uygun olarak maket bıçağıyla kesilmiştir. Dielektrik ölçümlerinde numunelerin S_{11} ve S_{21} parametreleri ölçülmüş ve ağırlıkları mgr hassasiyetine sahip hassas bir terazi ile ölçülmüştür. Suya doymuş yapraklar, mikrodalga fırında adım adım kurutulmuştur. Her bir adımda S_{11} ve S_{21} ölçümleri tekrar alınmıştır. Numunelerin kurutma ve ölçüm adımları, yapraklar tamamen kuruyana kadar devam etmiştir. Son kurutma aşamasından sonra, fırın içerisindeki sıcaklık 70° iken numune bu ortamda 12 saat bekletilerek numunelerin

tamamen kurutulması sağlanmıştır. Ölçümler 24°C oda sıcaklığında yapılmıştır.

Şekil 1’de ölçüm düzeneği verilmiştir. Şekil 1a’da dalga kılavuzlarıyla beraber ölçüme hazır olan

VNA görülmektedir. Şekil 1b ve Şekil 1c, sırasıyla içi boş ve içi plastik camla dolu flanş bulunmaktadır. Şekil 1d ve Şekil 1e’de ise sırasıyla erik ve kayısı yaprakları verilmiştir.



Şekil 1. Ölçüm düzeneği

Giriş bölümünde belirtildiği gibi numunelerin kurutulma süreci adım adım gerçekleştirilmiştir. Tablo 1’de erik ve kayısı yapraklarının WR229 için yapılan kurutma aşamalarında hesaplanan ağırlık ve NO değerleri verilmiştir. Kurutma işlemine geçmeden önce suya doymuş kayısı yaprağının ağırlığı 407 mg olarak tartılmıştır. Kurutmanın her adımında kayısı yaprağının ağırlığı düşerek 115 mg’da sabit kalmıştır. Bu ağırlık, yaprağın fırında 70°’de 12 saat bekletilerek elde edilmiş ve tamamen kurutulmuş olan ağırlıktır. Tablo 1’den anlaşılacağı gibi, bu ağırlık azalmasına bağlı olarak nem miktarı ve NO da düşmüştür. Suya doymuş kayısı yaprağı kurutulmadan önceki NO değeri %100 iken, tamamen kurutulmuş yapraktaki nem oranı ise %0 olarak Denklem 3 ve Denklem 4’e göre hesaplanmıştır. Benzer şekilde, suya doymuş erik

yaprağı ağırlığı 394 mg iken, tamamen kurutulmuş numunenin ağırlığı 148 mg’dır.

Suya doymuş yaprağın ağırlığı $m_{doymuş}$ iken tamamen kurumuş yaprağın ağırlığı ise m_{kuru} ’dur. Yaprığın içerdiği su miktarı Denklem 3’e göre hesaplanabilir (van Emmerik, 2013).

$$Su\ miktarı = m_{doymuş} - m_{kuru} \quad (3)$$

Yaprakların nem oranı, Denklem 4’le elde edilebilir. Burada $m_{ölçülen}$ her bir kurutma adımında ölçülen yaprağın ağırlığıdır.

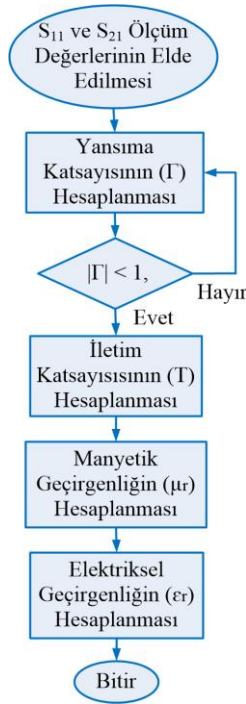
$$NO = \frac{m_{ölçülen} - m_{kuru}}{Su\ miktarı} \quad (4)$$

Tablo 1. Dielektrik ölçümleri yapılan kayısı ve erik yaprakların ağırlıkları ve NO değişimi

Kayısı yaprağı				Erik yaprağı			
Toplam ağırlık (mg)	Kurumuş ağırlık (mg)	Nem miktarı (mg)	Nem oranı (%)	Toplam ağırlık (mg)	Kurumuş ağırlık (mg)	Nem miktarı (mg)	Nem oranı (%)
407	115	292	100	394	148	246	100
198	115	83	28.42	250	148	102	41.46
147	115	32	10.96	199	148	51	20.73
130	115	15	5.14	176	148	28	11.38
119	115	4	1.37	164	148	16	6.50
115	115	0	0	148	148	0	0

NO değerinin dielektrik sabiti üzerindeki etkisini görebilmek için ölçülmüş S-parametreleri değerlerini kullanarak bağıl dielektrik sabitinin hesaplanmıştır. Literatürde bu hesaplamayla ilgili çeşitli algoritmalar bulunmasına rağmen, en çok bilinen ve yaygın olarak kullanılan yöntem,

Nicolson-Ross-Weir (NRW) algoritmasıdır (Nicolson ve Ross, 1970; Weir, 1974). Bu çalışmada NRW modeli kullanılarak yaprakların dielektrik özellikleri hesaplanmıştır. Bu NRW algoritmasının akış diyagramı (Yaw, 2012), Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. NRW algoritmasının akış diyagramı

2.1. Sistematik Hataların Ortadan Kaldırılması

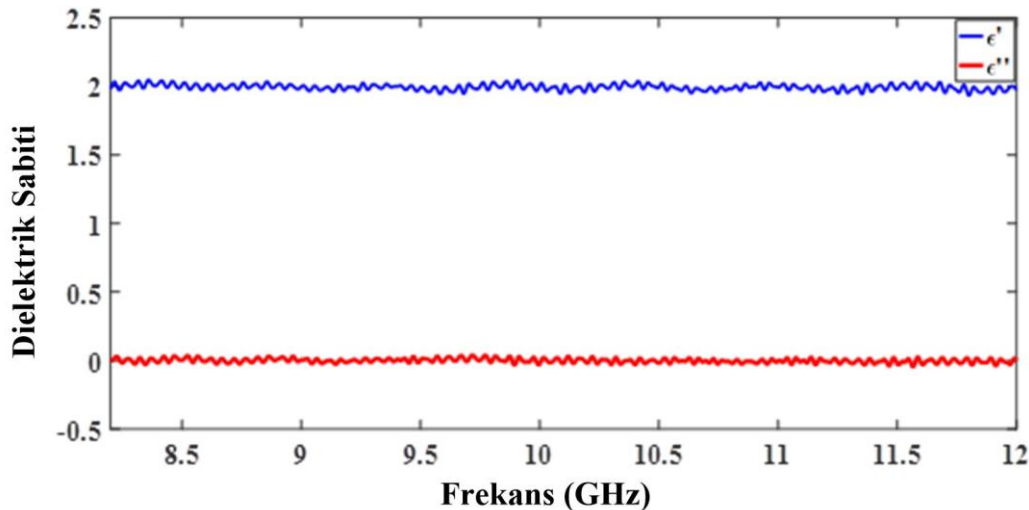
Dielektrik ölçümlerde sistematik hataları ortadan kaldırmak için yaygın olarak kullanılan yöntemler, gömülü ve Doğrudan Yansım Hattı (DYH) yöntemleridir. Gömülü yönteminde, teste kullanılan modelin hatalarını ortadan kaldırmak için matematiksel ifadelerden yararlanır. Bu yöntem, genellikle kalibrasyon yöntemlerinin kullanılmadığı koaksiyel olmayan Test Altındaki Cihazlarda (TAC) tercih edilir (Uygulama notları, 2004). TAC'm ölçümlerindeki hataların giderilmesinde, S_{11} ve S_{22} parametrelerinden yararlanır. Bundan dolayı bu işlem, modeldeki hataların TAC yapılmadan uygulanamaz. Dielektrik ölçümlerinde kullanılan plastik camlar,

TAC gibi davrandığı için çalışma frekans bölgesinde S-parametrelerinin ölçülmesi gerekir. Dolayısıyla hem flanş hem de plastik camların etkileri numunenin olduğu ve olmadığı durumlar için referans ölçümler yapılmalı ve dikkate alınmalıdır. Bunun için bu durumun literatürdeki yöntemlerle uyumlu olmasına dikkat edilmelidir (Helhel ve Kurnaz, 2016).

Dielektrik ölçümlerde oluşabilecek hataları en aza indirmek için farklı türde kalibrasyon yöntemleri vardır. Bunların arasında Doğrudan Yansım Hattı Yöntemi, yaygın olarak kullanılan ve doğru sonuçlar veren bir yöntemdir (Ye vd., 2016). Bu teknik, ölçüm yöntemlerindeki doğruluğu gösterebilen bir referans yöntem olarak da bilinir. Bu yüzden, bu yöntemin doğruluğunu doğrudan etkileyebilecek hataların kaynakları dikkate alınmalıdır. Düşük frekanslarda ihmal edilen hata oranları, yüksek frekanslarda ölçüm doğruluğunu daha fazla etkiler.

2.2. Ölçüm ve Kalibrasyon Yöntemini Doğrulama Testi

Teflon, dielektrik ölçüm doğruluğunda yaygın olarak kullanılan ve bilinen bir malzemedir (Kumar vd., 2007). Bu malzemenin ϵ' ve ϵ'' değerleri frekansa göre değişim oluşmamakta olup, sırasıyla 2 ve 0'dır. Bu çalışmada kalınlığı 2,5 mm olan teflon levha kullanılarak dielektrik parametrelerinin ölçümü yapılmıştır. Şekil 3 incelendiğinde teflon malzemenin ölçülen ϵ' ve ϵ'' değerleri, teorik değerlere yakın değerler elde edilmiştir. Böylece sistematik hataları ortadan kaldırmak amacıyla hazırlanan test düzeneği ve uygulanan kalibrasyon yönteminin doğruluğu tespit edilmiş olur.



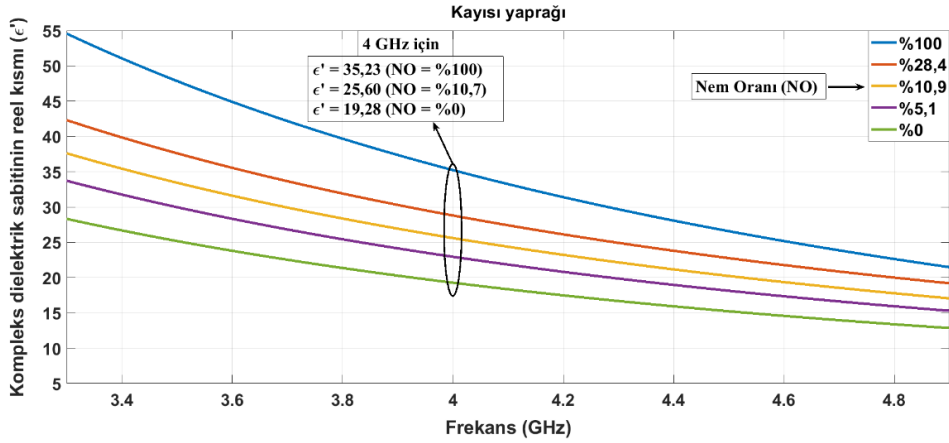
Şekil 3. 2,5 mm kalınlığındaki teflon malzeme için ölçülen dielektrik parametreleri

3. Ölçüm Sonuçları ve Önerilen Model

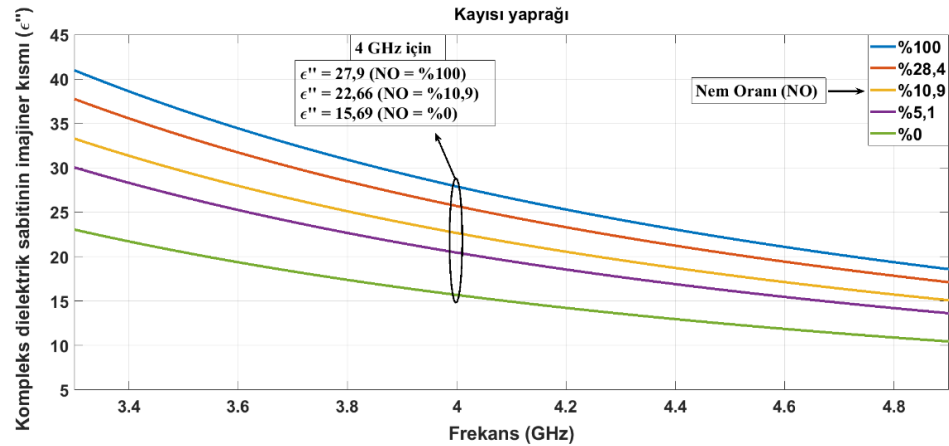
Giriş bölümünde belirtildiği gibi ölçümlerde kayısı ve erik yaprakları numune olarak kullanılmıştır. Dalga kılavuzu olarak 3,30-4,90 GHz frekans bandına uyumlu WR229 dalga kılavuzu kullanılmıştır. Her bir numune için ϵ' ve ϵ'' değerleri 24°C oda sıcaklığında, frekans ve NO değerlerine bağlı olarak ölçülmüştür. VNA'dan elde edilen S_{11} ve S_{21} değerleri kullanılarak 2.

Bölüm'de bahsedilen NRW algoritması kullanılarak ϵ' ve ϵ'' değerleri hesaplanmıştır. Bu frekans bandı için ölçüm adım sayısı 2 MHz olup 801 farklı frekans noktasında ölçüm yapılmıştır.

Şekil 4'te kayısı yaprakları için ölçülen ϵ' değerleri verilmiştir. ϵ' değerinin, frekans azalışı ve NO artışı ile arttığı gözlenmiştir. Bu benzer değişimlerin ϵ'' değerleri için de geçerli olduğu Şekil 5'te görülmektedir.



Şekil 4. Kayısı yaprakları için ϵ' değerinin frekans ve NO değerlerine göre değişimi



Şekil 5. Kayısı yaprakları için ϵ'' değerinin frekans ve NO değerlerine göre değişimi

Şekil 6 ve Şekil 7'de erik yaprakları için elde edilen ϵ' ve ϵ'' değerleri verilmiştir. Frekansa bağlı olarak ϵ' ve ϵ'' değerleri, eksponansiyel olarak azalmaktadır. NO'ya bağlı olarak ise bu değerler dikey ekseninde azaldığı görülmüştür. Literatürde, saf suyun ϵ' değerleri, 3,30-4,90 GHz bandı için 78-74 aralığında değişmektedir (Ulaby ve El-Rayes, 1987). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar için suya doymuş yaprağın ϵ' ve ϵ'' değerleri, kuru yaprağına göre daha yüksektir ve bu durum NO'dan dolayı beklenen durumdur.

Kayısı yapraklarının ölçüm sonuçlarından elde edilen veriler kullanarak eğri uydurma yöntemiyle yeni bir model elde edilmiştir. Bu modelle, sabit sıcaklıkta (24°C) frekans ve NO'ya bağlı

dielektrik sabitini hesaplamak hedeflenmiştir. Denklem 5'te verilen bu model, iki değişkenli ikinci dereceden bir kuvvet fonksiyonundan oluşur.

$$\epsilon_r(f, m) = a + b.f^{-c} + d.m^e + g.f^{-c}.m^e$$

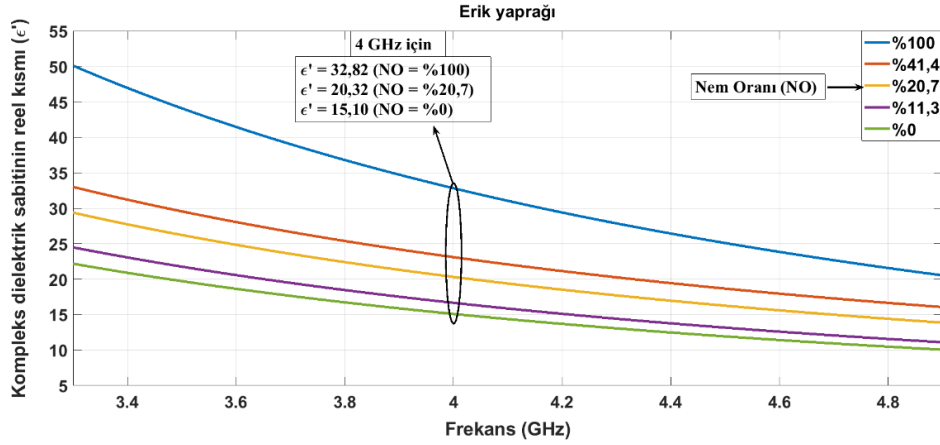
$$\epsilon_r(f, m) = a + b.f^{-c} + d.m^e + g.f^{-c}.m^e \quad (5)$$

$$\epsilon_r = \sqrt{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2} \quad \epsilon_r = \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad (6)$$

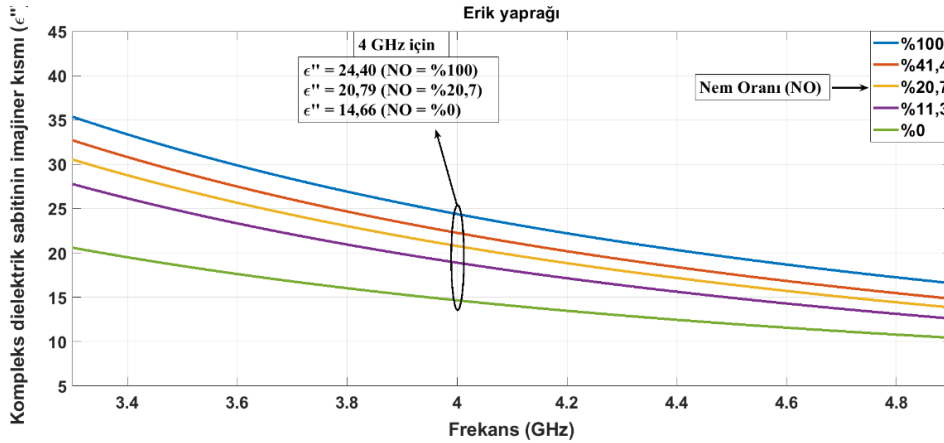
Burada, ϵ_r dielektrik sabiti, f GHz cinsinden frekans, m, 0-100 arasında değişen NO'dur.

Denklem 6’da verilen ϵ_r değeri, malzemenin dielektrik sabitinin hem reel hem de sanal kısmını içerdiği için modelde tercih edilmiştir. Kayısı yaprağı için WR229 dalga kılavuzu için elde edilmiş modelin katsayıları $a=1,263$, $b=378,4$, $c=2,005$, $d=-0,808$, $e=0,3679$, $g=73,92$ şeklindedir. Bu modeli oluşturmak için, Tablo 1’de kayısı yaprağının kurutma adımlarında hesaplanan 6 farklı NO değeri, veri olarak kullanılmıştır. Elde edilen modelin doğruluğunu test etmek için daha önce ölçümlerde kullanılan kayısı yapraklarından farklı ve %29 NO’ya sahip başka bir kayısı yaprağı test numunesi olarak

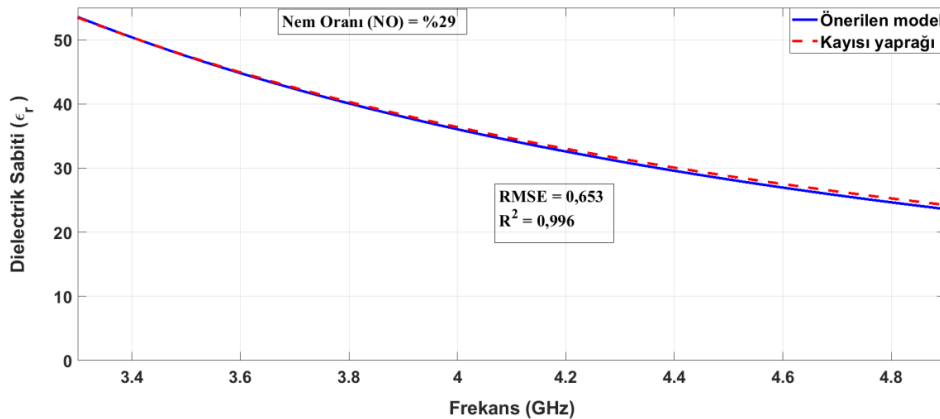
seçilmiştir. Önerilen modelde de aynı NO değerine sahip olması için Denklem 5’te verilen m değeri 29 olarak girilmiştir. Şekil 8’de önerilen modelle test için seçilen kayısı yaprağının ölçülen değerleri karşılaştırılmıştır. Sonuçların birbiriyle çok uyumlu olduğu görülmektedir. Modelin performansını görmek için determinasyon katsayısı R^2 ve Hataların Ortalama Kare Kökü (RMSE) değerleri, tüm frekans ve NO değerlerine temel alınarak MATLAB® programıyla hesaplanmıştır. Buna göre modelin R^2 ve RMSE değerleri, sırasıyla 0,996 ve 0,653 olarak elde edilmiştir.



Şekil 6. Erik yaprakları için ϵ' değerinin frekans ve NO değerlerine göre değişimi



Şekil 7. Erik yaprakları için ϵ'' değerinin frekans ve NO değerlerine göre değişimi

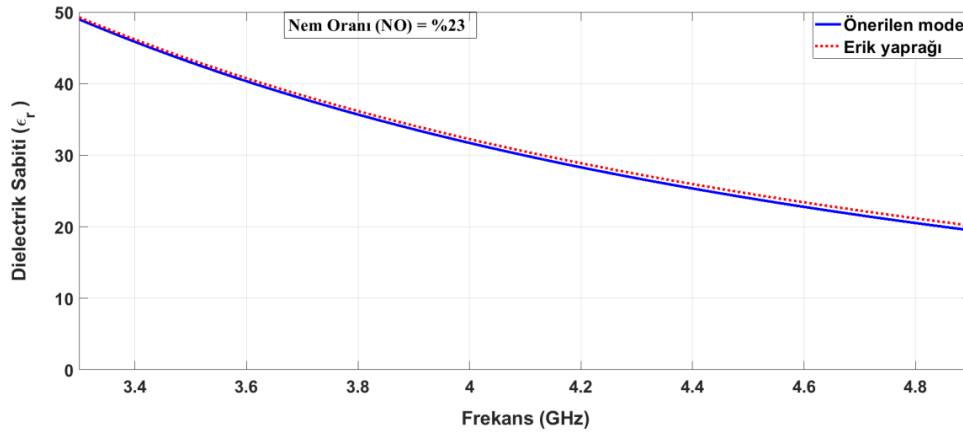


Şekil 8. Kayısı yaprağı ölçüm sonuçlarıyla önerilen modelin doğruluğunun test edilmesi

Kayısı yaprağına ait ölçüm verilerini kullanarak oluşturulan modelin erik yaprağı için kullanılabilirliği test edilmiştir. MC değeri %23 olan bir erik yaprağı ile aynı nem oranına sahip ($m=0,23$) önerilen modelin sonuçları karşılaştırılmıştır. Sonuçların birbiri ile çok uyumlu olduğu Şekil 9'da görülmüştür. Bu karşılaştırma, aynı akraba ailesi içinde olan bir bitkinin yapraklarından elde edilen bir modelin aynı ailedeki diğer bitki türleri için uyumlu olabileceği hususunda fikir vermektedir.

Kayısı yaprağına ait ölçüm verilerini kullanarak oluşturulan modelin erik yaprağı için

kullanılabilirliği test edilmiştir. Burada, NO değeri %23 olan bir erik yaprağıyla aynı NO değerine sahip ($m=23$) önerilen modelin sonuçları karşılaştırılmıştır. Bu sonuçların birbiriyle çok uyumlu olduğu Şekil 9'da görülmüştür. Bu karşılaştırma, aynı cins ve aynı aile içinde olan bir bitkinin yapraklarından elde edilen bir modelin aynı cinsteki diğer bitki türleri için uyumlu olabileceği hususunda fikir vermektedir. Kayısı ve erik, aynı familya (Rosacea), takım (Rosales) ve cins (Prunus) grubunda bulunur. Bundan dolayı kayısı yaprağı ölçüm verileriyle elde edilen model, erik yaprağı ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.



Şekil 9. Kayısı yaprağı modelinin erik yaprağı ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırılması

Tablo 2'de bu çalışmada elde edilen sonuçlarla, yakın özellikteki diğer bitki yapraklarına ait ölçümlerin karşılaştırılması verilmiştir. Bu karşılaştırma tablosuna bakılınca ölçüm yapılan ve yeni model geliştirmek amacıyla kullanılan kayısı yaprağının dielektrik parametrelerinin

literatürdeki diğer yaprakların dielektrik parametrelerine benzer olduğu görülmektedir. Bunun ise, yapraklardaki nem oranı ve frekansın dielektrik parametrelerdeki belirleyiciliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 2. Literatür karşılaştırması

	ϵ'	ϵ''	Frekans (GHz)	Nem	Ref
Armut Yaprığı	19-12	5-3,2	3,3-4,9	%63	(Li vd., 2014)
Mısır Yaprığı	20-18	5,5-4	3,3-4,9	%63	(Li vd., 2014)
Mısır Yaprığı	34-28	8-5	3,3-4,9	%60	(Ulaby ve El-Rayes, 1987)
Yonca Yaprığı	38-33	19-13	3,3-4,9	%73	(Shrestha vd., 2011)
Kaucuk Yaprığı	22-18	8-6	3,3-4,9	%46	(Chuah vd., 1997)
Bu çalışma (Kayısı Yaprığı)	32-19	34-23	3,3-4,9	%41	

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bitki örtüsüne ait dielektrik parametreler, çok değişik amaçlarla kullanılmakta olup, gelişen teknolojik uygulamaların tarımsal ürünlerde yaygınlaşabilmesi için bilinmesi gereken temel parametrelerdir. UA, izleme/kontrol uygulamaları, ısıtma ve kurutma işlemleri gibi mikrodalga teknikleri, bitkisel ürünlerin üretim kalite ve

verimindeki artışları amaçlar. Bunun için, bitkisel malzemelerin dielektrik özelliklerinin doğru olarak belirlenmesi gerekir. Elde edilen sonuçların ülkemizin hemen hemen her bölgesinde yaygın bir şekilde üretimi yapılan kayısı ve erik üretiminde geleneksel yöntemler yerine teknolojik uygulamaların kullanımında yardımcı olacağı düşünülmektedir.

Bu deneysel çalışmada, kayısı ve erik yapraklarının dielektrik parametreleri Doğrudan Yansıma Hattı Yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Yapılan ölçümler WR229 dalga kılavuzuyla 3,30-4,90 GHz frekans bandında gerçekleştirilmiştir. Bütün frekans bandında kayısı için ϵ' değerleri 12-55, ϵ'' değerleri ise 10-41 aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Sonuçlar ölçüm yapılan yapraklarda dielektrik parametrelerin NO ve frekansa bağlı olduğunu ortaya koymaktadır. NO değerine bağlı olan dielektrik parametreler, bitkilerin su ihtiyacının tespit edilerek eksik veya fazla sulamadan doğacak zararların önüne geçilmesinde önemli etkindir. Dolayısıyla, bu çalışmadaki elde edilen sonuçlar ve değerlendirmeler, mikrodalga tekniklerinin bitki örtüsünün uzaktan takip edilerek izleme ve yönetilmesinde ve verimli bir şekilde uygulanmasında yol gösterici olabilir.

Teşekkür

Bu çalışmadaki ölçümlerin gerçekleştirildiği Akdeniz Üniversitesi Endüstriyel ve Medikal Uygulamalar Mikrodalga Araştırma Merkezi (EMUMAM)'a teşekkür ederim.

Kaynaklar

Afzal, A. ve Mousavi, S.F., 2008. Estimation of moisture in maize leaf by measuring leaf dielectric constant. *International Journal of Agriculture and Biology*, 10, 66-68.

Baharudin, E., Ismail, A., Alhawari, A.R.H. Zainudin, E.S., Majid, D.L. ve Seman, F.C., 2015. Investigation on the dielectric properties of pulverized oil palm frond and pineapple leaf fiber for X-band microwave absorber application. *Advanced Materials Research*, 488-491.

Ballester-Berman, J.D., López-Sánchez, J.M. ve Fortuny-Guasch, J., 2005. Retrieval of biophysical parameters of agricultural crops using polarimetric SAR interferometry. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 43 (4), 683-694

Chuah, H., Kam, S. ve Chye, Y., 1997. Microwave dielectric properties of rubber and oil palm leaf samples: measurement and modelling. *International Journal of Remote Sensing*, 18, 2623-2639.

Colak, B., 2019. Moisture content effect of banana leaves to radio frequency absorbing. *Microwave and Optical Technology Letters*, 61, 2591-2595.

Faktorová, D. ve Isteníková, K., 2011. Modelling of scattering parameters in biological tissues. *Skin*, 1, 1-7.

Helhel, S. ve Kurnaz, O., 2016. Buried metal detection within the wooden block by X-band measurements. *Microwave and optical technology letters*, 58, 1245-1253.

Jayamani, E., Hamdan, S., Ezhumalai, P. ve Bakri, M.K., 2016. Investigation on dielectric and sound absorption properties of banana fibers reinforced epoxy composites. *Jurnal Teknologi*, 78, 97-103.

Kamaruddin, M.J., Yusof, M. Ngadi, N., Zakaria, Z., Arsad, A. ve Kidam, K., 2017. Dielectric Properties for Extraction of Orthosiphon Stamineus (Java Tea) Leaves. *Chemical Engineering Transactions*, 56, 1771-1776.

Kaur, R., Aul, G. D. ve Chawla, V., 2015. Improved reflection loss performance of dried banana leaves pyramidal microwave absorbers by coal for application in anechoic chambers. *Progress In Electromagnetics Research*, 43, 157-164.

Khaled, D., Novas, N., Gazquez, J., Garcia, R. ve Manzano-Agugliaro, F., 2015. Fruit and vegetable quality assessment via dielectric sensing. *Sensors*, 15, 15363-15397.

Kocakusak, A., Colak, B. ve Helhel, S., 2016. Frequency dependent complex dielectric permittivity of rubber and magnolia leaves and leaf water content relation. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 50, 294-307.

Kraszewski, A.W. ve Nelson, S.O., 2004. Microwave permittivity determination in agricultural products. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 39, 41-52.

Krraoui, H., Mejri, F. ve Aguilu, T., 2016. Dielectric constant measurement of materials by a microwave technique: application to the characterization of vegetation leaves. *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, 30, 1643-1660.

Kumar, A., Sharma, S. ve Singh, G., 2007. Measurement of dielectric constant and loss factor of the dielectric material at microwave frequencies. *Progress In Electromagnetics Research*, 69, 47-54.

Li, Z., Zeng, J., Chen, Q. ve Bi, H., 2014. The measurement and model construction of complex permittivity of vegetation. *Science China Earth Sciences*, 57 (4), 729-740.

Navarrete, A., Mato, R., Dimitrakakis, G., Lester, E., Robinson, J. ve Cocero, M., 2011. Measurement

- and estimation of aromatic plant dielectric properties. Application to low moisture rosemary. *Industrial Crops and Products*, 33, 697-703.
- Nelson, S.O., 1991. Dielectric properties of agricultural products-measurements and applications. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 26, 845-869.
- Nelson, S.O., 2006. Agricultural applications of dielectric measurements. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 13, 688-702.
- Nelson, S.O., 1991. Dielectric properties measurement techniques and applications. *Transactions of the ASAE-American Society of Agricultural Engineers*, 42, 523-530.
- Nicolson, A. ve Ross, G., 1970. Measurement of the intrinsic properties of materials by time-domain techniques. *IEEE Transactions on instrumentation and measurement*, 19, 377-382.
- Romanov, A.N. ve Ulanov, P.N., 2018. Seasonal Differences in Dielectric Properties of Dwarf Woody Tundra Vegetation in a Microwave Range. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 57, 3119-3125.
- Shrestha, B.L., Wood, H.C. ve Sokhansanj, S., 2011. Microwave dielectric properties of alfalfa leaves from 0.3 to 18 GHz. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 60, 2926-2933.
- Trabelsi, S., Mckeown, M. S. ve Nelson, S.O., 2016. Dielectric properties-based method for rapid and nondestructive moisture sensing in almonds. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 50, 94-105.
- Ulaby, F.T. ve El-Rayes, M.A., 1987. Microwave dielectric spectrum of vegetation-Part II: Dual-dispersion model. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 550-557.
- Ulaby, F.T. ve Jedlicka, R., 1984. Microwave dielectric properties of plant materials. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 406-415.
- Uygulama Notları, 2004. De-embedding and Embedding S-Parameter Networks Using a Vector Network Analyzer.
- Van Emmerik, T. H., 2013. Diurnal differences in vegetation dielectric constant as a measure of water stress. *Yüksek Lisans Tezi, Delft Üniversitesi, Hollanda.*
- Van Emmerik, T., Steele-Dunne, S., Judge, J. ve van de Giesen, N., 2015. A comparison between leaf dielectric properties of stressed and unstressed tomato plants, *IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium (IGARSS)*, 275-278.
- Venkatesh, M. ve Raghavan, G., 2005. An overview of dielectric properties measuring techniques. *Canadian Biosystems Engineering*, 47, 15-30.
- Weir, W.B., 1974. Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies. *Proceedings of the IEEE*, 62, 33-36.
- Yaw, K.C., 2012. Measurement of Dielectric Material Properties. Application Note, Rhode & Schwarz. https://cdn.rohde-schwarz.com/pws/dl_downloads/dl_application/00aps_undefined/RAC-0607-0019_1_5E.pdf.
- Ye, L., Li, C., Sun, X., Jin, S. Chen, B. ve Ye, X., 2016. Thru-Reflect-Line Calibration technique: error analysis for characteristic impedance variations in the line standards. *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, 59, 779-788.

Investigation of the Behaviour of Volterra Integral Equations with Random Effects

Volterra İntegral Denklemlerinin Rastgele Etkilerle Davranışlarının İncelenmesi

Mehmet MERDAN^{*1,a}, Özge ALTAY^{1,b}, Zafer BEKİRYAZICI^{2,c}

¹Department of Mathematical Engineering, Gümüşhane University, Gümüşhane, Turkey

²Department of Mathematics, Recep Tayyip Erdoğan University, Rize, Turkey

• Geliş tarihi / Received: 04.07.2019 • Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 15.11.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 20.11.2019

Abstract

In this study, random Volterra integral equations obtained by transforming components of deterministic Volterra integral equations to random variables are analysed. Beta, Normal (Gaussian), Gamma, Geometric and Uniform distributions are used to investigate the random behaviour of the solutions for Volterra integral equations under random effects. The random version of Differential Transformation Method (RDTM) is used to obtain an approximation to the solution of the random Volterra integral equation. Using the approximate solutions, approximate expected values and approximate variances are calculated. Some integro-differential equations, obtained by using random components with the above mentioned distributions, are solved as numerical examples. Results are obtained in MAPLE and shown in graphs. It is seen that random Differential Transformation Method is effective for the examination of random Volterra integral equations. Comparison of the solutions is given to underline the accuracy of the method.

Keywords: Differential Transformation Method, Expected Value, Modified DTM, Variance, Volterra Integral Equation

Öz

Bu çalışmada deterministik Volterra integral denklemlerinin bileşenlerinin rastgele değişkenlere dönüştürülmesi ile elde edilen rastgele Volterra integral denklemleri incelenmektedir. Volterra integral denklemlerinin rastgele etkiler altındaki rastgele davranışlarını incelemek için Beta, Normal, Gamma, Geometrik ve Düzgün dağılımlar kullanılmaktadır. Rastgele Volterra integral denkleminin çözümüne bir yaklaşım elde etmek için Diferansiyel Dönüşüm Yöntemi'nin rastgele versiyonu (RDTM) kullanılmaktadır. Yaklaşık çözüm kullanılarak yaklaşık beklenen değerler ve yaklaşık varyanslar hesaplanmaktadır. Bahsedilen dağılımlara sahip rastgele bileşenler kullanılarak elde edilen bazı integro-diferansiyel denklemler sayısal örnek olarak kullanılmaktadır. Sonuçlar MAPLE'da elde edilmiş ve grafiklerle gösterilmiştir. Rastgele Diferansiyel Dönüşüm Yöntemi'nin rastgele Volterra İntegral Denklemleri'nin incelenmesinde etkili bir araç olduğu görülmektedir. Yöntemin doğruluğunu göstermek için sonuçların karşılaştırmalarına yer verilmiştir.

Keywords: Diferansiyel Dönüşüm Yöntemi, Beklenen Değer, Modifiye DTM, Varyans, Volterra İntegral Denklemi

*a Mehmet MERDAN; mmerdan@gumushane.edu.tr, orcid.org/0000-0002-8509-3044

^b orcid.org/0000-0003-2134-4059

^c orcid.org/0000-0001-5671-9995

1. Introduction

Integral equations are used in a various area of science. Many problems in a wide range of fields can be analysed by using integral equations, since some of the problems defined by differential equations with initial or boundary values can be converted to integral equations. Problems in biology, geophysics, economics and radiation are only some of the areas where integral equations are used. It is also known that potential theory is an important area for the literature of the application of integral equations. Since there is an extensive field of applications for these equations, their computational analysis is a widely studied research subject (Wazwaz, 2011; Kythe and Puri, 2011). In this regard, the Volterra equation is one of the essential types of integral equations.

The use of ordinary, partial and various other types of differential equations, as mentioned above, play an important role in the modelling of various real-life phenomena. However, the deterministic versions of these equations sometimes fall short in reflecting the actual course of events accurately. Hence, the use of random components within differential equations to model the randomness of the systems under investigation within the equations has been attracting interest. Random differential equations obtained by using random variables as the coefficients, initial values or inhomogenous parts of deterministic differential equations have been used for applications in many areas such as biology, medicine and engineering (Chiles and Delfier, 1999; Cortes et al., 2009; Soong, 1973). The use of mean-square calculus base methods for various random equations systems have become an important area of mathematical modelling (Cortes

et al, 2009; Cortes et al, 2007a, Cortes et al, 2007b; Villafuerte et al., 2010; Calbo et al., 2010; Cortes et al., 2010; Cortes et al., 2011; Khudair, 2016). While there are many random systems in the literature, many of these models are too complex to be solved analytically. Hence, approximation schemes are preferred in studies to analyse these systems. George Adomian’s approximation technique Adomian Decomposition Method (ADM) (Cherrault et al., 1993), He’s Variational Iteration Method (VIM) (Khudair et al, 2011) and also the Homotopy Perturbation Method (HPM) (Khalaf, 2011) are among some of the widely used method in this sense. Many other methods and applications can be found in the literature (Khudair et al, 2016; Kuhdair et al, 2011, Khalaf, 2011; Merdan et al., 2019).

In this study, we will be following a similar approach to the above-mentioned literature on random differential equation systems. Components of Volterra integral equations will be transformed into random variables with several probability distributions. Random Differential Transform Method (RDTM) will be applied to find the exact or approximate solutions of the given Volterra integral equations with random components. Using the approximate solutions obtained with RDTM, the approximate expected values and variances of the random Volterra integral equations will be given along with their graphs. Sections 2 and 3 include introductory information on Volterra integral equations and Differential Transformation Method. In section 5, several numerical examples are given with uniform, beta, normal, gamma and geometric distributions, respectively.

2. Fredholm and Volterra integral equations

The linear Fredholm integral equation is given as

$$\varphi(x)u(x) = f(x) + \lambda \int_a^b K(x,t)u(t)dt \tag{1}$$

where the integration is done between the upper limit a and the lower limit b and the unknown function $u(x)$ is within the integration linearly. For $\varphi(x) = 1$, the equation (1) simplifies to

$$u(x) = f(x) + \lambda \int_a^b K(x,t)u(t)dt \tag{2}$$

which is known as the Fredholm integral equation of the second kind. For the case where $\varphi(x) = 0$, the equation (1) becomes

$$f(x) + \lambda \int_a^b K(x,t)u(t)dt = 0$$

which is known as the Fredholm integral equation of the first kind. When the unknown function within the integration is in functional form $F(u(x))$ with the power of the function different than one, i.e. $F(u(x)) = u^n(x), n \neq 1$, or equal to $\sin u(x)$, etc., the integral equations (Fredholm or Volterra) are said to be nonlinear (Lovitt, 1950; Wazwaz, 1997; Wazwaz, 1999; Mohyud-Din et al., 2010, Arikoglu and Ozkol, 2005; Arikoglu and Ozkol, 2008). The Volterra integral equations (of first and second kind) are also given as follows(Aksoy,1983):

$$\begin{aligned} \Phi(x) &= \int_a^x K(x, t)u(t)dt, \\ u(x) &= \int_a^x K(x, t)u(t)dt, \\ u(x) &= f(x) + \int_a^x K(x, t)u(t)dt, \\ \Phi(x)u(x) &= f(x) + \int_a^x K(x, t)u(t)dt. \end{aligned} \tag{3}$$

3. Differential transform method

For the Differential Transformation Method of a function with one variable, the transformation of the k-th derivative for a function is given as

$$F(k) = \frac{1}{k!} \left[\frac{d^k f(x)}{dx^k} \right]_{x=x_0}, \tag{4}$$

whereas the inverse transformation is given as

$$f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} F(k)(x - x_0)^k. \tag{5}$$

The theorems below are obtained by using (4) and (5):

Theorem 1: If $f(x) = g(x) \pm h(x)$, then $F(k) = G(k) \pm H(k)$.

Theorem 2: If $f(x) = cg(x)$, then $F(k) = cG(k)$, where c is a constant.

Theorem 3: If $f(x) = \frac{d^n g(x)}{dx^n}$, then $F(k) = \frac{(k+n)!}{k!} G(k + n)$.

Theorem 4: If $f(x) = g(x)h(x)$, then $F(k) = \sum_{k_1=0}^k G(k_1)H(k - k_1)$.

Theorem 5: If $f(x) = x^n$, then $F(k) = \delta(k - n)$ where, $\delta(k - n) = \begin{cases} 1, & k = n \\ 0, & k \neq n \end{cases}$.

Theorem 6 (Arikoglu and Ozkol, 2008; Fakharzadeh et al., 2015): If

$$f(x) = g_1(x)g_2(x)\dots g_{n-1}(x)g_n(x), \text{ then } F(k) = \sum_{k_{n-1}=0}^k \sum_{k_{n-2}=0}^{k_{n-1}} \dots \sum_{k_2=0}^{k_3} \sum_{k_1=0}^{k_2} G_1(k_1)G_2(k_2 - k_1) \dots G_{n-1}(k_{n-1} - k_{n-2})G_n(k - k_{n-1}).$$

Theorem 7 (Arikoglu and Ozkol, 2008; Fakharzadeh et al., 2015): If $f(x) = \int_{x_0}^x g(t)dt$ then, $F(k) = \frac{G(k-1)}{k}$, where $k \geq 1$.

Theorem 8 (Arikoglu and Ozkol, 2008; Fakharzadeh et al., 2015): If

$f(x) = \int_{x_0}^x \int_{x_0}^{x_{n-1}} \dots \int_{x_0}^{x_3} \int_{x_0}^{x_2} \int_{x_0}^{x_1} g(t) dt dx_1 dx_2 dx_3 \dots dx_{n-1}$ is given then, $F(k) = \frac{(k-n)!}{k!} G(k-n)$, for $k \geq n$.

Theorem 9 (Arikoglu and Ozkol, 2008; Fakharzadeh et al., 2015): If $f(x) = g(x) \int_{x_0}^x h(t) dt$ then, $F(k) = \sum_{k_1=1}^k \frac{1}{k_1} G(k-k_1)H(k_1-1)$, where $k \geq 1$.

Theorem 10 (Arikoglu and Ozkol, 2008; Fakharzadeh et al., 2015): If $f(x) = \int_{x_0}^x g_1(t)g_2(t) dt$ then $F(k) = \frac{1}{k} \sum_{k_1=0}^k G_1(k_1)G_2(k-k_1-1)$, where $k \geq 1$.

Theorem 11 (Arikoglu and Ozkol, 2008; Fakharzadeh et al., 2015): If

$f(x) = \int_{x_0}^x g_1(t)g_2(t) \dots g_{n-1}(t)g_n(t) dt$ then $F(k) = \frac{1}{k} \sum_{k_{n-1}=0}^{k-1} \sum_{k_{n-2}=0}^{k_{n-1}} \dots \sum_{k_2=0}^{k_3} \sum_{k_1=0}^{k_2} G_1(k_1)G_2(k_2-k_1) \dots G_{n-1}(k_{n-1}-k_{n-2})G_n(k-k_{n-1}-1)$.

Theorem 12 (Arikoglu and Ozkol, 2008; Fakharzadeh et al., 2015): If

$f(x) = [h_1(x)h_2(x) \dots h_{n-1}(x)h_n(x)] \int_{x_0}^x g_1(t)g_2(t) \dots g_{m-1}(t)g_m(t) dt$ then $F(k) = \sum_{k_{m+n-1}=1}^k \sum_{k_{m+n-2}=1}^{k_{m+n-1}} \dots \sum_{k_2=1}^{k_3} \sum_{k_1=1}^{k_2} \frac{1}{k_m} G_1(k_1-1)G_2(k_2-k_1) \dots G_{m-1}(k_{m-1}-k_{m-2})G_m(k_m-k_{m-1}) \times H_1(k_{m+1}-k_m)H_2(k_{m+2}-k_{m+1}) \dots H_{n-1}(k_{n+m-1}-k_{n+m-2})H_n(k-k_{m+n-1})$.

4. Numerical Examples

In this section, some examples are given for the application of the Differential Transformation Method (DTM) to obtain approximations to the expected values and variances of random Volterra integral equations. Each example contains random integral equations with different probability distributions.

Example 4.1 Consider the random Volterra integral equation

$$u(x) = B + Ax - \frac{Ax^3}{3!} + \int_0^x (x-t)u(t) dt, u(0) = B \tag{6}$$

where A and B are random variables with uniform distribution within the interval (Chiles and Delfier, 1999; Cortes et al., 2009), i.e. $A, B \sim U(\alpha = 1, \beta = 2)$ with the parameters $\alpha = 1$ and $\beta = 2$. Using DTM for the equation (6), we obtain

$$U(k) = B\delta(k) + A\delta(k-1) - \frac{A}{3!}\delta(k-3) + \sum_{k_1=1}^k \frac{\delta(k-k_1-1)U(k_1-1)}{k_1} - \sum_{k_1=0}^{k-1} \frac{\delta(k_1-1)U(k-k_1-1)}{k}, k \geq 1 \tag{7}$$

Using (7) with the inverse transformation (Theorems 10 and 11),

$$U(0) = B, U(1) = A, U(2) = B/2!, U(3) = 0, U(4) = \frac{B}{4!}, U(5) = 0, U(6) = \frac{B}{6!}, U(7) = 0, \dots \tag{8}$$

and hence, the solution is given as

$$u(x) = \sum_{k=0}^{\infty} U(k)x^k = Ax + B + \frac{Bx^2}{2!} + \frac{Bx^4}{4!} + \frac{Bx^6}{6!} + \dots = Ax + B \left[1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \frac{x^6}{6!} + \dots \right] = Ax + B \cosh(x). \tag{9}$$

Numerical characteristics of the approximate solutions of the random Volterra integral equation found with random DTM are obtained through the following calculations (Fakharzadeh et al., 2015; Golmankhaneh et al., 2013)

$$E[u(x)] = \sum_{k=0}^n E[U(k)]x^k,$$

$$Var[u(x)] = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n cov(U(i), U(j))x^{i+j}.$$

Higher moments of the random variables are needed for the calculation of the approximate expectation and variances. The moment generating function of a uniformly distributed random variable X , i.e. $X \sim U(\alpha, \beta)$, is given as (Feller, 1968):

$$M_X(t) = E[e^{tX}] = \frac{e^{\beta t} - e^{\alpha t}}{(\beta - \alpha)t}.$$

Hence, the first two moments of X are

$$E[X] = \frac{\alpha + \beta}{2}, Var[X] = \frac{(\alpha - \beta)^2}{12}.$$

Using these and the independency of random variables ($E[XY] = E[X]E[Y]$ for independent random variables X and Y), the expectation of the solution is obtained as:

$$E(u(x)) = \sum_{k=0}^{\infty} E(U(k))x^k = E(A)x + E(B) \left[x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \dots \right] \tag{10}$$

$$= E(A)x + E(B)cosh(x).$$

Similarly, the variance becomes

$$Var(u(x)) = E(u(x)^2) - E(u(x))^2 = Var(A)x^2 + Var(B)cosh(x)^2. \tag{11}$$

Since $A, B \sim U(\alpha = 1, \beta = 2)$ with $\alpha = 1$ and $\beta = 2$, we get:

$$E(u(x)) = \frac{3}{2}x + \frac{3}{2}cosh(x), Var(u(x)) = \frac{1}{12}x^2 + \frac{1}{12}cosh(x)^2.$$

The results are shown in Figure 1.

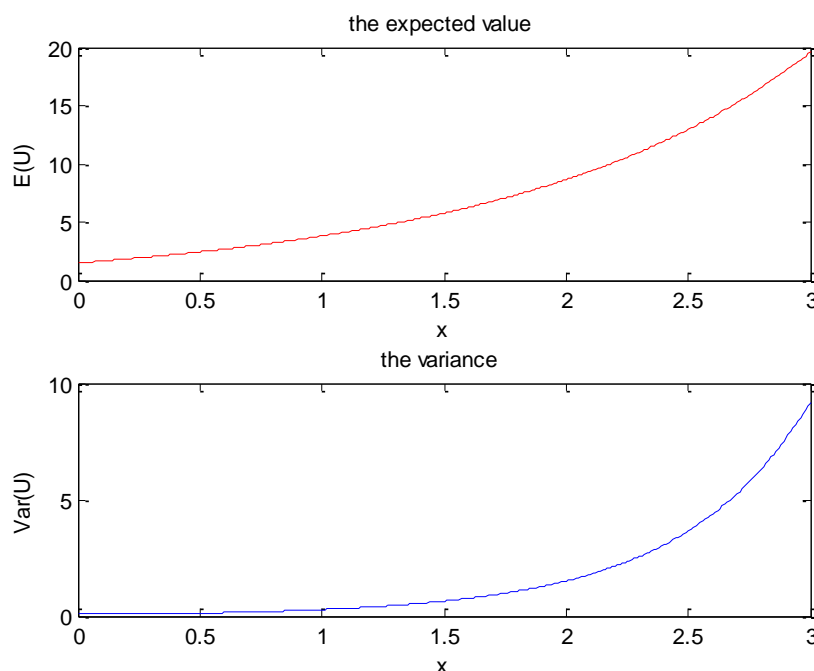


Figure 1. The expected value and variance of (6) obtained with random DTM.

Example 4.2 Let us examine the random Volterra integral equation

$$u(x) = (A + C)x + \frac{Ax^3}{3!} - \int_0^x (t - x) u(t) dt, u(0) = 0 \tag{12}$$

where A and C are random variables with Beta distribution such that the shape parameters are given as $\alpha = 3$ and $\beta = 2$, i.e. $A, C \sim B(\alpha = 3, \beta = 2)$. For the application of DTM, (12) is transformed as:

$$U(k) = (A + C)\delta(k - 1) + \frac{A\delta(k - 3)}{3!} - \sum_{k_1=1}^k \frac{\delta(k - k_1 - 1)U(k_1 - 1)}{k_1} + \sum_{k_1=0}^{k-1} \frac{\delta(k_1 - 1)U(k - k_1 - 1)}{k} \tag{13}$$

Theorems 11 and 12 are used and for $k \geq 1$, the inverse transformation is obtained.

$$U(0) = 0, U(1) = A + C, U(2) = 0, U(3) = -\frac{C}{3!}, U(4) = 0, U(5) = \frac{C}{5!}, U(6) = 0, U(7) = -\frac{C}{7!}, \dots \tag{14}$$

The solution becomes:

$$u(x) = \sum_{k=0}^{\infty} U(k)x^k = (A + C)x - \frac{Cx^3}{3!} + \frac{Cx^5}{5!} - \frac{Cx^7}{7!} + \dots = Ax + C \left[x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \dots \right] = Ax + C \sin(x) \tag{15}$$

The moment generating function of a Beta distributed random variable is given as (Feller, 1968):

$$M_X(t) = E[e^{tX}] = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \left(\prod_{r=0}^{k-1} \frac{\alpha + r}{\alpha + \beta + r} \right) t^k / k!$$

Thus, the expectation, second moment and the variance of a Beta distributed random variable are

$$E[X] = \frac{\alpha}{\alpha + \beta}, E[X^2] = \frac{\alpha(\alpha + 1)}{(\alpha + \beta + 1)(\alpha + \beta)} \text{ and } Var[X] = \frac{\alpha\beta}{(\alpha + \beta)^2(\alpha + \beta + 1)}$$

These formulas and the independency of the random variables gives:

$$E(u(x)) = \sum_{k=0}^{\infty} E(U(k))x^k = E(A)x + E(C) \left[x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \dots \right] = E(A)x + E(C)\sin(x) \tag{16}$$

Similarly, the variance becomes:

$$Var(u(x)) = E(u(x)^2) - E(u(x))^2 = Var(A)x^2 + Var(C) \sin^2(x) \tag{17}$$

For $\alpha = 3$ and $\beta = 2$, we get:

$$E(u(x)) = \frac{5}{2}x + \frac{5}{2}\sin(x), \quad Var(u(x)) = \frac{1}{25}x^2 + \frac{1}{25}\sin^2(x)$$

The results are shown in Figure 2.

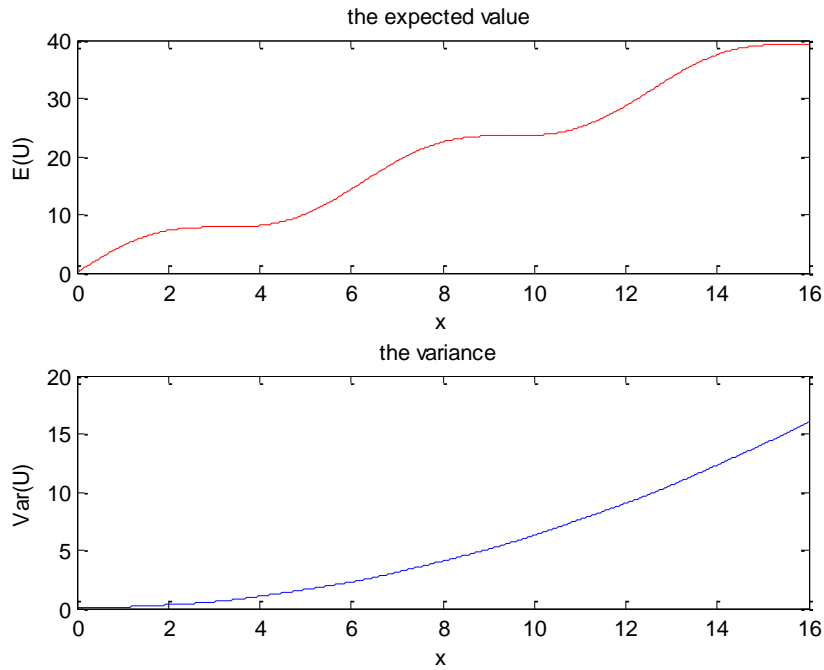


Figure 2. The expected value and variance of (12) obtained with random DTM.

Example 4.3 Consider the random Volterra integral equation

$$u(x) = A + Ax + \int_0^x (t - x) u(t) dt, u(0) = A \tag{18}$$

where A is a normal (Gaussian) random variables with mean and standard deviation $\mu = 4$ and $\sigma = 3$, i.e. $A \sim N(\mu = 4, \sigma^2 = 9)$. Application of DTM requires the transformation of (18) as (Theorems 5, 10, 11):

$$U(k) = A\delta(k) + A\delta(k - 1) + \sum_{k_1=1}^k \frac{\delta(k - k_1 - 1)U(k_1 - 1)}{k_1} - \sum_{k_1=0}^{k-1} \frac{\delta(k_1 - 1)U(k - k_1 - 1)}{k}. \tag{19}$$

Using the inverse transformations to get the solutions, we find

$$U(0) = A, U(1) = \frac{A}{1!}, U(2) = \frac{A}{2!}, U(3) = \frac{A}{3!}, U(4) = \frac{A}{4!}, U(5) = \frac{A}{5!}, U(6) = \frac{A}{6!}, U(7) = A/7!, \dots \tag{20}$$

and

$$\begin{aligned} u(x) &= \sum_{k=0}^{\infty} U(k)x^k = A + Ax + \frac{Ax^2}{2!} + \frac{Ax^3}{3!} + \frac{Ax^4}{4!} + \frac{Ax^5}{5!} + \dots \\ &= A \left[1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \frac{x^5}{5!} + \dots \right] = Ae^x. \end{aligned} \tag{21}$$

Since the moment generating function (MGF) of a Gaussian random variable $X \sim N(\mu, \sigma^2)$ is (Feller, 1968):

$$M_X(t) = E[e^{tX}] = e^{\left(\mu t + \frac{1}{2}\sigma^2 t^2\right)},$$

We find the first two moments and the variance as

$$E[X] = \mu, E[X^2] = \mu^2 + \sigma^2, Var[X] = \sigma^2.$$

Using these results, the expectation becomes:

$$E(u(x)) = \sum_{k=0}^{\infty} E(U(k))x^k = E(A) \left[1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \frac{x^5}{5!} + \dots \right] = E(A)e^x, \tag{22}$$

and the variance:

$$\begin{aligned} Var(u(x)) &= E(u(x)^2) - E(u(x))^2 = Var(A) \left[1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \frac{x^5}{5!} + \dots \right]^2 \\ &= Var(A)e^{2x} \end{aligned} \tag{23}$$

For $\mu = 4$ and $\sigma = 3$, we get:

$$E(u(x)) = 4e^x, \text{Var}(u(x)) = 9e^{2x}.$$

The results are shown in Figure 3.

Example 4.4 Consider the random Volterra integro differential equation

$$u'(x) = -\frac{B}{2}e^{-2x} + A + \frac{B}{2} - Ae^{-x} - Be^{-x} - \int_0^x e^{-t} u(t) dt, \tag{24}$$

$$u(0) = A + B, u'(0) = -B$$

where A and B are Gamma distributed random variables such that the shape and scale parameters are given as $\alpha = 4$ and $\beta = 2$, hence $A, B \sim G(\alpha = 4, \beta = 2)$.

Transforming (24), we get (Theorems 10, 11):

$$(k + 1)U(k + 1) = -\frac{B}{2} \frac{(-2)^k}{k!} + A\delta(k) + \frac{B}{2}\delta(k) - \frac{A(-1)^k}{k!} - \frac{B(-1)^k}{k!} - \sum_{k_1=0}^{k-1} \frac{(-1)^{k_1} U(k - k_1 - 1)}{k_1! k}.$$
(25)

For $k \geq 1$, the inverse transformations and the solution are found.

$$U(0) = A + B, U(1) = -\frac{B}{1!}, U(2) = \frac{B}{2!}, U(3) = -\frac{B}{3!}, U(4) = \frac{B}{4!}, U(5) = -\frac{B}{5!},$$

$$U(6) = \frac{B}{6!}, U(7) = -\frac{B}{7!}, \dots$$
(26)

and

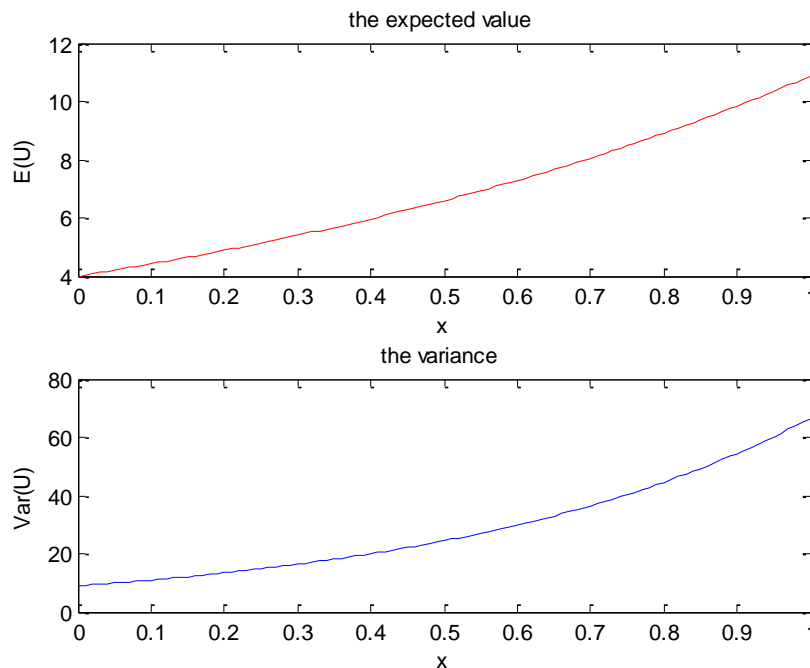


Figure 3. The expected value and variance of (18) obtained with random DTM.

$$u(x) = \sum_{k=0}^{\infty} U(k)x^k = A + B - Bx + \frac{Bx^2}{2!} - \frac{Bx^3}{3!} + \frac{Bx^4}{4!} - \frac{Bx^5}{5!} + \dots$$

$$= A + B \left[1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^5}{5!} + \dots \right] = A + Be^{-x}.$$
(27)

The MGF of a Gamma distributed random variable X is given as (Feller, 1968)

$$M_X(t) = E[e^{tX}] = \frac{1}{(1 - \beta t)^\alpha}$$

Thus, the mean and variance of $X \sim G(\alpha, \beta)$ are:

$$E[X] = \alpha\beta, \text{Var}[X] = \alpha\beta^2.$$

Using these and the independency of the random variables, we get:

$$E(u(x)) = \sum_{k=0}^{\infty} E(U(k))x^k = E(A) + E(B) \left[1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^5}{5!} + \dots \right] \tag{28}$$

$$= E(A) + E(B)e^{-x}$$

and

$$\text{Var}(u(x)) = E(u(x)^2) - E(u(x))^2$$

$$= \text{Var}(A) + \text{Var}(B) \left[1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^5}{5!} + \dots \right]^2 \tag{29}$$

$$= \text{Var}(A) + \text{Var}(B)e^{-2x}.$$

For $\alpha = 4$ and $\beta = 2$, i.e. $A, B \sim G(\alpha = 4, \beta = 2)$, we find:

$$E(u(x)) = 8 + 8e^{-x}, \text{Var}(u(x)) = 16 + 16e^{-2x}.$$

The results are shown in Figure 4.

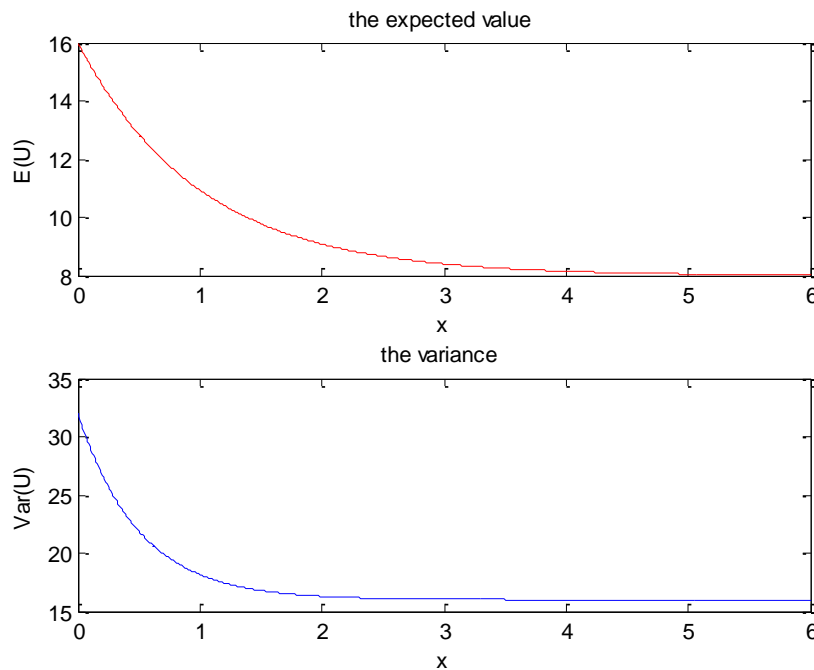


Figure 4. The expected value and variance of (24) obtained with random DTM.

Example 4.5 Consider the nonlinear random Volterra integro differential equation

$$u'(x) = \frac{A - B}{2} + B\cos(x) - A\sin(x) - \frac{A + B}{2}e^x \sin(x) + \frac{B - A}{2}e^x \cos(x) + \int_0^x (e^t u(t)) dt, u(0) = 0. \tag{30}$$

where A and B are geometrically distributed random variables such that $p = \frac{1}{4}$ and $q = \frac{3}{4}$, i.e. $A, B \sim G(p = \frac{1}{4}, q = \frac{3}{4})$. Transformation of (30) for DTM gives (Theorems 5, 10, 11):

$$\begin{aligned}
 &(k + 1)U(k + 1) \\
 &= \frac{A - B}{2} \delta(k) + \frac{B}{k!} \cos\left(\frac{k\pi}{2}\right) - \frac{A}{k!} \sin\left(\frac{k\pi}{2}\right) - \frac{A + B}{2} \sum_{k_1=0}^k \frac{\sin\left(\frac{k_1\pi}{2}\right)}{k_1!(k - k_1)!} \\
 &+ \frac{B - A}{2} \sum_{k_1=0}^k \frac{\cos\left(\frac{k_1\pi}{2}\right)}{k_1!(k - k_1)!} - 2 \sum_{k_1=0}^{k-1} \frac{U(k - k_1 - 1)}{kk_1!}
 \end{aligned} \tag{31}$$

for $k \geq 1$. Inverse transformations and the solution are obtained through (31) as:

$$\begin{aligned}
 U(0) = A, U(1) = B, U(2) = -\frac{A}{2!}, U(3) = -\frac{B}{3!}, U(4) = \frac{A}{4!}, U(5) = \frac{B}{5!}, U(6) = -\frac{A}{6!}, U(7) \\
 = -B/7!, U(8) = A/8!, U(9) = B/9!, \dots
 \end{aligned} \tag{32}$$

And

$$\begin{aligned}
 u(x) = \sum_{k=0}^{\infty} U(k)x^k = A - \frac{Ax^2}{2!} + \frac{Ax^4}{4!} - \frac{Ax^6}{6!} + \frac{Ax^8}{8!} - \dots + Bx - \frac{Bx^3}{3!} + \frac{Bx^5}{5!} - \frac{Bx^7}{7!} \\
 + \frac{Bx^9}{9!} \dots = A \left[1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \dots \right] + B \left[x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \dots \right] \\
 = A \cos(x) + B \sin(x).
 \end{aligned} \tag{33}$$

The MGF of a Geometrically distributed $X \sim G(p, q)$ is given as (Feller, 1968):

$$M_X(t) = E[e^{tX}] = \frac{pe^t}{1 - qe^t}.$$

Thus, the expectation and the variance are:

$$E[X] = \frac{1}{p}, \text{Var}[X] = \frac{q}{p^2}.$$

Using these and the independency of the random variables, we get

$$\begin{aligned}
 E(u(x)) &= \sum_{k=0}^{\infty} E(U(k))x^k \\
 &= E(A) \left[1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \dots \right] + E(B) \left[x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \dots \right] \\
 &= E(A) \cos(x) + E(B) \sin(x)
 \end{aligned} \tag{34}$$

and

$$\begin{aligned}
 \text{Var}(u(x)) &= E(u(x)^2) - E(u(x))^2 \\
 &= \text{Var}(A) \left[1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \dots \right]^2 + \text{Var}(B) \left[x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \dots \right]^2 \\
 &= \text{Var}(A) \cos^2(x) + \text{Var}(B) \sin^2(x).
 \end{aligned} \tag{34}$$

For $p = \frac{1}{4}$ and $q = \frac{3}{4}$, we get

$$E(u(x)) = 4 \cos(x) + 4 \sin(x), \text{Var}(u(x)) = 12 \cos^2(x) + 12 \sin^2(x).$$

The results are shown in Figure 5.

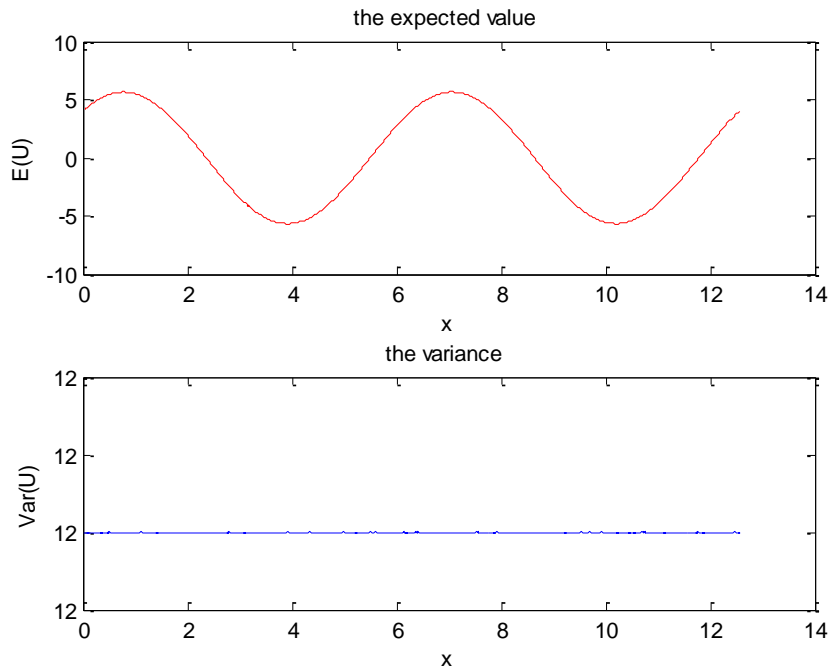


Figure 5. The expected value and variance of (30) obtained with random DTM.

5. Conclusion

In this study, the application of random Differential Transformation Method has been presented for the solutions of random Volterra integral equations. Volterra integral equations with random components having Uniform, Beta, Gaussian, Gamma and Geometric distributions are given as examples for the method. The expected values and the variances of the solutions are obtained and are also shown in graphs. Similar approaches can be seen for the Adomian Decomposition Method (Khudair et al., 2016), the Variational Iteration Method (Khudair et al., 2011), and the Homotopy Perturbation Method (Khalaf, 2011). We have shown that the Differential Transformation Method is an important tool for analysing random Volterra integral equations.

References

Aksoy, Y.,1983. İntegral Denklemler. Yıldız Üniversitesi Yayınları, Cilt:1, Sayı:166.

Arikoglu, A. and Ozkol, I., 2005. Solution of boundary value problems for integro differential equations by using differential transform method. Appl Math Comput, 168, 1145-1158.

Arikoglu, A. and Ozkol, I., 2008. Solution of integral and integro-differential equation systems by using differential transform method. Comput Math Appl, 56, 2411-2417.

Calbo, G., Cortés, J.C. and Jódar, L., 2010. Mean Square Power Series Solution Of Random Linear Differential Equations. Computers And Mathematics With Applications, 59, 559-572.

Cherruault, Y., Saccomandi, G. and Some, B., 1993. New results for convergence of Adomian’s method applied to integral equations, Mathl. Comput. Modelling, 16(2), 85–93.

Chiles, J. and Delfiner, P., 1999. Geostatistics: Modelling Spatial Uncertainty. John Wiley, New York.

Cortés, J.C., Jódar, L. and Villafuerte, L., 2007a. Mean Square Numerical Solution Of Random Differential Equations: Facts And Possibilities. Computers And Mathematics With Applications, 53, 1098-1106.

Cortés, J.C., Jódar, L. and Villafuerte, L., 2007b. Numerical Solution Of Random Differential Equations: A Mean Square Approach. Mathematical And Computer Modelling, 45, 757-765.

Cortés, J.C., Jodar, L. and Villafuerte, L., 2009. Random Linear-Quadratic Mathematical Models: Computing Explicit Solutions and Applications. Mathematics and Computers in Simulation, 79, 2076-2090.

Cortés, J.C., Jódar, L., Villafuerte, L. and Company, R., 2011. Numerical Solution Of Random Differential Models. Mathematical And Computer Modelling, 54, 1846-1851.

- Cortés, J.C., Jódar, L., Villanueva, R.-J. and Villafuerte, L., 2010. Mean Square Convergent Numerical Methods For Nonlinear Random Differential Equations. Lecture Notes In Computer Science, 5890, 1-21.
- Fakharzadeh, J., Hesamaeddini, E. and Soleimanivareki, M., 2015. Multi-step Stochastic Differential Transformation Method for solving Some Class of Random Differential Equations. Applied Mathematics in Engineering, Management and Technology, 3(3), 115–123.
- Feller W., 1968. An Introduction to Probability Theory and Its Applications, volume 1, 3rd edition. New York: John Wiley & Sons.
- Golmankhaneh, A.K., Porghoveh, N.A. and Baleanu, D., 2013. Mean Square Solutions of Second-Order Random Differential Equations by Using Homotopy Analysis Method. Romanian Reports in Physics, 65(2), 350–362.
- Khalaf, S.L., 2011. Mean Square Solutions of Second-Order Random Differential Equations by Using Homotopy Perturbation Method. International Mathematical Forum, 6, 2361-2370.
- Khudair, A. R. , Haddad, S. A.M. and Khalaf, S. L., 2016. Mean Square Solutions of Second-Order Random Differential Equations by Using the Differential Transformation Method, Open Journal of Applied Sciences, 6, 287-297.
- Khudair, A.R., Ameen, A.A. and Khalaf, S.L., 2011. Mean Square Solutions of Second-Order Random Differential Equations by Using Variational Iteration Method. Applied Mathematical Sciences, 5, 2505-2519.
- Kythe, P. and Puri, P., 2011. Computational methods for linear integral equations. Springer Science & Business Media.
- Lovitt, W.V., 1950 Linear Integral Equations, Dover Publications, Inc.: New York.
- Merdan, M., Anac, H., Bekiryazici, Z. and Kesemen, T. 2019. Solving of Some Random Partial Differential Equations by Using Differential Transformation Method and Laplace-Padé Method, Gumushane Universitesi Fen Bilimleri Enstitusu Dergisi, 9(1), 108-118.
- Mohyud-Din, S. T., Yildirim, A. and Gülkanat, Y., 2010. Analytical solution of Volterra's population model, J. King Saud Univ. - Sci., 22(4), 247–250.
- Soong, T.T., 1973. Random Differential Equations In Science And Engineering. Academic Press, New York.
- Villafuerte, L., Braumann, C.A., Cortés, J.C. and Jódar, L., 2010. Random Differential Operational Calculus: Theory And Applications. Computers & Mathematics With Applications, 59, 115-125.
- Wazwaz, A. M., 1999. Analytical approximations and Padé approximants for Volterra's population model, Appl. Math. Comput., 100(1), 13–25.
- Wazwaz, A. M., 2011. Linear and nonlinear integral equations (Vol. 639). Heidelberg: Springer.
- Wazwaz, A.M., 1997. A First Course in Integral Equations, World Scientific: Singapore.

Konfokal Raman Mikroskobu ile Bilinmeyen Polimer Tabanlı Bir Kompozit Malzemenin Tanımlanması ve Kemometrik Yöntem Kullanarak Karışım Oranlarının Belirlenmesi

Defining an Unknown Polymer Based Composite Material by Confocal Raman Microscopy and Determination of Mixing Ratios Using Chemometric Method

Nusret KAYA*

İzmir Katip Çelebi Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarları, Uygulama Araştırma Merkez Müdürlüğü. Balatçık-Çiğli, İzmir

• Geliş tarihi / Received: 06.06.2019 • Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 11.11.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 25.11.2019

Öz

Bu çalışmada tersine mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanılan ve bilinmeyen analizlerinde güçlü bir analiz metodu olan, Eş Odaklı Raman mikroskopisi yöntemi kullanılarak türü bilinmeyen bir Polimerik kompozit malzemenin moleküler yapısından yola çıkarak polimer türü ve dolgu malzemeleri tanımlanmaya çalışılmıştır. İleri araştırmalarda kullanılan kemometrik yöntemler ile yapısı analiz edilen kompozit malzemenin, yapısını oluşturan her bir bileşiğin, kompozit yapısı içindeki miktarsal oranı araştırılmıştır. Kompozit malzemenin kullanım alanı dışında hiçbir veriye sahip olunmadığı için içeriğindeki malzemeler ile ilgili hiçbir yakınsama yapılmayarak sadece analizi yapılan kompozitin mikroskop görüntüsü altında her bir farklı kısımdan elde edilen Raman spektrumları kütüphane taraması ile eşleştirilmiştir. Yapılan eşleştirmelerde en yüksek eşleşme oranına sahip malzeme olduğu varsayılarak analizler ve hesaplamalar bu doğrultuda devam ettirilmiştir. Eş Odaklı Raman mikroskobu ile kompoziti oluşturan üç ana bileşik üzerine yoğunlaşarak malzeme yüzeyinde haritalandırma yapılmıştır. Kompoziti oluşturan üç ana bileşenin sırası ile polipropilen (PP), silisyum karbür (SiC) ve karbon fiber (KF) olduğu anlaşılmıştır. Bu üç bileşenin, kompozit içindeki hacimce oranları 20X optik büyütme altında, sırası ile %60, %26, ve %14 olarak hesaplanmıştır. Eş Odaklı Raman mikroskobu tekniği kompozit malzemelerin içine katılan ve kompozite artı özellik katan tüm malzemelerin tanımlanmasında kullanılabilecek ileri bir enstrümantal analiz yöntemi olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Eş Odaklı Raman Mikroskobu Spektroskopisi, Kemometri, Kompozit

Abstract

In this study, it has been tried to define polymer type and filler materials based on the molecular structure of an unknown type of Polymeric composite material by using the Confocal Raman Microscopy method which is a powerful method of analysis used in reverse engineering applications. The amount of the composites in the composite structure of the composite material, whose structure was analyzed by the chemometric methods used in advanced research, was investigated. Since there is no data other than the usage area of the composite material, no convergence is made about the materials in its content and only the Raman spectra obtained from each different part of the composite under the microscope image of the analyzed composite were matched with the library survey. Assuming that the material with the highest match ratio was matched, the analyzes and calculations were continued in this direction. The Confocal Raman Microscope was focused on the three main compounds that were polypropylene (PP), silicon carbide (SiC) and carbon fiber (CF), mapped on the surface of the material. The ratios of these main components of the composite were calculated as 60%, 26%, and 14% under 20X optical magnification, respectively. Confocal Raman microscopy technique has been seen an advanced instrumental analysis method which can be used to identify all the materials that are incorporated into composite materials.

Keywords: Confocal Raman Microscopy Spectroscopy, Chemometry, Composite

*Nusret KAYA; nnusrettersunn@gmail.com, Tel: (0232) 329 35 35, orcid.org/0000-0003-1727-3155

1. Giriş

Spektroskopik analiz teknikleri günümüzde birçok alanda kullanılmaktadır. Kimyasal yapı tayininde yaygın olarak kullanılmakta olan bu analiz tekniği, ışığın belli bir dalga boyunun veya geniş bir dalga boyu aralığının kullanılması ile madde ile etkileşimini inceler (Hollas, 1984). Basit Ultra-Viyole bölge analizlerinden günümüzde tek dalga boyundaki lazerle yapılan spektroskopik analiz metotlarına kadar birçok farklı ışık kaynaklı spektroskopik yöntem geliştirilmiştir (Keren vd., 2008; Moerner ve Fromm, 2003; Stuart, 2000).

Titreşimsel spektroskopisi, maddenin yapısında bulunan atomlar arasındaki bağların infrared (IR) ışınlarını emmesi veya saçması üzerine kurulu bir spektroskopi dalı olarak karşımıza çıkar. Homo nükleer yapıdaki moleküller hariç, tüm moleküller IR spektrumu verebilirken, homo nükleer moleküller polaritelerden dolayı Raman'da sinyal verirler (Colthup, 2012). Molekülleri oluşturan bağların hareketlerinin bazıları IR aktif iken bazıları Raman aktif olabilirler, bu da iki farklı ışık kaynağına sahip ölçüm tekniğinin birbirlerini tamamlayıcı analiz yöntemleridir. Titreşimsel spektroskopisi, bir maddenin nicel veya nitel analizinin yapılmasında yaygın olarak kullanılmasına rağmen en çok nitel analizlerde kullanılabilecek bir yöntemdir.

1931 yılında Nobel fizik ödülü alan C.V. Raman görünür bölgede gelen bir ışının maddenin molekülleri etkileşime girdiği ve saçılan ışının küçük bir kısmının farklı dalga boyunda olduğunu keşfetmiştir (Raman, ve Krishnan, 1928). Kullanılan ışığın monokromatik olması farklı dalga boyunda saçılan az miktarda ışının incelenmesine olanak sağlar. Madde ile etkileşime giren monokromatik ışık temelde üç farklı şekilde geri yansır (Chance ve Spurr, 1997). Yansımalarından biri elastik saçılma; maddeyle etkileşime giren monokromatik ışık dalga boyunda ve enerjisinde herhangi bir değişiklik olmadan yansır (Ball, 2001). Maddenin moleküllerinin, madde ile etkileşime giren monokromatik ışığın dalga boyundan daha büyük bir dalga boyunda ışık ile yansması olayına elastik olmayan saçılma denir. Elastik olmayan saçılmalar maddeyi oluşturan moleküllerin bağlarındaki titreşimden kaynaklanan dipol moment farkından kaynaklanır (Keresztury, 2006). Bunların haricinde diğer bir ışık madde etkileşiminde, monokromatik ışının maddenin molekülleri tarafından absorblanmasıdır. Bu absorblama olayı, moleküller bağları oluşturan elektronların ışık ile etkileşime girerek,

elektronların farklı molekül yörüngelerine transfer olmaları ile gerçekleşir (Banwell, C.N. ve McCash, 1994). Raman spektroskopisinde elastik olmayan saçılma yapan ışın grubuna odaklanılır. Monokromatik ışık kaynağı olarak bir lazer kaynağı bu spektroskopik analiz tekniğinde yaygın olarak tercih edilir. Elastik olmayan ışınlar bir detektör üzerine düşürülmek suretiyle sinyale dönüştürülür. Elde edilen sinyaller atomlar arası bağlara özgü oldukları için oluşturdukları spektrumun kendilerine özgü bölgelerinde gözlemlenir.

Eş odaklı Raman mikroskobu tekniği, Raman analizinin bir mikroskop yardımı ile beyaz ışık altında mikroskopta belirlenen bölgeye lazer ışığının uygulanması ve elastik olmayan ışık yansımalarının detektöre düşürülerek sinyale dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir (Dieing vd., 2011). Bu teknik sayesinde karmaşık malzeme yapılarının analizinden daha sağlıklı sonuçlar elde edilir. Birçok organik ve inorganik malzemelerin bir araya getirilmesinden oluşan malzemelerin içeriklerinde bulunan maddelerin tanımlanmasında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Cai vd., 1998; Caspers vd., 2003; Gierlinger ve Schwanninger, 2006; Hartschuh vd., 2003; Klein vd., 2012). İlaç etken madde miktarının (Belu vd., 2008), hazırlanan tabletlerdeki dağılımı ve miktarı ile ilgili verdiği bilgilerden dolayı kalite kontrol amaçlı birçok ilaç firmasında kullanılmaya başlanmıştır (Breitenbach vd., 1999). Biyolojik örneklerde yapılan çalışmalarda, mikrobiyolojik aktivitenin, mikrobiyolojik türlerin tanımlanmasında ve DNA gibi moleküllerin hücre içindeki yerleşimlerinin analizinde kullanılmaya başlanmıştır (Uzunbajakava vd., 2003). Tüm bu çalışmaların dışında tersine mühendislik uygulamalarında ikame mal üretimlerinde var olan bir ürünün yapısı bu yöntemle tayin edilebilir.

Yapılan bu çalışmada kimyasal kompozisyonu bilinmeyen bir polimer tabanlı kompozit malzemenin bileşenleri araştırılmıştır. Bu bileşenler üzerinden kompoziti oluşturan maddelerin, kompozit malzemenin bir kesitinin yüzeyinin haritalandırılarak kemometrik yöntem ile içindeki bileşenlerin hacimce miktarları hesaplanmıştır. Kemometri uzun zamandır kimyasal verilerin matematiksel ve istatistiksel yöntemlerle daha iyi anlaşılmasını sağlayarak, kalite parametreleri veya fiziksel özellikler ile ilgili bilgilerin ilişkilendirilmesinin sağlandığı bir yöntemdir. Moleküller olarak elde edilen tüm veriler belirli bir matematiksel ve istatistiksel algoritma ile hesaplanarak benzerlikleri ortaya

koyulabilir. Bu benzerlikten yola çıkarak malzemenin sınıflandırılması ve analizi kolaylaşır.

2. Deneysel Çalışmalar

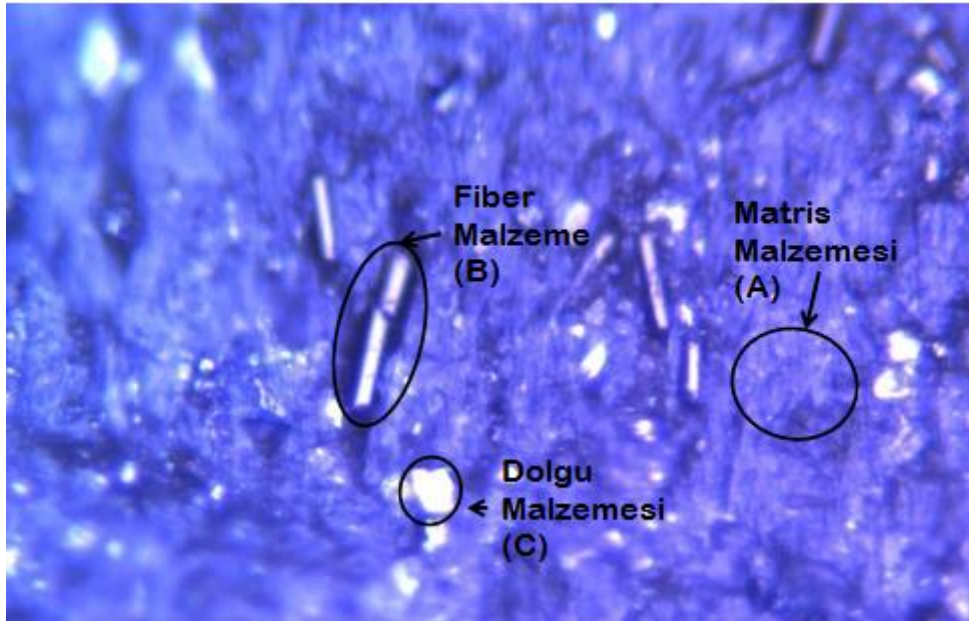
Tersine mühendislik uygulamalarına yönelik yapılan bu çalışmada Renishaw marka Invia model eş odaklı Raman cihazı kullanılmıştır. Cihaz aynı zamanda Leica model mikroskop sistemine bağlı olan dört farklı lense sahiptir. Bu optik sisteme bağlı olarak 532 nm ve 785 nm olmak üzere iki farklı lazer kaynağı mevcuttur. Bu lazer kaynakları ile çalışabilen sırası ile 600, 1200, 1800 ve 2400 olmak üzere dört farklı kırınım ağı, uygun dalga boyu aralığında sinyal elde edilebilmesine olanak sağlar. Geniş bir Raman Kütüphanesi olan cihazın yazılımı Wire-4 altında çalıştırılarak bilinmeyen analizlerinde karşılaştırmayı destekler. Bunun dışında farklı amaçlarla kullanılan birçok kütüphane ile çalıştırılabilen yazılım cihazın kullanımı ile ilgili esneklik sunar.

Bilinmeyen polimer tabanlı kompozitin bütün analizlerinde 785 nm dalga boyunda lazer kaynağı ve 1200 l/mm kırınım ağı kullanılmıştır. Numuneden alınan kesit, 5x, 20x, 50x ve 100x

optik büyütme oranları altında incelenmiştir. Kompozit malzemenin içindeki polimer kısımdan farklı olan bölgeler detaylı olarak ele alınmış ve malzeme ile ilgili ön bilgiler toplanmıştır. Malzemeyi oluşturan yapılar ve şekilsel özellikleri bu inceleme ile elde edilmiştir. Kompozit malzemeyi oluşturan parçacıkların boyutları göz önüne alınarak en uygun spektroskopik inceleme için optik lensin 20x olduğuna karar verilmiş ve tüm spektroskopik analizler bu büyütme oranında yapılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Beyaz ışık altında malzemenin topografyasının düzgün olduğu bölgelerden fotoğraflar çekilerek, incelemeye en uygun bölge belirlenmiştir. Bu kompozitin içinde bulunan katkı malzemelerinin hepsinin bir arada bulunduğu ve homojen dağılım gösterdiği alanı incelemek için tercih edilmiştir. Şekil 1'de 20x optik büyütme altında içeriği bilinmeyen kompozit malzemenin beyaz ışık altındaki görüntüsü mevcuttur. Bu görüntüden malzemenin matris kısmını oluşturan polimerin ve içinde bulunan katkıların yapısal farklılıkları kolaylıkla ayırt edilebilmektedir.



Şekil 1. Bilinmeyen kompozit malzemenin 20X optik büyütme altındaki görüntüsü

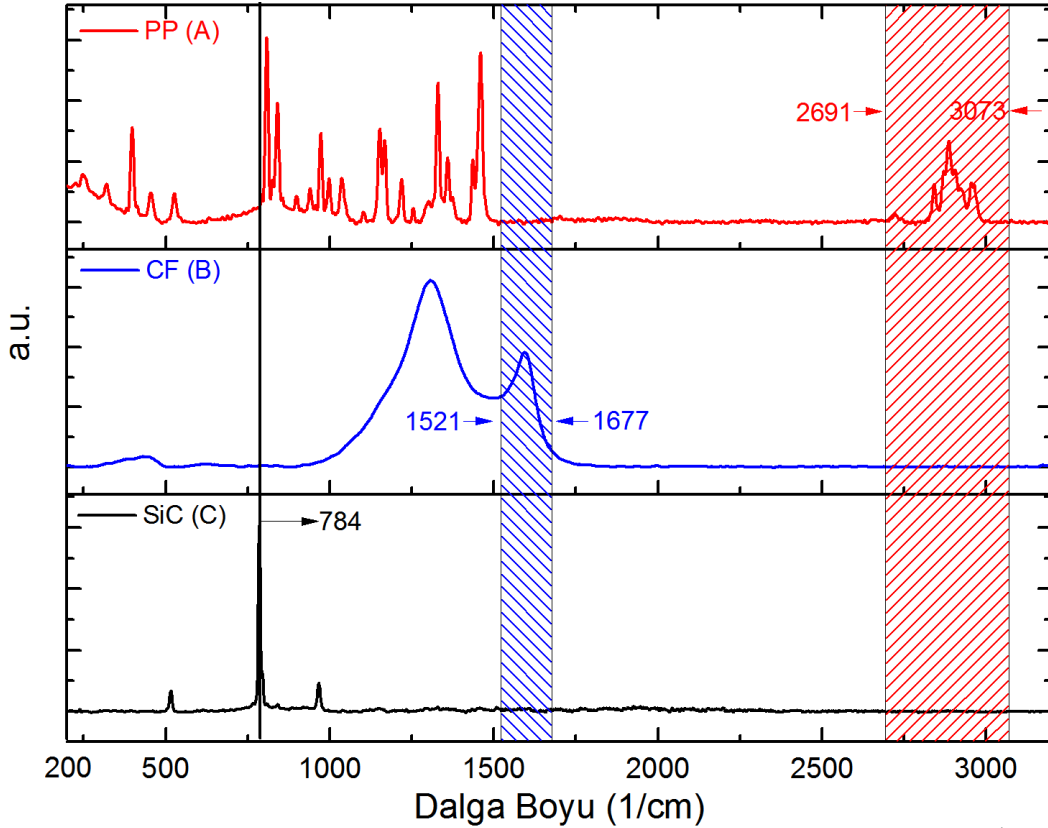
Yapıda üç temel kısmın olduğu anlaşılmıştır. Bunlardan birincisi matris malzemenin olduğu ve A bölgesi olarak işaretlenmiş alandır. Bu bölgenin spektral analizi 785nm lazer kaynağı ve 0,43W lazer gücü ile 10 saniye etkileşme süresi baz alınarak analiz edilmiş ve Şekil 2'de verilen A spektrumuna ulaşılmıştır. Spektrumun 2691-3073 cm^{-1} bölgesi, C-H bağlarının yoğun olduğu bir alan olduğu anlaşılmıştır. Bu da bu bölgenin

malzemenin polimer bölgesi olabileceğini göstermiştir. Polimer yapının spektrumlarında görülen C-H bağları; 808, 841, 998, 1435 ve 1458 cm^{-1} de sırası ile C-H dönme, $-\text{CH}_3$ dönme ve $-\text{CH}_2$ eğilme ile polarizasyon yaratarak spektral bantlar oluşturmuştur (Vardeny vd., 1983). Bu bağlar ile ilgili yapılan kütüphane karşılaştırması ve literatür taraması ile malzemenin isotaktikpolipropilen (iPP) olduğu belirlenmiştir

(Nielsen vd., 2002). Bu yolla malzemenin matris kısmı ortaya çıkarılmıştır.

Beyaz ışık altındaki görüntüden elde edilen bir başka yapıda silindirik şekilde olan fiber malzemedir. Bu fiberlerin yapısal özelliklerine bakıldığında yaklaşık çapının 80-100 mikron büyüklüğe sahip olduğu, boylarının da 2-4 mm arasında değişiklik gösterdiği görülmüştür. Fiber yapının moleküler yapısı matris analizindeki

parametrelerle analiz edilerek Şekil 2'deki B spektrumu elde edilmiştir. B spektrumunda görülen 1303 cm^{-1} (D-bant) ve 1587 cm^{-1} (G-bant) bantlarının, C-C bağlarının gerilme ve eğilme hareketlerine ait polarizasyon olduğu görülmüştür. Bu alandan elde edilen spektral veriler incelendiğinde malzemenin karbon fiber olduğu net olarak anlaşılmıştır (Qian vd., 2019). Fiber malzemenin olduğu alan, B bölgesi olarak isimlendirilmiştir.

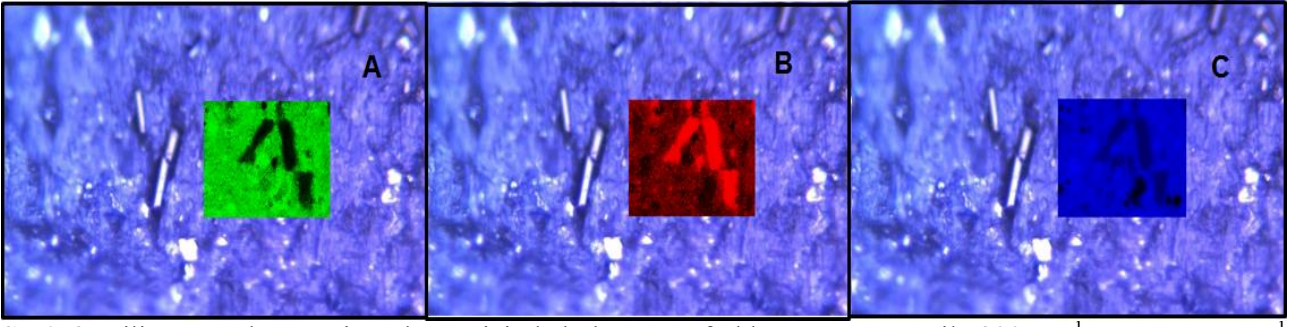


Şekil 2. Bilinmeyen kompozit malzeme içinde bulunan üç farklı yapının 200-3200 cm^{-1} dalga boyları arasındaki Raman spektrumları.

Kompozitin içinde şekilsel ve büyüklük olarak homojen olmayan ama dağılımsal bakıldığında iyi bir dağılım gösteren üçüncü bir maddeye rastlanmıştır. Malzemenin parçacık büyüklüğünün 1-30 mikron arasında değişiklik gösterdiği beyaz ışık altındaki görüntüden anlaşılmaktadır. Malzemenin ana piki 784 cm^{-1} 'de çok şiddetli ve keskin bir pik vermiştir. Bu malzemenin analizi de matris ve fiber analizinde kullanılan metotla analiz edilerek, C spektrumu Şekil 2'deki spektral veri elde edilmiştir. Elde edilen spektrum kütüphane karşılaştırması ve sinyali yüksek olan piklerin literatürde araştırılması ile bu amorf yapıları parçacıkların bir tür teknik seramik olan silisyum karbür olduğu belirlenmiştir (Okumura vd., 1987).

Artık temel anlamda kompozitin bileşenleri bilindiği için kompoziti oluşturan bu malzeme-

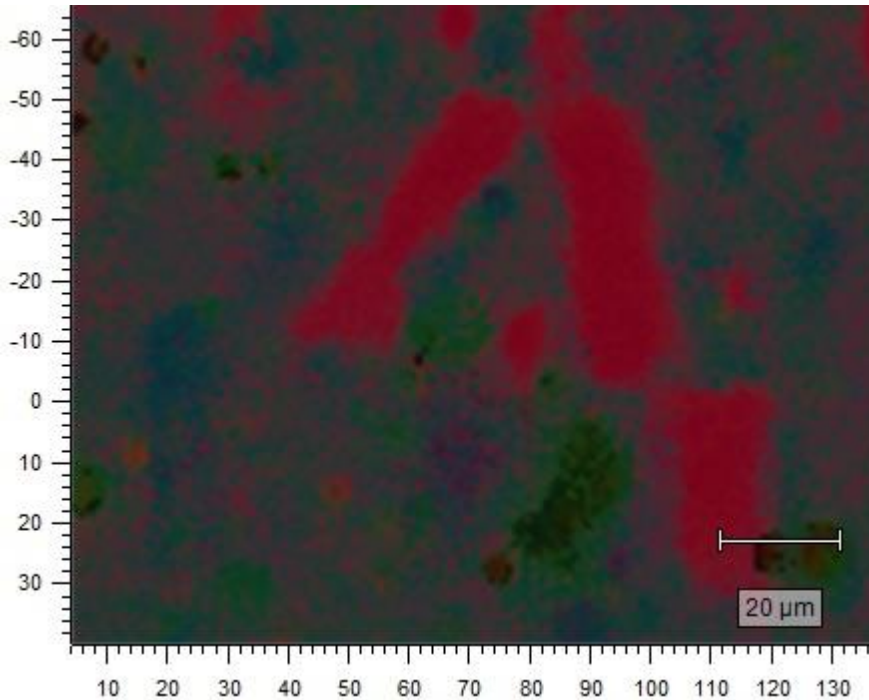
lerin kompozit içinde ne kadar buldukları araştırmak amacı ile yeni bir metot oluşturmaya ihtiyaç duyulmuştur. Bu metot cihazın yazılımının altında gelen ve birçok yüzeysel analiz işlemi yapmaya olanak sağlayan, yüzeyi tarayarak spektral bir harita çıkartabilen yüzey haritalama metodudur. Bu metot, beyaz ışık altındaki görüntüde belirlenen bölgenin spektral analizi için 100 nm hassasiyetle bölgelere ayırır ve her bölgeden toplanan spektral veriler program tarafından kullanıcıya bir arayüz yardımı ile aktarılır. Kompozitin yüzeyinde işaretlenen yaklaşık 1000 mikrona 1000 mikronluk alan 12000 eşit parçaya bölünerek her parçadan, 785 nm lazer kaynağı ve 0,1 saniye etkileşim süresi ile 12000 spektrum çekilmiştir. Elde edilen tüm spektrumlar yüzeyin tamamının bir moleküler gözlükten bakılan görüntülerini elde etmemizi sağlayan bir pencere yaratmıştır.



Şekil 3. Bilinmeyen kompozit malzeme içinde bulunan üç farklı yapının sırası ile 800 cm^{-1} , $1200\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ve $2500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arası renkli spektral taraması

Spektral verilerin ayrıştırılması ve tasnif edilerek hangi malzemeden geldiğinin belirlenmesi için yazılımın altında bulunan ve bu aramayı kolaylaştıran matematiksel algoritmadan faydalanmak mümkündür. SiC'nin en kuvvetli sinyali olan 800 cm^{-1} deki bandının olduğu tüm spektrumları farklı renkte renklendirildiğinde, Şekil 3'deki A görüntüsü elde edilmiştir. Bunun haricinde, iPP'nin bulunduğu bölgeyi incelemek için kompozitteki diğer iki malzemeden farklı bölgede verdiği Raman bantları tercih edilmiştir.

KF bantları ile bazı iPP bantları çakıştığı için spektrumun yüksek dalga boyu bölgesinde gelen C-H bağlarının olduğu $2500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ aralığı tercih edilmiştir. Bu aralıkta Raman bandı bulunduran spektrumlar yazılım ile taranarak Şekil 3'deki C görüntüsü elde edilmiştir. KF malzemesinin spektral verisinden de malzemenin amorf karbon olduğunu tanımlayan $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bantlar seçilerek bu bantlar spektral veri içinde taranıp, Şekil 3'deki B bölgesi ortaya çıkarılmıştır.



Şekil 4. Bilinmeyen kompozit malzeme içinde bulunan üç farklı yapının renkli spektral taraması

Tüm bölgeler belirlendikten sonra aynı çekilen spektral veriler üst üste karşılaştırıldığında Şekil 4'deki gibi bir yüzey elde edilmiştir. Bu yüzey üzerinden miktarsal oranın hesaplanabilmesi için kemometrik yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemde, yazılıma kompozitin içinde bulunduğundan emin olunan, spektral veriler yüklenir. Program

algoritması bu spektral verileri cihazın taradığı alandaki tüm spektrumlarla karşılaştırır ve malzemelerin yüzeyde bulunma oranlarını verir. Yapılan yüzeysel hesaplama hacimsel verilere dönüştürülerek kompozitteki malzemelerin hacimsel veya kütleli karıştırma oranları yaklaşık olarak belirlenir. Bu işlem spektral

verilerden elde edilen bilginin matematiksel bir algoritmaya aktarılmasına ve doğru değerlere yaklaşım yapmaya olanak sağlar. Yapısını belirlediğimiz kompozit de sırası ile A'dan (iPP) hacimce %60, B'den (KF) %14 ve C'den (SiC) %26 olduğu hesaplanmıştır. Kompoziti oluşturan elemanların teorik yoğunluklarından yola çıkarak ağırlıkça karıştırma oranlarına geçilebilir.

4. Sonuçlar

Bilinmeyen kompozit malzemenin analiz sonucunda, polimer tabanlı bir kompozit olduğu ve bu polimerinden PP olduğu yapılan literatür taraması ve Raman spektral veri kütüphanesi eşleştirilmesi sonucunda görülmüştür. Malzeme içinde düzgün dağılmış ve ortalama parçacık boyutu 90 mikron olan seramik tabanlı malzemenin, ısıl iletkenlik artırıcı olarak kullanılan SiC olduğu hem literatür araştırması hem de kütüphane taramasından net biçimde anlaşılmıştır. Geriye kalan üçüncü bileşenin uzunluğu ortalama 3 mm olan karbon fiber olduğu literatür taraması ile ortaya çıkarılmıştır. Kompoziti oluşturan malzemelerin miktarları kemometrik yöntemle hesaplanarak sırası ile %60 iPP, %26 SiC ve %14 KF olarak bulunmuştur.

Kaynaklar

- Ball, D. W. 2001. Theory of Raman spectroscopy. *Spectroscopy*, 16(11), 32–34.
- Banwell, C.N. ve McCash, E. 1994. *Fundamentals of Molecular-Spectroscopy*. New York: McGraw-Hill.
- Belu, A., Mahoney, C., Wormuth, K. 2008. Chemical imaging of drug eluting coatings: combining surface analysis and confocal Raman microscopy. *Journal of Controlled Release*, 126(2), 111–121.
- Breitenbach, J., Schrof, W., Neumann, J. 1999. Confocal Raman-spectroscopy: analytical approach to solid dispersions and mapping of drugs. *Pharmaceutical research*, 16(7), 1109–1113.
- Cai, W. B., Ren, B., Li, X. Q., She, C. X., Liu, F. M., Cai, X. W., Tian, Z.-Q. 1998. Investigation of surface-enhanced Raman scattering from platinum electrodes using a confocal Raman microscope: dependence of surface roughening pretreatment. *Surface Science*, 406(1–3), 9–22.
- Caspers, P. J., Lucassen, G. W., Puppels, G. J. 2003. Combined in vivo confocal Raman spectroscopy and confocal microscopy of human skin. *Biophysical journal*, 85(1), 572–580.

- Chance, K. V, Spurr, R. J. D. 1997. Ring effect studies: Rayleigh scattering, including molecular parameters for rotational Raman scattering, and the Fraunhofer spectrum. *Applied optics*, 36(21), 5224–5230.
- Colthup, N. 2012. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Elsevier.
- Dieing, T., Hollricher, O., Toporski, J. 2011. *Confocal raman microscopy*, (C. 158). Springer.
- Gierlinger, N., Schwanninger, M. 2006. Chemical imaging of poplar wood cell walls by confocal Raman microscopy. *Plant physiology*, 140(4), 1246–1254.
- Hartschuh, A., Sánchez, E. J., Xie, X. S., Novotny, L. 2003. High-resolution near-field Raman microscopy of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 90(9), 95503.
- Hollas, J. M. 1984. *Fundamentals of molecular spectroscopy-banwell, CNT"*. Royal Soc. Chemistry Thomas Garham House, Science Park, Milton Road.
- Keren, S., Zavaleta, C., Cheng, Z. dl, de La Zerda, A., Gheysens, O., Gambhir, S. S. 2008. Noninvasive molecular imaging of small living subjects using Raman spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(15), 5844–5849.
- Keresztury, G. 2006. *Raman Spectroscopy: Theory, Handbook of vibrational spectroscopy*.
- Klein, K., Gigler, A. M., Aschenbrenner, T., Monetti, R., Bunk, W., Jamitzky, F., ... Schlegel, J. 2012. Label-free live-cell imaging with confocal Raman microscopy. *Biophysical journal*, 102(2), 360–368.
- Moerner, W. E., Fromm, D. P. 2003. Methods of single-molecule fluorescence spectroscopy and microscopy. *Review of Scientific instruments*, 74(8), 3597–3619.
- Nielsen, A. S., Batchelder, D. N., Pyrz, R. 2002. Estimation of crystallinity of isotactic polypropylene using Raman spectroscopy. *Polymer*, 43(9), 2671–2676.
- Okumura, H., Sakuma, E., Lee, J. H., Mukaida, H., Misawa, S., Endo, K., Yoshida, S. 1987. Raman scattering of SiC: application to the identification of heteroepitaxy of SiC polytypes. *Journal of applied physics*, 61(3), 1134–1136.
- Qian, X., Wang, X., Zhong, J., Zhi, J., Heng, F., Zhang, Y., Song, S. 2019. Effect of fiber microstructure studied by Raman spectroscopy upon the mechanical properties of carbon fibers. *Journal of Raman Spectroscopy*.

- Raman, C. V., & Krishnan, K. S. 1928. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121(3048), 501.
- Stuart, B. 2000. Infrared spectroscopy. *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1–18.
- Uzunbajakava, N., Lenferink, A., Kraan, Y., Volokhina, E., Vrensen, G., Greve, J., Otto, C. 2003. Nonresonant confocal Raman imaging of DNA and protein distribution in apoptotic cells. *Biophysical journal*, 84(6), 3968–3981.
- Vardeny, Z., Ehrenfreund, E., Brafman, O., Horovitz, B. 1983. Resonant Raman scattering from amplitude modes in trans-(CH) x and-(CD) x . *Physical review letters*, 51(25), 2326.

Madde Güçlük İndeksi ve Madde Ayırt Edicilik İndeksine Dayalı Çeldirici Analizi

Distractor Analysis Based on Item Difficulty Index and Item Discrimination Index

Burcu HASANÇEBİ^{*1,a}, Yüksel TERZİ^{2,b}, Zafer KÜÇÜK^{1,c}

¹Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstatistik ve Bilgisayar Bilimleri Bölümü, 61080, Trabzon

²Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, İstatistik Bölümü, 55139, Samsun

• Geliş tarihi / Received: 04.09.2019

• Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 12.11.2019

• Kabul tarihi / Accepted: 26.11.2019

Öz

Çoktan seçmeli bir maddenin ölçme aracı içerisindeki performansı belirlenirken incelenmesi gereken en önemli unsurlardan biri de çeldiricilerin etkinliğidir. Etkin çeldiricilerle oluşturulmuş maddelerin performansları daha yüksek olmaktadır. Bu noktada çeldiricilerin hazırlanma süreci de etkili bir rol oynamaktadır. Güçlü ve etkin bir çeldiricinin doğru cevapla ilgili herhangi bir bilgi taşımaması dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardandır. Kaliteli maddelerden oluşan bir ölçme aracı içinde cevaplayıcıların çeldiricileri neden seçtiğini araştırmak madde analiz sürecinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Bilinen madde analizi sürecinde madde istatistikleri hesaplanırken yanlış cevap seçenekleri yani çeldiricilerin hesaplamaya dahil edilmemesidir. Çeldirici analizinde ise madde analizinde hesaba dahil edilmeyen bu yanlış seçeneklerinin gücü araştırılıp bu seçeneklerin kalitesi ile ilgili yorumlar yapılmaktadır. Böylelikle ilgilenilen maddenin ölçme aracı içinde nasıl çalıştığı ile ilgili fikir sahibi olmak mümkündür. Bu çalışmada Karadeniz Teknik Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Ekonometri Bölümü öğrencilerine İstatistik Okuryazarlık Testi uygulanmış ve test kapsamındaki maddeler için çeldirici analizi yapılmıştır. Analizler R yazılımı yardımıyla yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan hareketle maddelerdeki çeldiricilerin etkin ve güçlü çeldiriciler olup olmadıkları ile ilgili yorumlar yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Çeldirici, Madde, Madde İstatistikleri, Ölçme Aracı

Abstract

One of the most important factors that should be examined when determining the performance of a multiple-choice item in the measuring instrument is the effectiveness of distractors. The performance of the items formed with effective distractors is higher. At this point, the process of preparation of distractors also plays an effective role. It is important to note that a strong and effective distractor does not carry any information about the correct answer. Investigating the reason why respondents chose distractors in a measuring instrument consisting of quality items is an important part of the item analysis process. When calculating item statistics during the known item analysis process, wrong answer options, i.e. distractors, are not included in the calculation. In distractor analysis, the power of these false answer options, which are not included in item analysis, is investigated and comments are made on the quality of these options. Thus, it is possible to have an idea of how the item of interest works in the measuring instrument. In this study, Statistical Literacy Test was applied to the students of the Department of Econometrics, Faculty of Economics and Administrative Sciences, Karadeniz Technical University, and distractor analysis was conducted for the items covered by the test. The analyzes were performed with the help of R software. Based on the results obtained, comments were made about whether the distractors in the items were effective and strong.

Keywords: Distractor, Item, Item Analysis, Measuring Instrument

*a Burcu HASANÇEBİ; burcuhsnebgmail.com, Tel: (0543) 273 37 39, orcid.org/0000-0001-8830-0144

^b orcid.org/0000-0002-6265-542X

^c orcid.org/0000-0001-8083-2429

1. Giriş

Bir testin ölçülebilir yani puanlanabilir en küçük bileşenine madde denir (Turgut, 1977). Madde, ölçme teorisinde her bir soru için kullanılan bir terimdir. Bir ölçme aracının kaliteli olabilmesi, onu oluşturan maddelerin kaliteli olmasına bağlıdır. Yani, testin özellikleri, testi oluşturan maddelerin özelliklerine bağlı olarak değişir.

Madde analizi, cevaplayıcıların ölçme aracındaki maddelere verdikleri tepkileri ölçerek, maddeler ile ilgili yorumda bulunmaya yarayan bir süreçtir. Ayrıca, elde edilen sonuçlara dayanarak, maddenin ölçülmek istenen özelliği ölçüp ölçmediğinin belirlenmesi, eğer beklenen şekilde performans göstermiyorsa bunun nedenlerinin incelenmesi ve amacına uygun hizmet edebilecek şekilde getirilmesi sürecine de madde analizi denir (DeVellis, 2006; De Grutijter ve Van der Kamp, 2008; Allen, 2012; Tomak, 2013). Bu süreçte, maddelerin niteliğini belirten bazı indeksler hesaplanır. Bu indeksler yardımıyla maddeler için çeşitli yorumlarda bulunulur. Madde analizini, güçlük indeksi, ayırt edicilik indeksi ve çeldirici analizinden oluşan üç ayaklı bir sisteme benzetmek mümkündür.

Madde analizinin yapılmasındaki amaçlardan ilki maddelerin güvenilirliğini ve geçerliliğini denetlemektir. Böylelikle, ölçülmek istenen örtük özellik için güvenilirliği ve geçerliliği yüksek bir ölçme aracı elde edilebilir. Ancak, ölçme aracının sadece geçerlilik ve güvenilirliği madde analizi için yeterli bilgileri içermez. Güvenilirlik ve geçerliliğe ek olarak, maddelerin güçlük ve ayırt edicilik derecelerinin belirlenmesi ile çeldiricilerin iyi çalışıp çalışmadığının belirlenmesi de madde analiz sürecinin içerisinde yer alan öğelerdir. Madde analizi sonucunda elde edilen madde istatistiklerinden yola çıkarak, ölçekteki her bir maddenin performansı ile ilgili yorumlarda bulunulabilir. Ayrıca, madde analizi yardımıyla ölçme yapılan grup ile ölçme aracının birbirine olan uyumu konusunda da bir yargıda bulunulabilir. Beklendiği gibi hassas, duyarlı ve objektif sonuçlara ulaşabilmek için ölçme aracı ile ölçülen grubun birbirine uyumu oldukça önemlidir.

Literatüre bakıldığında, madde analizi sürecinde madde istatistiklerini hesaplamak için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu yöntemlerden en yaygın kullanılanlar; Henryson Yöntemi ve Basit

Yöntem'dir. Bu iki madde analizi yönteminin birbirlerinden ayrıldığı temel nokta, hesaplamalarda kullanılan ölçme sayıları yani, hesaplama dahil edilen örnek sayısıdır. Henryson Yönteminde, ölçmeye dahil edilen tüm yanıtlayıcılar kullanılırken, Basit Yöntemde tüm yanıtlayıcıların toplam puanlarından en başarılı %27'lik üst ve en başarısız %27'lik alt grup belirlenerek, kitlenin %54'lük kısmı kullanılır. Henryson Yöntemi küçük örneklerde bile güvenilir sonuçlar vermektedir.

Henryson Yöntemine göre, madde güçlük indeksi, maddeyi doğru cevaplayanların tüm cevaplayıcı sayısına oranıdır. Oranlama yapıldığında sınıfın yüzde kaçının soruyu doğru yanıtladığı görülür. Bu indeks 0 ile 1 arasında değerler alabilir. Güçlük indeksi 0'a yaklaştıkça maddenin zor bir madde, 1'e yaklaştıkça maddenin kolay bir madde olduğu yorumu yapılabilir. Güçlük indeksi,

$$P = \frac{N_a}{N} \quad (1)$$

biçiminde hesaplanır. Burada,
 N_a : Doğru yanıtlayan kişi sayısı
 N : Tüm cevaplayıcıların sayısıdır.

Güçlük indeksi, maddenin ölçme aracını alan cevaplayıcıya ne denli zor veya kolay geldiğini gösterir. Maddenin hitap ettiği en iyi örtük özellik düzeyidir. Genellikle güçlük indeksi değerinin 0.50 olması beklenir. Ancak, ölçme aracı kapsamındaki tüm maddeler güçlük indeksleri 0.50 olarak hazırlanmaz. Bu tercih edilmeyen bir durumdur. Bunun yerine ölçme aracı içerisinde zor, kolay ve orta güçlükte maddeler serpiştirilmelidir. Buradan hareketle testin ortalama güçlüğü 0.50 olması ideal bir sonuçtur. Ölçme aracındaki maddelerin güçlük dağılımlarının da normal olması beklenmektedir. Orta güçlük düzeyindeki maddelerden oluşan ölçme araçlarının güvenilirlik düzeyi daha yüksek bulunurken, çok kolay ya da zor maddelerden oluşan testlerin güvenilirlik düzeyleri düşük bulunur.

Basit Yönteme göre güçlük indeksinin hesaplanabilmesi için alt ve üst grupların belirlenmesi gerekir. Bu yöntemde, öncelikle, ölçme aracından elde edilen toplam puanlar en yüksekte düşüğe doğru sıralanır. Başarısı en yüksek olan ve başarısı en düşük olan cevaplayıcıların %27'si alınarak alt ve üst gruplar belirlenir. Ortada kalan %46'lık kesim hesaplama dahil edilmez. Buradan hareketle madde güçlük indeksi,

$$p_i = \frac{\text{Maddeyi üst grupta doğru cevaplayanların sayısı} + \text{Maddeyi alt grupta doğru cevaplayanların sayısı}}{\text{üst gruptaki öğrenci sayısı} + \text{Alt gruptaki öğrenci sayısı}} \quad (2)$$

biçiminde hesaplanır.

İki yöntemden herhangi birinden elde edilen indeks değerine göre maddenin güçlüğü ile ilgili Tablo 1. yardımıyla yorum yapılabilir.

Tablo 1. Madde güçlük indeksine bağlı madde değerlendirilmesi

Madde Güçlük İndeksi	Maddenin Değerlendirilmesi
0.29 ve altında	Zor
0.30-0.49	Orta güçlükte
0.50-0.69	Kolay
0.70-1	Çok kolay

Ayırt edicilik indeksi, bir maddenin başarı düzeyi yüksek cevaplayıcılar ile düşük cevaplayıcıları ayırt etme derecesidir yani, ilgili maddenin bilenle bilmeyeni birbirinden ayırabilme ölçüsüdür. Ayırt edicilik, maddenin geçerliliği ile ilgili bir indekstir. Ayırt edicilik indeksi, -1 ile +1 arasında değer alır. İndeksin 0'a yaklaşması durumunda, ilgili maddenin alt ve üst grubu ayırt ediciliği düşük, 1'e yaklaşması durumunda ise maddenin alt ve üst grubu ayırt ediciliği yüksektir biçiminde yorum yapılabilir. İndeksin pozitif olması, maddenin doğru cevaplanma oranının üst grupta yüksek olduğunu, negatif olması ise maddenin doğru cevaplanma oranının alt grupta yüksek olduğunu gösterir. Ayırıcılığı negatif olarak belirlenmiş bir madde testten hemen çıkarılmaz. Öncelikle bu durumun maddedeki bir belirsizlik ya da cevap anahtarındaki yanlışlık gibi nedenlerden kaynaklanabileceği düşünülmelidir. İlgili yanlışlık düzeltilirse indeks pozitifte dönebilir.

Madde ayırt edicilik indeksi bir maddenin içinde bulunduğu testle arasındaki korelasyona denir (Tekin, 1977). Henryson Yöntemi ile ayırt edicilik indeksi hesaplamaları, korelasyon katsayılarından yararlanarak yapılır (Baykul, 2000). Buradan hareketle, Henryson yöntemine göre ayırt edicilik indeksi,

$$r_{jx} = \frac{\bar{X}(d) - \bar{X}}{S_x} \sqrt{\frac{p_j}{q_j}} \quad (3)$$

biçiminde hesaplanır. Burada,

$\bar{X}(d)$: Maddeye doğru tepki veren cevaplayıcıların ham puanlarının ortalaması

\bar{X} : Bütün cevaplayıcıların ham puanlarının aritmetik ortalaması

S_x : Test puanlarının standart sapması

p_j : Madde güçlüğü

q_j : $1 - p_j$ dir.

Basit Yönteme göre ayırt edicilik indeksi hesaplanırken, yöntem gereği yanıtlayıcılar alt ve üst grup olarak ikiye ayrılır. Bu yöntemde, öncelikle ölçme aracından elde edilen sonuçlara göre toplam puanlar hesaplanır ve en yüksekten düşüğe doğru sıralanır. Başarısı en yüksek olan %27'lik grup üst grup, başarısı en düşük olan %27'lik grup alt grup olarak alınır. Geriye kalan %46'lık grup hesaplanmanın dışında tutulur. Buradan hareketle madde güçlük indeksi,

$$a_i = \frac{\text{üst grupta doğru cevaplayan sayısı} - \text{alt grupta doğru cevaplayan sayısı}}{\text{grupların herhangi birindeki öğrenci sayısı}} \quad (4)$$

biçiminde hesaplanır.

İki yöntemin herhangi birinden elde edilmiş ayırt edicilik indeksi değerine göre maddenin ayırıcılığı ile ilgili Tablo 2. yardımıyla yorum yapılabilir.

Tablo 1. Madde ayırt edicilik indeksine bağlı maddenin değerlendirilmesi

Madde Ayırt Edicilik İndeksi	Maddenin Değerlendirilmesi
0.40 ve daha büyük	Çok iyi madde
0.30-0.39	Oldukça iyi ama yine de geliştirilebilir
0.20-0.29	Düzeltilmesi ve geliştirilmesi gerekir
0.19 ve daha küçük	Çok zayıf mutlaka çıkarılmalı

Literatüre bakıldığında, özellikle çoktan seçmeli olarak hazırlanan ölçme araçları için birçok çalışma görmek mümkündür. Ancak, çoktan seçmeli test tipinin özellikleri, avantajları ve hazırlanışı hakkında çalışmalar mevcut olsa da seçenek analizi ile ilgili yeterli miktarda çalışma olmadığı görülmektedir. Buradan hareketle bu çalışma çeldirici seçenek analizi için bu eksiklikten doğan ihtiyaçla yapılmıştır.

Çoktan seçmeli testler; ölçme ve değerlendirme alanında kullanılan en başarılı yöntemlerden biridir. Literatürde Kelly (1914), bu tip çoktan seçmeli testlerin kurucusu olarak bilinir. Buna ek olarak Kelly (1916) da, Kansas Sessiz Okuma testini literatüre kazandırmıştır. Kelly'nin sözü

edilen çalışması literatüre kazandırılıncaya kadar, açık uçlu ölçme araçları kullanılmaktaydı. Kansas Sessiz Okuma Testi'nde ise cevaplayıcılar, madde içerisinde kendilerine sunulmuş seçeneklerden birini işaretlemek zorundaydılar. Bu tip bir ölçme aracı, uygulanan açık uçlu ölçme araçlarından yapısı itibarıyla farklılık göstermekteydi. Kelly'nin ortaya koyduğu sisteme uygun olarak, Terman 1926 yılında, Alfred Binet ve çalışma arkadaşı Theodore Simon tarafından 1905 yılında oluşturulan Stanford-Binet Zeka Testi'ni geliştirerek literatüre kazandırmıştır. Stanford-Binet Zeka Testi, çocuklarda zihinsel geriliği saptamaya yönelik bir testtir. Lewis Madison Terman ise bu testi Kelly'nin geliştirdiği sisteme uyarlamıştır. 1934 yılında ise IBM tarafından geliştirilen ilk optik okuyucu sistemi sayesinde, çoktan seçmeli testlerin değerlendirme aşamaları kolaylaşmış ve böylelikle çoktan seçmeli ve büyük ölçekli testler oluşturulmaya başlanmıştır. Günümüzde bu tip çoktan seçmeli testlerin kullanımı PISA ya da ÖSYM'nin yaptığı sınavlarla hala devam etmektedir.

Stalnaker ve Stalnaker (1935), "Chance vs. Selected Distractors in a Vocabulary Test" isimli çalışmalarında, çoktan seçmeli dizayn edilmiş ölçme araçlarında çeldirici kullanımının avantajları üzerinde durmuşlardır. Çalışmada 657 üniversite birinci sınıf öğrencisine bir kelime testi uygulanmıştır. Ölçme aracı, iki seçili ve iki seçilmemiş dört çeldiriciden oluşan beş seçenekli bir ölçektir. Burada seçili çeldirici, kelimelerin eş anlamlıları, zıt anlamlıları ya da anlamca birbirine çok yakın kelimelerden oluşur. Yapılan analizden elde edilen bilgilere göre, seçili çeldiricilerin kullanımının maddenin ayırıcılığını engellemediği sonucuna ulaşılmıştır ve seçili çeldiricilerin kullanımı tavsiye edilmiştir.

Schmitt ve Dorans (1990), "Differential Item Functioning for Minority Examinees on the SAT" isimli çalışmalarında, standart çeldirici analizi kullanılarak değişen madde fonksiyonu belirleme yöntemi üzerinde durmuştur. Ölçme aracı olarak, Skolastik Yetenek Testi kullanılmıştır ve test, Asya Amerikan, Hispanik ve Siyahilere uygulanmıştır. Çalışmada, madde yanlılığının belirlenmesinde çeldiricilerin önemi vurgulanmıştır.

Wang (1998), "Rasch Analysis of Distractors in Multiple-Choice Items" isimli çalışmasında, her bir çeldirici için farklı güçlük düzeyleri belirleyen ve güçlük düzeylerini çeldiriciler ile ilişkilendiren aynı zamanda model veri uyumunun yüksek olduğu yeni bir çeldirici modeli önermiştir.

Alagumalai ve Keeves (1999), "Distractors--Can They Be Biased too?" isimli çalışmalarında, çeldiricilerin performanslarını karşılaştırmak için, değişen çeldirici fonksiyonunun incelenmesi gerektiğini öne sürmüşlerdir. Çalışmaya göre, madde ve test düzeyinde yanlılığa bakılmadan önce çeldiriciler için yanlılık araştırmaları yapılmalıdır. Değişen çeldirici fonksiyonuna bakıldığında farklı alt grupların, mevcut özelliklerine göre farklı düzeylerde çeldirici seçenekleri tercih ettikleri görülmüştür.

Hambleton ve Jirka (2006), "Anchor-Based Methods for Judgmentally Estimating Item Statistics" isimli çalışmasında çeldiricilerin, çoktan seçmeli bir maddeyi çözmek için gereken içeriğin önemli bir bölümünü oluşturduğunu ve bu bağlamda, doğru cevabı seçmek için cevaplayıcıların, seçenekler arasında bir ayırım yapmaları gerekmesi nedeniyle doğru ve yanlış seçenekler arasında karmaşık bir ilişki olduğunu belirtmişlerdir.

Gajjar v.d. (2014) "Item and Test Analysis to Identify Quality Multiple Choice Questions (MCQs) from an Assessment of Medical Students of Ahmedabad, Gujarat" isimli çalışmalarında, Ahmedabad Tıp Fakültesinde yapılmış bir sınavdaki, madde güçlük indeksi, madde ayırt edicilik indeksi ve çeldirici etkinliğine bağlı işlerliği araştırmışlardır. Elde edilen bu indekslere göre geçerli bir madde havuzu oluşturulabilmekte ya da bu indeks değerlerine göre gerekli olduğu düşünülen maddeler üzerinde düzenlemeler yapılabilmektedir. Bu yönüyle çalışmada, test geliştirme sürecinde çeldirici analizinin önemi vurgulanmaktadır.

Wind v.d. (2019) "Exploring Student Understanding of the Engineering Design Process Using Distractor Analysis" isimli çalışmalarında, Rasch ölçümüne dayalı çeldirici analizi yapmışlardır. 128 yedinci sınıf öğrencisinin 20 çoktan seçmeli maddeye verdiği tepkiler analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlara göre, farklı başarı seviyelerine sahip öğrencilerin çeşitli cevap seçeneklerini seçmesinin olasılıklarının değiştiği sonucuna ulaşılmıştır.

Bu çalışmada, dersin uzmanları tarafından geliştirilen ve güvenilirlik çalışması yapılmış olan İstatistiğe Giriş Okuryazarlık Testi bünyesindeki maddelere ilişkin çeldirici analizi yapılmıştır. Burada temel amaç, ölçek içerisinde çeldiricilerin davranışlarını gözlemlemek ve yorumlamaktır. Çeldirici analizi, madde güçlük indeksi ve madde ayırt edicilik indeksi ile birlikte madde analizinin

önemli bir parçasıdır. Bu anlamda çalışmada, çeldiricilerin işlerliği analiz edilirken aynı zamanda çeldiricilerin madde istatistikleri ile ilişkilerinin incelenmesi de amaçlanmıştır.

1.1. Çoktan Seçmeli Testler

Ölçek içindeki mevcut maddelerin cevaplarının, belirli sayıda olası cevap seçeneği arasından birinin seçilmesiyle verildiği ölçme araçlarına çoktan seçmeli test denir. Bu tip testlerde maddeler, madde kökü ve seçenekler olmak üzere

iki başlık altında incelenir. Seçenekler ise kendi aralarında doğru yanıt ve çeldiriciler olarak ikiye ayrılır. İlgili maddenin doğru yanıtı dışındaki tüm seçenekler çeldiriciler olarak tanımlanır (Şencan, 2005; Güler, 2008; Tomak, 2013).

Çoktan seçmeli testlerin konuyla ilgili yeterli uzmanlığa sahip kişilerce hazırlanması gerekmektedir. Aksi halde, ölçme aracındaki maddeler amaca uygunluklarından sapacaktır ve elde edilen ölçme sonuçları hassaslık ve objektiflikten uzak olacaktır.

Herhangi bir veri kümesindeki elemanların ortalamadan sapmalarının karelerinin toplamının veri sayısına bölümü aşağıdaki kavramlardan hangisi ile ifade edilebilir?

a) Standart hata

b) Değişim katsayısı

c) Standart sapma

d) Varyans



Çeldiriciler

Doğru Yanıt

Madde Kökü

Seçenekler

Bu tip testler uygulama açısından oldukça kullanışlıdır. Bu nedenle çoktan seçmeli testler, geniş katılımlı, PISA ya da ÖSYM gibi kurumların yapmış oldukları sınavlarda tercih edilir. Bu mantıkla geliştirilmiş ölçme araçlarında şans ile maddeyi doğru yanıtlama olasılığı yüksektir. Bu durumun önüne geçebilmek seçenek sayısı arttırılabilir. Çünkü, şans başarısı seçenek sayısı ile ters orantılıdır. Uygulanışı açısından kullanışlı olduğundan çok sayıda madde ölçme aracına dahil edilebilir. Bu durum da, kapsam geçerliliğinin yükselmesine neden olacaktır. Ayrıca duyarlılık da artacağından bu tip ölçme araçlarında güvenilirlik de yüksek olmaktadır. Çoktan seçmeli testlerin en önemli özelliklerinden birisi, puanlamanın objektif olmasıdır. Çok seçenekli maddelerin tek bir doğru yanıtı vardır yani, puanlayıcı yanlılığı değerlendirme kısmında söz konusu değildir. Madde analizlerinin uygulanmasına elverişlidir. Bu sayede maddeler uygun güçlük düzeyinde ve yüksek ayırt edicilik düzeyinde hazırlanabilir.

Çoktan seçmeli testlerde, madde kökü ve tüm seçeneklerin dili kolay anlaşılır ve net olmalıdır. Çeldirici seçenekleri hiçbir şekilde doğru cevapla ilgili bir bilgi taşımamalıdır. Ayrıca farklı maddelerin içinde de diğer maddelerin cevapları

ile ilgili bilgiler bulunmamalıdır. Her bir test maddesi birbirinden bağımsız şekilde düzenlenmelidir. Maddelerde yer alan seçenek sayıları eşit olmalıdır.

1.2. Çeldirici Analizi

Çeldirici, çoktan seçmeli bir test maddesindeki doğru cevap seçeneği dışındaki seçeneklerdir. Türk Dil Kurumu'na göre çeldirici, 'Test sınavında, sorunun cevapları arasında doğruya en yakın görünen ancak, yanlış olan şık.' olarak tanımlanmıştır. Çeldiricilerin hazırlanma sürecinde amaç, cevaplayıcının test maddesinin doğru yanıtını bilip bilmediğini ölçmektir.

Çeldirici geliştirme, test geliştirme sürecinin en önemli ve en zor bileşenlerinden biridir. Bunun sebebi de çeldirici geliştirilirken bünyesinde birçok özelliğin barınmasının bekleniyor olmasıdır. Çeldiricilerin sağlaması gereken özelliklerden bazıları; doğru cevapla ilgili hiçbir bilgi taşımamaları, anlam karmaşasından uzak olmaları, okunduğunda net bir şekilde tek bir anlamı vermeleri gibi sıralanabilmektedir.

Çeldirici analizi, madde gücü ve ayırt ediciliğe benzeyen teknikleri kullanarak yapılan madde

analizinin bir çeşididir. Çeldirici analizi, maddenin iyi yapılandırılıp yapılandırılmadığını ya da amacını yerine getirip getirmediğini gösteren bir araçtır. Çeldiricilerin kalitesi, cevaplayıcının test maddesi üzerindeki performansını etkiler.

Çeldirici analizi, güçlük ve ayırt edicilik indekslerinden sonra madde analizinin önemli bir bileşenidir. [Thissen v.d. \(1989\)](#), “Multiple Choice Models: The Distractors are Also Part of the Item” isimli çalışmalarında çeldiricilerin ve doğru cevabın, maddeyi oluşturan yapıtaşlarından olduğunu dolayısıyla, madde analizinin de bir parçası olduğunu belirtmişlerdir. Çeldiriciler, maddenin kalitesinin belirlenmesinde önemli bir rol üstlenir. Araştırmacılar, cevaplayıcılardan hiçbir çeldiriciye düşmeden doğru seçeneği işaretlemelerini beklemektelerdir. Çeldiricilerin etkinliği, cevaplayıcının maddeye vereceği tepkiyi doğrudan etkilemektedir.

Bir seçeneğin en iyi çeldirici olabilmesi için ilgili çeldiriciyi alt gruptan seçenlerin sayısı ile üst gruptan seçenlerin sayısının farkının diğer seçeneklerle kıyaslandığında maksimum olması gerekmektedir. Bir seçeneğin en güçlü çeldirici olması için ise, her iki gruptan da en çok kişiyi kendisine çeken çeldirici olması gerekmektedir. Çeldirici seçeneklerin etkili şekilde çalıştığını söyleyebilmek için her birinin yeterli miktarda cevaplayıcı tarafından seçilmesi gerekir.

Çeldiricilerin etkinliğini belirlemek için her bir çeldiricinin seçilme sayısı not edilir. [Haladyna ve Downing \(1993\)](#)'e göre, cevaplayıcıların %5'inden daha azının seçtiği bir çeldirici etkili olmayan bir çeldirici olarak kabul edilir. Ancak her zaman bu yorumu yapmak araştırmacıyı yanıltıcı da götürebilir. Örneğin; yapılan madde analizi sonucunda bir madde çok kolay şekilde yorumlanmışsa bu durumda cevaplayıcıların çeldiricilere düşme oranının düşük olması beklenen bir durumdur. Böyle bir madde için düşük oranlı çeldiricilerin etkin çeldiriciler olmadığını söylemek doğru olmayabilir.

Çeldirici analizinin ana amacı, ölçme aracı içerisindeki maddelerden gözden geçirilmesi ve yenilenmesi gereken maddeleri belirlemek, etkin olmayan çeldiricileri ortadan kaldırmak ve çoktan seçmeli maddelerin ayırıcılık gücünü artırmaktır ([Haladyna, 2016](#)).

Çeldirici analizi, toplam test puanı ile cevaplayıcının seçtiği çeldirici arasında bir ilişki olduğunu söylemektedir. Cevaplayıcının madde

üzerindeki performansı çeldiricilerin hazırlanışına bağlı olarak farklılık gösterebilmektedir. Ölçme aracı kapsamında bulunan maddeler için yapılan çeldirici analizleri sayesinde maddelerdeki bazı sebeplerden kaynaklı hataları belirlemek daha kolay bir hal almaktadır ([Hingorjo ve Jaleel, 2012](#)).

1.3. Çeldiricilerin Madde İstatistikleri ile İlişkisi

Bir çeldiricinin etkin olduğunu söyleyebilmek için belirli bir işaretlenme sayısının yakalaması gerekir. Bu noktada akla bu değerin ne olduğu sorusu gelmektedir. Sorunun cevabını madde güçlük indeksi ile vermek mümkündür. Örneğin; dört seçenekli çoktan seçmeli bir test maddesi için güçlük indeksinin 0.40 olduğu kabul edilsin. Bu durum 100 kişinin aldığı bir testte 40 kişinin ilgili maddeyi doğru cevaplama anlamına gelmektedir. Geri kalan 60 kişinin kalan üç çeldiriciyi eşit olarak seçmesi beklenen bir durumdur. Beklenen durumun gerçekleşmesi halinde ise her bir çeldiriciye 20 kişi düşmektedir.

Her bir maddenin güçlük indeksi olduğu gibi, ilgili maddenin bünyesinde bulunan her bir çeldiricinin de güçlük indeksi mevcuttur. Beklenen durum gerçekleştiğinde, her bir çeldiricinin güçlük indeksi 20/100'den 0.20 bulunmaktadır. Çeldiricilerin güçlük indeksi ile ilişkisi bu şekilde açıklanabilir. Madde güçlük indeksi ve çeldirici güçlük indeksi benzer şekilde hesaplanır ancak ayrıldıkları nokta, madde güçlük indeksi değeri, ölçme aracı içerisindeki diğer maddelerden bağımsız bir değerken, çeldirici güçlük indeksi ilgili maddenin diğer seçeneklerinin aldığı güçlük indeksi değerine bağlı olarak değişmektedir.

Güçlük indeksinde olduğu gibi ayırt edicilik indeksinde de çeldirici analizi ile benzer noktalar mevcuttur. Çeldiricin nasıl çalıştığını analiz etmek ve test maddesinin etkinliğini belirlemek için her bir çeldiricinin kendi ayırt edicilik indeksi vardır. Tüm bu benzerliklerin yanı sıra, alt ve üst gruplar yöntemi ile kestirilen ayırt edicilik indeksinin elde edilmiş sonuçları çeldiriciler için farklılık göstermektedir. Madde ayırt ediciliği ile çeldirici ayırt ediciliği arasındaki fark, madde ayırt ediciliğinde beklenenin aksine iyi bir çeldirici için ayırt ediciliğin negatif çıkmasıdır. Bunun sebebi ise ayırt ediciliğin formülünden kolayca görülebilmektedir.

$$a_{ci} = \frac{\text{üst gruptan seçenler} - \text{alt gruptan seçenler}}{\text{kitlenin } \%33.3'ü} \quad (5)$$

İyi bir çeldiriciyi alt gruptan seçenlerin sayısının daha fazla olması beklendiğinden çeldirici ayırt ediciliğinin negatif çıkması beklenmektedir.

Çeldirici analizinden bulunan sonuçların yanı sıra her bir madde için grafikler de elde edilmektedir. Madde grafikleri ile araştırmacılar etkin bir şekilde çalışmayan çeldiricileri daha kolay tespit etmekte ve gerekirse değiştirebilmektedir. [Attali ve Fraenkel \(2000\)](#)'e göre, çeldiricileri değerlendirmenin bir diğer yolu, nokta-biserial korelasyondur. Bir çeldiricinin nokta-biserial korelasyonu hesaplanırken araştırmacıların, çeldiriciyi seçen cevaplayıcıları karşılaştırması gerekir ([Gierl v.d., 2017](#)).

2. Yöntem

Bu çalışmada, Karadeniz Teknik Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Ekonometri Bölümü öğrencilerine İstatistik Okuryazarlık Testi uygulanmıştır. Testi uygulamadan önce Ekonometri bölümünde İstatistiğe Giriş ya da İstatistik I dersini almış öğrenciler tespit edilmiştir. Geliştirilen ölçme aracı belirlenen bu öğrencilere uygulanmıştır. Test, önceden belirlenmiş 139 öğrenciye uygulanmıştır. 139 öğrenci ilgili dersleri alan tüm öğrencilerin sayısıdır. 139 öğrencinin 88'i kadın 51'i erkektir. İstatistik Okuryazarlık Testi oluşturulurken maddeler İstatistik dersinin kazanımları göz önüne alınarak hazırlanmıştır. Tüm maddeler dersin uzmanları tarafından geliştirilmiştir.

Geliştirilen ölçme aracı 25 maddeden oluşmaktadır. Her bir madde dört seçenekli olarak tasarlanmıştır. Ölçme aracındaki tüm maddelerin seçeneklerinden biri doğru yanıt geri kalan üçü de çeldirici olarak dizayn edilmiştir. Böylelikle çoktan seçmeli bir ölçme aracı oluşturulmuştur. Analizlere başlamadan önce madde tepki vektörünün oluşturulması gerekmektedir. Madde tepki vektörü cevaplayıcıların maddelere verdikleri yanıtlar baz alınarak oluşturulur. Bu çalışmada, yanlış cevaplar için 0, doğru cevaplar için 1 değeri atanmış ve madde tepki vektörü 0 ve 1'lerden meydana gelen ikili bir şekilde oluşturulmuştur.

İstatistiğe Giriş Okuryazarlık Testi çeldirici analizi R yazılımında ShinyItemAnalysis ve CTT paketleri kullanılarak yapılmıştır. Çeldirici analizi ile tüm seçenekler için tercih edilme sayıları, alt ve üst gruptaki cevaplayıcılar tarafından seçeneklerin tercih edilme oranları, seçeneklerin ayırt edicilikleri ve cevaplayıcının toplam test puanı ile seçtiği seçenek arasındaki ilişkiyi

gösteren nokta-biserial korelasyon katsayıları elde edilmiştir. Elde edilen bu bilgiler ışığında ilgili maddelerin çeldiricilerinin kalitesi ile ilgili yorumlar yapılmıştır. Ayrıca, analiz kapsamında çeldirici grafikleri ile her bir seçeneğin davranışını da görmek mümkündür. Grafikler yardımı ile alt ve üst gruptaki bireylerin seçenekleri seçme eğilimlerine göre etkin çalışan çeldiricilerin ve etkin çalışmayan çeldiricilerin davranışları görülmektedir. Bu çalışmada, ölçme aracı kapsamında bazı maddeler seçilerek etkin çalışan çeldiricilere ve etkin çalışmayan çeldiricilere örnekler verilmiştir.

Madde analizine başlamadan önce veri setinde tek değişkenli ve çok değişkenli aykırı değerlerin olup olmadığı incelenmiştir. Tek değişkenli aykırı değer analizi için z puanları hesaplanmış ve ± 3 değerinin aşıp aşılmadığına bakılmıştır. Analiz sonucu elde edilen z değerlerinden ± 3 sınırını aşan değerler tespit edilmiştir. Buradan hareketle veri seti içerisinde tek değişkenli aykırı değer olmadığı saptanmıştır. Çok değişkenli aykırı değerlerin tespiti için Mahalanobis uzaklıkları hesaplanmıştır. Hesaplamadan elde edilen Mahalanobis uzaklık değerleri incelenmiş ve veri setinde çok değişkenli aykırı değer olmadığı saptanmıştır ([Uyar ve Doğan, 2014](#)).

Tablo 3.'de her bir madde için Corrected Item-Total Correlation ve Cronbach α if item deleted değerleri verilmiştir. Corrected Item-Total Correlation değerleri, ilgili madde ile ölçekteki diğer maddelerin oluşturduğu bütün arasındaki korelasyonları ifade eder. Bu değerlerin düşük çıkması, ilgili maddenin ölçüğe katkısının az olması demektir. Çok küçük ve negatif Corrected Item-Total Correlation değerine sahip maddeler ölçekten çıkarılmalıdır. Böylelikle, ölçüğün güvenilirliğinin artırılması amaçlanır. [Cristobal vd. \(2007\)](#)'a göre, Corrected Item-Total Correlation değeri 0.3'ün altında olan maddeler ölçekten çıkarılmalıdır. Tablo 3.'de verilmiş Corrected Item- Total Correlation değerlerinin hepsi 0.3 değerinin üzerindedir. Buradan, hiçbir maddenin ölçekten atılmayacağı sonucuna ulaşılır. Bununla birlikte, Tablo 3.'de Cronbach α if item deleted değerleri de gözlemlenmektedir. Bu değerler ile, ilgili maddenin ölçekten çıkarılması durumunda, geride kalan maddelerden hesaplanan ölçek güvenilirliğine ulaşılır. Tablo 3.'den görüldüğü gibi her bir maddenin güvenilirliği 0.91 civarında hesaplanmıştır.

Bir ölçüğün iç tutarlılığının belirlenmesi için o ölçekten elde edilen toplam puanlar ve madde puanları alınır. Toplam puanların maddenin

geçerliği için ölçüt alınmasının temelinde, denenen maddelerin testle ölçülmek istenen özelliği ölçüp ölçmediğine bakmaktır (Turgut, 1979). İç tutarlılığın ölçülmesi için %27'lik alt ve üst grupların ortalamalarının madde bazında karşılaştırılması gerekmektedir (Flanagan, 1952). Analiz sonucu maddelerin bireyleri ölçülen davranış bakımından ne derece ayırt ettiğini gösterir. Madde ayırt ediciliği açısından bu gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir

farklılık çıkması beklenir. İç tutarlılık ölçümü için Bağımsız Örnek T Testi uygulanır ve alt ve üst grubun madde puanları arasında fark yoktur biçiminde oluşturulan yokluk hipotezi test edilir.

H_0 : Alt ve Üst %27'lik madde puanları arasında fark yoktur.

H_1 : Alt ve Üst %27'lik madde puanları arasında fark vardır.

Tablo 2. Maddeler için Corrected Item- Total Correlation ve Cronbach α if item deleted değerleri

Maddeler	Corrected Item- Total Correlation	Cronbach α if Item deleted
S1	0.373	0.919
S2	0.316	0.918
S3	0.588	0.913
S4	0.588	0.913
S5	0.588	0.913
S6	0.586	0.913
S7	0.429	0.916
S8	0.602	0.913
S9	0.620	0.913
S10	0.428	0.916
S11	0.620	0.913
S12	0.683	0.911
S13	0.714	0.911
S14	0.621	0.913
S15	0.678	0.911
S16	0.641	0.912
S17	0.545	0.914
S18	0.641	0.912
S19	0.624	0.913
S20	0.641	0.912
S21	0.424	0.916
S22	0.369	0.917
S23	0.335	0.918
S24	0.359	0.917
S25	0.347	0.918
Tüm test		0.917

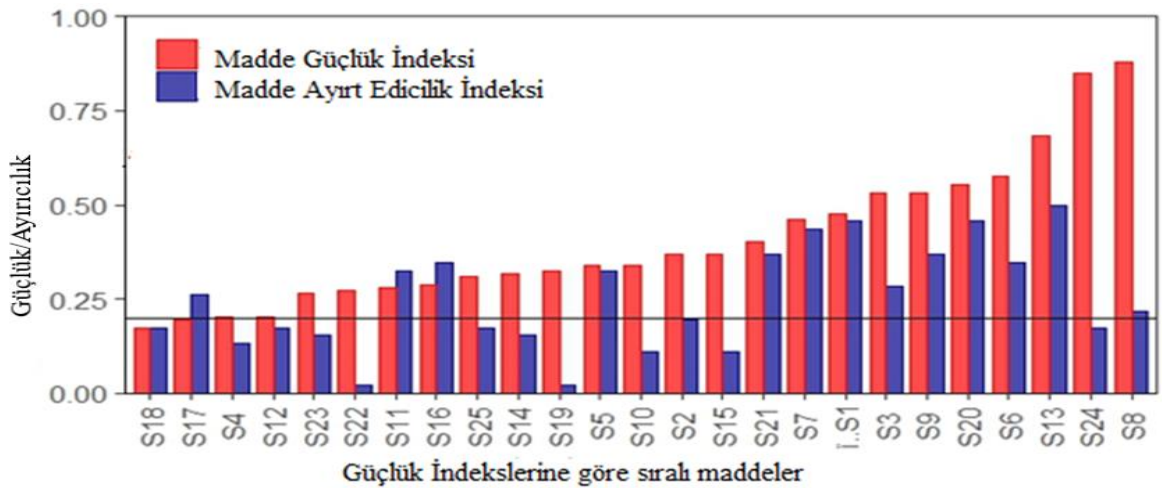
Tablo 4.'de %27'lik alt ve üst gruplar için bağımsız örnek t testi sonuçları görülmektedir. p değerlerine bakıldığında hepsinin anlamlılık düzeyi 0.05'den küçük olması sebebiyle tüm maddeler için yokluk hipotezi reddedilir. Buradan alt ve üst gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık olduğu söylenebilmektedir.

Çeldiriciler madde istatistikleri yardımıyla yorumlanabilir. Madde istatistiklerinden yola çıkılarak çeldiriciler için hesaplanan istatistikler,

çeldirici analizinin önemli bir parçasıdır. Şekil 1.'de Madde Güçlük ve Madde Ayırt Edicilik indekslerinin hesaplanmasıyla elde edilen Güçlük/Ayırıcılık grafiği görülmektedir. Şekil 1.'de yatay eksen maddeler güçlük indekslerine göre sıralanmıştır. Buradan hareketle İstatistiğe Giriş Okuryazarlık Testi için Madde Güçlük İndeksi en yüksek olan madde 8 numaralı madde iken Ayırt Edicilik İndeksi en yüksek olan madde 13 numaralı maddedir.

Tablo 3. Alt ve Üst grupların ortalamaları arasındaki farklara ilişkin Bağımsız Örnek T Testi

Maddeler		t istatistiği	Serbestlik derecesi	p değeri
S1	Varyanslar eşit	5.245	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	5.282	59.998	0.000
S2	Varyanslar eşit	6.728	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	6.670	51.520	0.000
S3	Varyanslar eşit	10.313	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	10.178	37	0.000
S4	Varyanslar eşit	10.313	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	10.178	37	0.000
S5	Varyanslar eşit	10.313	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	10.178	37	0.000
S6	Varyanslar eşit	9.397	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	9.492	48.269	0.000
S7	Varyanslar eşit	6.850	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	6.761	37	0.000
S8	Varyanslar eşit	11.287	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	11.319	72.502	0.000
S9	Varyanslar eşit	11.611	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	11.502	48.706	0.000
S10	Varyanslar eşit	6.001	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	5.949	50.906	0.000
S11	Varyanslar eşit	15.493	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	15.609	57.968	0.000
S12	Varyanslar eşit	17.996	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	18.235	38	0.000
S13	Varyanslar eşit	20.683	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	20.767	69.379	0.000
S14	Varyanslar eşit	15.834	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	15.627	37	0.000
S15	Varyanslar eşit	15.834	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	15.627	37	0.000
S16	Varyanslar eşit	13.887	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	13.770	52.130	0.000
S17	Varyanslar eşit	10.531	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	10.460	58.357	0.000
S18	Varyanslar eşit	13.887	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	13.770	52.130	0.000
S19	Varyanslar eşit	12.429	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	12.363	63.424	0.000
S20	Varyanslar eşit	13.887	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	13.770	52.130	0.000
S21	Varyanslar eşit	5.633	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	5.707	38	0.000
S22	Varyanslar eşit	3.600	75	0.001
	Varyanslar eşit değil	3.618	66.919	0.001
S23	Varyanslar eşit	3.114	75	0.003
	Varyanslar eşit değil	3.122	72.837	0.003
S24	Varyanslar eşit	3.346	75	0.001
	Varyanslar eşit değil	3.363	67.014	0.001
S25	Varyanslar eşit	3.690	75	0.000
	Varyanslar eşit değil	3.702	71.673	0.000

**Şekil 1.** Güçlük/Ayrırcılık grafiği

3. Bulgular

Çalışma, İstatistiğe Giriş düzeyinde ders almış Ekonometri Bölümü öğrencilerinin, İstatistik okuryazarlıklarını ölçen bir ölçme aracındaki maddelerin, çeldirici analizlerinin yapılması ve elde edilen sonuçlardan hareketle, maddelerin test içindeki performansları ve maddelerin bünyesindeki seçeneklerin performansı hakkında yorumlar yapmaya dayanmaktadır.

Tablo 5.'de İstatistiğe Giriş Okuryazarlık Testi için betimleyici bilgiler görülmektedir. Ölçeği alan 139 öğrenciden 88'i kadın 51'i erkektir. Testin ortalama ham puanı 10.1798'dir. Alınan en yüksek ham puan 16 iken en düşük puan 4' dür. Puanlama yapılırken doğru cevaplara 1, yanlış cevaplara 0 puan atanmıştır.

Tablo 4. Tanımlayıcı İstatistikler

Kadın	Erkek	Ortalama puan	Std sapma	Max puan	Min puan	Değişim aralığı
88	51	10.1798	2.6925	16	4	12

Ölçme aracından seçilmiş bazı maddeler için çeldirici analizinin sonuçları tablolar ve grafikler ile gösterilmiştir. Tablo 6.'da 1 numaralı madde için bilgiler yer almaktadır. Tablo 6.'dan görüldüğü üzere 1. madde için doğru yanıt C

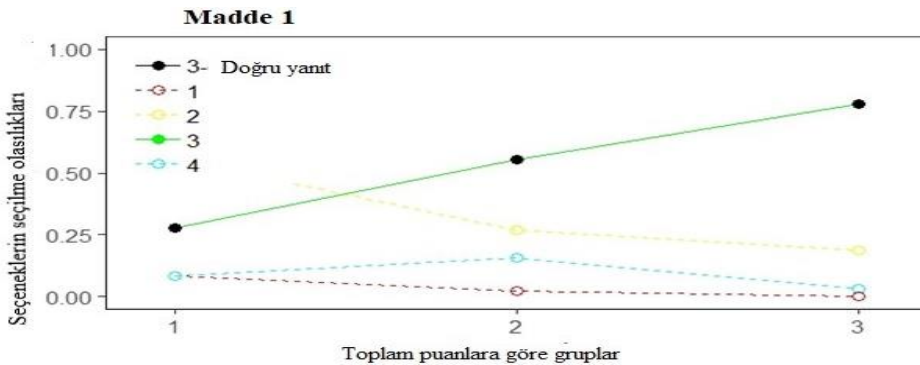
seçeneğidir ve 67 kişi tarafından tercih edilmiştir. Seçeneklerin ayırt edicilikleri ve nokta-biserial korelasyon katsayıları ile alt ve üst gruplardaki cevaplayıcıların seçilme oranlarını tablodan görmek mümkündür.

Tablo 5. Madde 1 için seçenek frekans tablosu

S1. Cevaplar	Kişi sayısı	Seçenlerin oranı	pBis	Ayrırlık	Alt grup	Üst grup
A	6	0.043478261	-0.25534	-0.6666667	0.6666667	0
B	52	0.376811594	-0.43484	-0.3076923	0.4230769	0.1153846
C	67	0.485507246	0.219811	0.19402985	0.1791045	0.3731343
D	13	0.094202899	-0.17308	-0.1538462	0.2307692	0.0769231

Şekil 2.'de madde 1'e ait seçeneklerin alt ve üst gruplardaki davranışları görülmektedir. Yatay ekseninde alt ve üst gruplar dikey ekseninde de bu gruplardaki mevcut seçenekleri seçme olasılıkları

verilmiştir. Buradan madde 1'e ait doğru seçenek ve çeldiricilerin davranışlarının alt ve üst gruplardaki değişimini görmek mümkündür.



Şekil 2. Madde 1 için çeldirici grafiği

Tablo 7.'de madde 5'e ait çeldirici frekans tablosunu görmek mümkündür. Tablodan 5. madde için doğru seçeneğin C seçeneği olduğu görülmektedir. Doğru yanıtı 49 kişi seçmiştir.

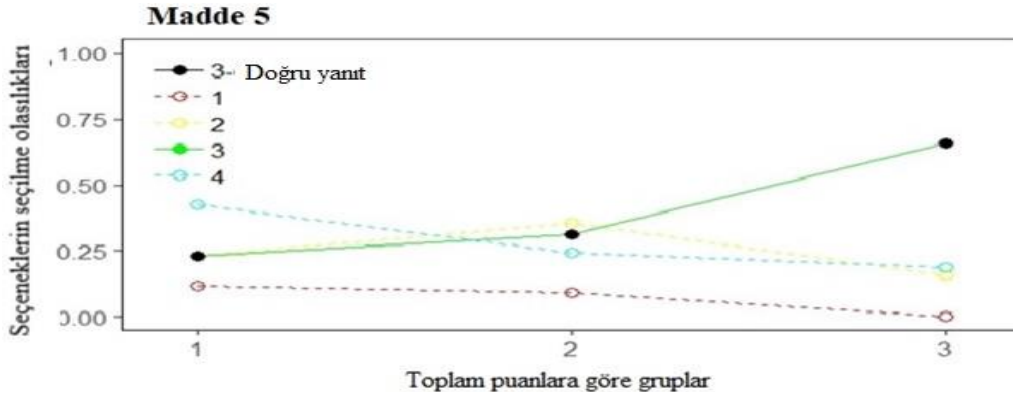
Çeldiriciler için frekanslar, korelasyon katsayıları ve alt ve üst gruptaki yüzdeler Tablo 7.'den kolayca görülebilmektedir.

Tablo 6. Madde 5 için seçenek frekans tablosu

S5. Cevaplar	Kişi sayısı	Seçenlerin oranı	pBis	Ayırıcılık	Alt grup	Üst grup
A	11	0.07971	-0.21474	-0.36364	0.363636	0
B	35	0.253623	-0.21978	-0.14286	0.285714	0.142857
C	49	0.355072	0.146083	0.244898	0.183673	0.428571
D	43	0.311594	-0.35003	-0.27907	0.418605	0.139535

Şekil 3.'de doğru yanıt C seçeneğinin ve geri kalan üç çeldiricinin alt ve üst gruptaki değişen davranışlarını yani alt ve üst gruptaki bireylerin

seçenekleri tercih etmelerine göre değişen olasılıkları görmek mümkündür.



Şekil 3. Madde 5 için çeldirici grafiği

Tablo 8.'de madde 7'ye ait çeldirici frekans tablosunu görmek mümkündür. Tablodan 7. madde için doğru seçeneğin B seçeneği olduğu görülmektedir. Doğru yanıtı 64 kişi seçmiştir.

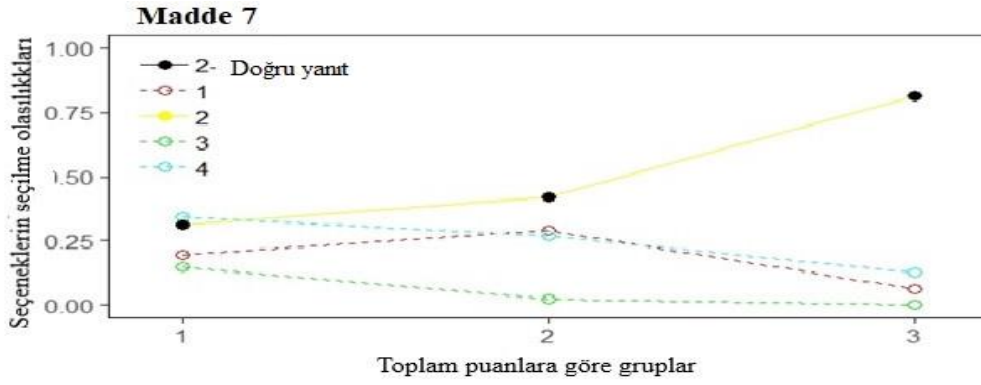
Çeldiriciler için frekanslar, korelasyon katsayıları ve alt ve üst gruptaki yüzdeler Tablo 8.'den kolayca görülebilmektedir.

Tablo 7. Madde 7 için seçenek frekans tablosu

S7. Cevaplar	Kişi sayısı	Seçenlerin oranı	pBis	Ayırıcılık	Alt grup	Üst grup
A	27	0.195652	-0.27259	-0.25926	0.333333	0.074074
B	64	0.463768	0.230438	0.265625	0.140625	0.406250
C	10	0.072464	-0.37022	-0.80000	0.800000	0
D	37	0.268116	-0.31287	-0.29730	0.405405	0.108108

Şekil 4.'de doğru yanıt B seçeneğinin ve geri kalan üç çeldiricinin alt ve üst gruptaki değişen davranışlarını gözlemek mümkündür. Buradan

hareketle çeldiriciler ile ilgili yorumlar yapılabilmektedir.



Şekil 4. Madde 7 için çeldirici grafiği

Tablo 9.'da madde 16'ya ait seçenek frekans tablosu görülmektedir. Tabloya göre 16. maddenin doğru yanıtı D seçeneğidir ve 38 kişi tarafından tercih edilmiştir. Ancak burada çeldiricilerden B seçeneğinin de 38 kişi tarafından tercih edildiği görülmektedir. B ve D seçenekleri için ayırt edicilik ve nokta-biserial korelasyon

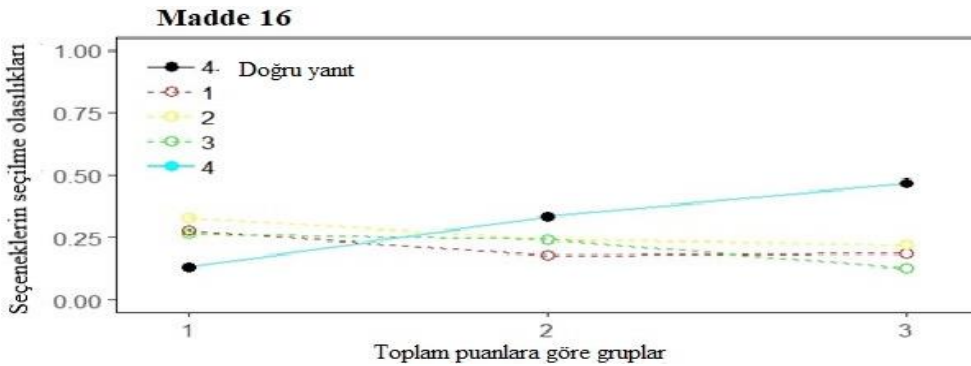
değerlerine bakıldığında ise beklendiği üzere çeldirici seçenek B için ayırtıcılık ve korelasyon değerlerinin negatif olduğu görülür. Doğru yanıt D seçeneğinin ise ayırtıcılık ve korelasyon değeri pozitif olan tek seçenek olduğu tablodan görülmektedir.

Tablo 8. Madde 16 için seçenek frekans tablosu

S16. Cevaplar	Kişi sayısı	Seçenlerin oranı	pBis	Ayırtıcılık	Alt grup	Üst grup
A	31	0.224638	-0.25981	-0.16129	0.354839	0.193548
B	38	0.275362	-0.28095	-0.18421	0.368421	0.184211
C	31	0.224638	-0.25981	-0.25806	0.387097	0.129032
D	38	0.275362	0.182635	0.289474	0.105263	0.394737

Şekil 5.'de doğru yanıt D seçeneğinin ve geri kalan üç çeldiricinin alt ve üst gruptaki değişen davranışlarını gözlemlemek mümkündür. B ve D seçeneğinin aynı tercih sayısına sahip olduğu Tablo 9.'dan görülmüştür. Şekil 5.'e bakıldığında ise bu durumun alt ve üst grupta maddeye

verilen tepkilerin farklı olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Çeldirici seçenek B seçeneğini alt grupta tercih edenlerin sayısı fazla iken doğru yanıt B seçeneğini tercih edenlerin sayısı üst gruba gidildikçe artış göstermektedir.



Şekil 5. Madde 16 için çeldirici grafiği

Tablo 10.'da madde 12'ye ait seçenek frekans tablosu görülmektedir. 12. madde için doğru seçenek D seçeneğidir ve 28 kişi tarafından tercih

edilmiştir. Ancak B çeldiricisine bakıldığında, 86 kişi ile tüm seçeneklerden daha fazla tercih edildiği görülmektedir. 12. madde için B

çeldiricisinin incelenmesi gerekmektedir. Çeldiricinin, doğru cevabın bir kısmını bünyesinde barındırmış olması ya da dilden kaynaklanan, yanlış anlaşılma müsaite bir

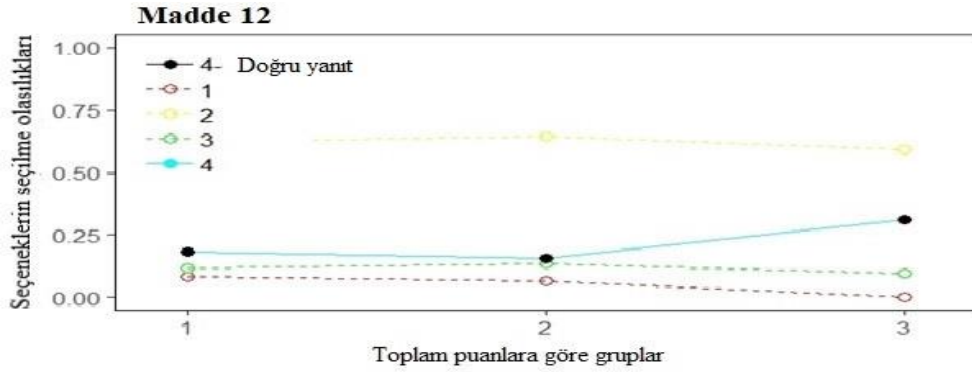
yapısının olması şeklinde bazı düzeltilebilir problemleri olabileceği gibi, seçenekler arasında çıkartılmasına neden olacak düzeltilemez bir yapısı da olabilir.

Tablo 9. Madde 12 için seçenek frekans tablosu

S12. Cevaplar	Kişi sayısı	Seçenlerin oranı	pBis	Ayırıcılık	Alt grup	Üst grup
A	8	0.057971	-0.2688	-0.62500	0.625000	0
B	86	0.623188	-0.25912	-0.10465	0.325581	0.22093
C	16	0.115942	-0.08428	0	0.187500	0.18750
D	28	0.202899	0.043182	0.178571	0.178571	0.357143

Şekil 6.'da doğru yanıt D seçeneğinin ve geri kalan üç çeldiricinin alt ve üst gruplarda değişen davranışları gösterilmektedir. Görüldüğü üzere, B çeldiricisinin alt ve üst gruplarda tercih edilme

olasılıklarının doğru yanıt D seçeneğine kıyasla fazla olduğu söylenebilir. Bu durumda ölçme aracına dönülüp ilgili maddenin B seçeneği incelenmelidir.



Şekil 6. Madde 12 için çeldirici grafiği

Tablo 11.'de madde 14 için seçenek frekans tablosu verilmiştir. Buradan 14. madde için doğru yanıt seçeneğinin D olduğu görülmektedir. D seçeneğini 43 kişi tercih etmiştir. Ancak diğer çeldirici seçeneklere bakıldığında A çeldiricisinin

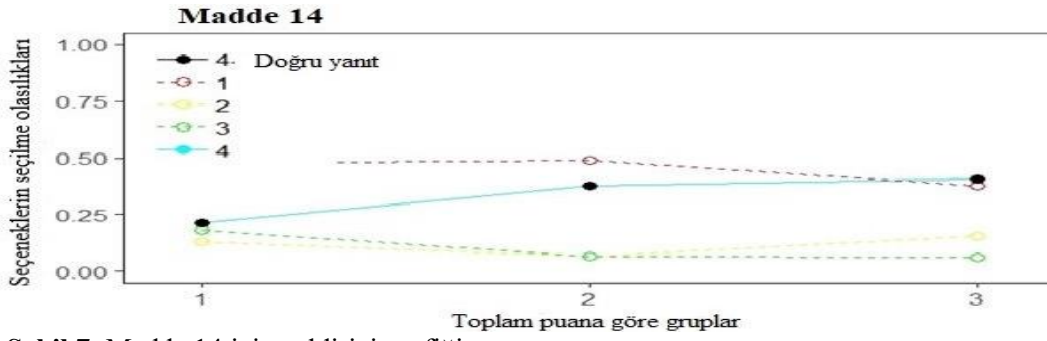
63 kişi tarafından seçilerek en çok tercih edilen seçenek olduğu görülmektedir. Buradan A seçeneğinin yapısal olarak incelenmesi gerektiğini söylemek mümkündür.

Tablo 10. Madde 14 için seçenek frekans tablosu

S14. Cevaplar	Kişi sayısı	Seçenlerin oranı	pBis	Ayırıcılık	Alt grup	Üst grup
A	63	0.456522	-0.21487	-0.12698	0.317460	0.190476
B	16	0.115942	-0.12515	0.06250	0.250000	0.312500
C	16	0.115942	-0.30047	-0.37500	0.500000	0.125000
D	43	0.311594	0.007581	0.093023	0.209302	0.302326

Şekil 7.'den görüldüğü üzere, A çeldiricisinin seçilme olasılığının doğru yanıtla beraber diğer tüm seçeneklerden yüksek olduğunu söylemek

mümkündür. Buradan A çeldiricisinin incelenmesi gerektiği sonucuna varılabilir.



Şekil 7. Madde 14 için çeldirici grafiği

Tablo 12.'de 18. maddenin tüm seçenekleri için frekans dağılımı görülmektedir. İlgili maddenin doğru yanıtı D seçeneğidir. Doğru yanıt 23 kişi tarafından tercih edilmiştir. Çeldiricilere bakıldığında ise, C seçeneğinin 56 kişi ile en çok tercih edilen seçenek olduğu görülmektedir. C seçeneği, sadece çeldiriciler arasında değil, doğru

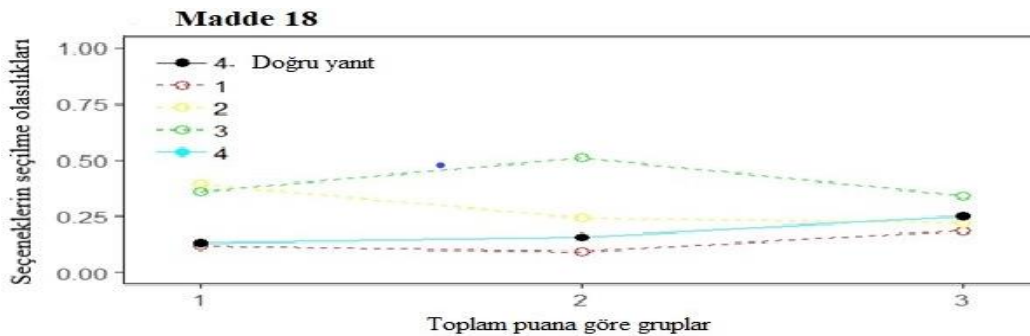
yanıttan da fazla seçilen bir çeldiricidir. Aynı zamanda, B seçeneğinin, C den sonra en çok seçilen çeldirici olduğu Tablo 12.'den görülmektedir. Her iki çeldirici de doğru yanıtı fazla tercih edildiklerinden yapısal olarak incelenmeli, revize edilmeli hatta gerekirse ilgili maddeden çıkartılmalıdır.

Tablo 11. Madde 18 için seçenek frekans tablosu

S.18 Cevaplar	Kişi sayısı	Seçenlerin oranı	pBis	Ayırıcılık	Alt grup	Üst grup
A	17	0.123188	-0.04150	0.058824	0.294118	0.352941
B	42	0.304348	-0.30722	-0.2142900	0.380952	0.166667
C	56	0.405797	-0.19595	-0.1250000	0.321429	0.196429
D	23	0.166667	0.00361	0.260870	0.086957	0.347826

Şekil 8.'de 18. madde için seçenek grafiği görülmektedir. Grafikte, Tablo 12.'de belirtilen B ve C çeldiricilerinin alt ve üst gruplardaki davranışları incelendiğinde, alt ve üst gruplarda, doğru yanıt seçeneğinden daha yüksek seçilme

olasılıklarının olduğu görülmektedir. Buradan hareketle, ilgili maddenin B ve C seçeneklerinin yapısal olarak incelenmesi gerekmektedir, sonucuna ulaşmak mümkündür.



Şekil 8. Madde 18 için çeldirici grafiği

4. Sonuçlar

Çeldirici, çoktan seçmeli bir testte seçenekler arasında doğru yanıt dışındaki tüm yanıt seçenekleridir. Çeldirici analizi, ölçme aracı içindeki maddelerin kaliteleri ile ilgili bilgi sağlamak için kullanılan bir yöntemdir. Çeldirici

analizi, güçlük ve ayırt edicilik indeksleri ile birlikte madde analizinin ayrılmaz bir parçasıdır.

Çalışmada İstatistiğe Giriş Okuryazarlık Testi bünyesindeki maddelere çeldirici seçenek analizi uygulanmıştır. Ölçme aracı kapsamında, çeldirici seçenek analizi bakımından iyi çeldiricilere sahip

maddelerden ve çeldiricilerinin gözden geçirilmesi gereken bazı maddelerden örnekler verilmiştir. Örnek verilen maddeler çeldiricilerin davranışlarına göre seçilmiştir. Tüm maddeler için yapılan analiz sonrasında, en iyi maddeler ve en başarısız maddelerden seçim yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre elde edilen bilgilerden ilgili maddelerin çeldirici seçenekleri ile ilgili yorumlarda bulunulmuştur.

Analizlere başlamadan önce, tek ve çok değişkenli aykırı değer analizi yapılmış hesaplanan z değerleri ve Mahalanobis Uzaklıklarından hareketle veri setinde tek ya da çok değişkenli aykırı değere rastlanmamıştır.

Aykırı değer analizinin ardından Corrected Item-Total Correlation değerleri hesaplanmıştır. Corrected Item- Total Correlation değeri en az 0.3 olmalıdır. 0.3'ün altındaki değerlerin ölçekten atılması gerekmektedir. Tablo 3.'den kolaylıkla görüleceği gibi hiçbir maddenin Corrected Item-Total Correlation değeri 0.3'ün altında değildir. Buradan, ölçekten madde atmaya gerek yoktur sonucuna varılabilir.

İç tutarlılığın değerlendirilmesinde alt ve üst grupların ortalamaları karşılaştırılmıştır. Tablo 4.'den bağımsız örnek t testi için hesaplanan p değerleri gözlemlendiğinde, tüm maddeler için anlamlılık düzeyi 0.05' den küçüktür. Dolayısıyla, alt ve üst gruplar arasında fark yoktur şeklinde kurulan yokluk hipotezi reddedilir.

Ele alınan maddelerden ilki, 1. maddedir. İlgili maddenin seçenek frekans tablosu ile seçenek grafiği sırasıyla Tablo 6. ve Şekil 2.'de gösterilmektedir. Tablo 6.'ya göre, madde 1'in doğru yanıtı C seçeneğidir ve 67 kişi tarafından tercih edilmiştir. Ayırıcılık ve nokta-biserial korelasyon değerleri beklendiği gibi pozitif, çeldiriciler için ise bu değerler negatiftir. Doğru yanıtı takip eden seçenekler seçilme sırasıyla 52 kişiyle B, 13 kişiyle D ve 6 kişiyle A'dır. Şekil 2.'ye bakıldığında doğru yanıt C seçeneğinin alt gruptan üst gruba doğru gidildikçe seçilme olasılığının arttığı görülmektedir. Doğru yanıt seçeneğinden beklenen davranış bilen ile bilmeyen öğrenciyi ayırt edebilme gücüdür. C seçeneğinin bu özelliği, Şekil 2.'den gözlenen davranışı ile sağladığı görülmektedir. B seçeneğine bakıldığında ise alt gruptan üst gruba gidildikçe seçilme olasılığının düştüğü görülmektedir. İyi bir çeldiricinin alt gruptan bireyleri kendine çekmesi beklenir. B seçeneği gözlemlenen davranışıyla bu özelliği

sağlamaktadır. Madde 1, bu özelliklerinden dolayı ölçme aracındaki kaliteli maddeler arasındadır.

Ele alınan diğer madde 5. maddedir. İlgili maddenin seçenek frekans tablosu ile seçenek grafiği sırasıyla Tablo 7. ve Şekil 3.'de gösterilmektedir. Tablo 7.'ye göre, madde 5'in doğru yanıtı C seçeneğidir ve 49 kişi tarafından tercih edilmiştir. Ayırıcılık ve nokta-biserial korelasyon değerleri beklendiği gibi pozitif, çeldiriciler için ise bu değerler negatiftir. Doğru yanıtı takip eden seçenekler seçilme sırasıyla 43 kişiyle D, 35 kişiyle B ve 11 kişiyle A'dır. Şekil 3.'e bakıldığında doğru yanıt C seçeneğinin alt gruptan üst gruba gidildikçe seçilme olasılığının arttığı görülmektedir. Bu, doğru yanıt için beklenen bir davranıştır. Doğru yanıtı en yakın takip eden D seçeneğinin de tam tersi bir davranış göstererek alt gruptan üst gruba doğru gidildikçe seçilme olasılığının azaldığı görülmektedir. Buradan, D seçeneğinin bu madde için iyi bir çeldirici olduğunu söylemek mümkündür. Maddenin diğer çeldiricileri olan B ve A seçeneklerinin de çeldirici hareketlerine uygun davranışlar sergiledikleri Şekil 3.'den gözlenmektedir.

Madde 7 için seçenek davranışlarını Tablo 8. ve Şekil 4.'den görmek mümkündür. Tablo 8.'e göre 7. madde için doğru yanıt B seçeneğidir ve 64 kişi tarafından tercih edilmiştir. Ayırıcılık ve nokta-biserial korelasyon değerleri doğru yanıt seçeneği için pozitif, çeldiriciler için ise bu değerler negatiftir. İlgili maddenin tüm seçeneklerinin davranışlarını gözlemek için Şekil 4.'e bakıldığında doğru yanıt olan B seçeneğinin alt gruptan üst gruba doğru gidildikçe seçilme olasılığının arttığı görülmektedir. Çeldiricilerin davranışlarının ise, alt gruptan üst gruba gidildikçe, seçilme olasılığının azalması şeklinde olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan hareketle, 7. madde için ölçme aracına uygun bir madde olduğu söylenebilir.

Madde 16 için seçeneklerin göstermiş olduğu davranışlar Tablo 9. ve Şekil 5.'de görüldüğü gibidir. Tablo 9.'a göre, maddenin doğru yanıtı D seçeneğidir ve 38 kişi tarafından tercih edilmiştir. Ayırıcılık indeksi ve nokta-biserial korelasyon değerlerinin pozitif olduğu tablodan görülmektedir. Çeldiricilerden B seçeneğinin de 38 kişi tarafından tercih edildiği tablodan gözlemlenebilir. Bu durumda, öncelikle, tablodan ayırıcılık indeksi ve nokta-biserial değerlerine bakılmalıdır. Çeldiriciler için bu değerlerin negatif olması beklenir. Tablo 9.'a bakıldığında bu değerlerin negatif olduğu görülmektedir.

Seçeneklerin alt ve üst gruptaki davranışlarını belirlemek için ise Şekil 5.'e bakılmalıdır. Doğru yanıt olan D seçeneğinin seçilme olasılığının alt gruptan üst gruba gidildikçe arttığı görülmektedir. Aynı sayıda kişi tarafından tercih edilen B seçeneğinin ise, tam tersi bir davranış sergilediğini görmek mümkündür. Bu anlamda çeldirici ve doğru yanıt hareketlerinde bir problem olmadığı sonucuna varılır. Aynı zamanda Tablo 9.'dan B ve D seçeneklerinin alt ve üst grupta seçilme oranlarını da görmek mümkündür. Buradan, çeldiriciler için seçilme oranlarının alt gruptan fazlayken, üst gruptan az, doğru yanıt için seçilme oranlarının ise, üst grupta fazlayken, alt grupta az olduğu söylenebilir.

Madde 12 için seçeneklerin alt ve üst gruptaki davranışları Tablo 10. ve Şekil 6.'da verilmiştir. Tablo 10.'a bakıldığında, maddenin doğru yanıtının D seçeneği olduğunu ve 28 kişi tarafından işaretlendiğini görmek mümkündür. Ayırıcılık indeksi değerleri ve nokta-biserial korelasyon değerleri doğru yanıt için pozitif, yanlış yanıt için ise negatiftir. Ancak, B seçeneği 86 kişi ile doğru yanıtın daha fazla tercih edilmiştir. Alt ve üst gruptaki seçilme oranlarına bakıldığında ise, çeldirici ve doğru yanıt davranışlarına uygun olmayan bir oran olmadığı görülebilir. Şekil 6.'ya bakıldığında, B seçeneğinin alt ve üst grupta doğru yanıt dahil tüm seçeneklerden fazla tercih edilme olasılığına sahip olduğu görülmektedir. Bu durumda madde ve seçenekler incelenmelidir. 12. madde incelendiğinde, B ve D seçeneklerinin ters matematiksel operatörlerden oluştuğu görülür. B seçeneğinin yüksek frekansa sahip olma sebebi için, matematiksel operatörlerin birbiriyle karıştırılmasından kaynaklanan bir hata olduğu söylenebilir.

Madde 14 için seçeneklerin davranışları Tablo 11. ve Şekil 7.'de gösterilmiştir. Tablo 1.'e bakıldığında, maddenin doğru yanıtının D seçeneği olduğu ve 43 kişi tarafından seçildiği görülmektedir. Ayırıcılık indeksi değerleri ve nokta-biserial korelasyon değerleri, doğru yanıt için pozitif, yanlış yanıt için negatiftir. Ancak, A seçeneğinin 63 kişi ile doğru yanıtın fazla tercih edildiği tablodan gözlemlenmektedir. Şekil 7.'ye bakıldığında, D seçeneğinin, üst gruba doğru seçilme olasılığının arttığı görülmesine rağmen, A seçeneğinin de üst grupta seçilme olasılığının doğru yanıtla oldukça yakın olduğu görülmektedir. Ek'den 14. maddeye bakıldığında, madde kökünde, A kümesinden yazılacak 4 basamaklı sayıların birbirinden farklı olup olmadıkları ifadesine yer verilmediği görülmektedir. Bu ifade

eksikliğinden kaynaklı hata sebebiyle, öğrencilerin doğru yanıtın uzaklaştıkları söylenebilir.

Madde 18 için doğru yanıt ve çeldiricilerin davranışları Tablo 12. ve Şekil 8.'de görülmektedir. Tablo 12.'ye göre, maddenin doğru yanıtı D seçeneğidir ve 23 kişi tarafından işaretlenmiştir. Ayırıcılık indeksi değerleri ve nokta-biserial korelasyon değerleri doğru yanıt için pozitif, yanlış yanıt için negatiftir. Ancak, B seçeneği 42 ve C seçeneği 56 kişi ile doğru yanıtın fazla işaretlenmiştir. Şekil 8.'e bakıldığında ise, B ve C seçeneklerinin seçilme olasılıklarının daha fazla olduğu görülmektedir. Ek'den 18. maddeye bakıldığında, 4 erkek ve 5 kız öğrenci arasından en az biri erkek olmak üzere kurulabilecek 3 kişilik grupların sayısı istenmektedir. Ölçme aracı hazırlanırken, madde kökünde istenen özelliğin vurgulanması gerekmektedir. Örneğin; aşağıdakilerden hangisi yanlıştır şeklinde kurulan bir madde kökünde, yanlıştır kelimesi vurgulanmalıdır. Bu madde için istenen en az biri erkek ifadesi vurgulanmadığından öğrenciler tarafından dikkatsizlikle gözden kaçtığı, bunun sonucunda da öğrencilerin çeldirici seçeneklere yöneldiği söylenebilir.

Bu çalışmada İstatistiğe Giriş Okuryazarlık Testine çeldirici analizi yapılmıştır. İlerleyen çalışmalar için Okuryazarlık testi Değişen Çeldirici Fonksiyonu (DÇF) açısından incelenebilir. DÇF, çeldiricilerin yanlı olup olmadıklarını yanlı ise hangi alt gruba avantaj ya da dezavantaj sağlandığının belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Ayrıca, ulusal ya da uluslararası yapılan geniş ölçekli çoktan seçmeli sınavlar için, örneğin; PISA, TIMSS ya da ÖSYM sınavları gibi, çeldirici analizleri yapılabilir.

Kaynaklar

- Alagumalai, S. and Keeves, J.P.,1999. Distractors— Can They Be Biased too? Journal of Outcome Measurement, 3(1), 89-102.
- Allen, D. D., 2012. Validity and Reliability of the Movement Ability Measure: A Self-Report Instrument Proposed for Assessing Movement Across Diagnoses and Ability Levels. Physical Therapy, 87(7), 899-916.
- Attali, Y. and Fraenkel, T., 2000. The Point-Biserial As A Discrimination Index for Distractors in Multiple-Choice Items: Deficiencies in Usage and An Alternative. Journal of Educational Measurement, 37(1), 77-86.

- Baykul, Y., 2000. Eğitimde ve Psikolojide Ölçme: Klasik Test Teorisi ve Uygulaması. ÖSYM Yayınları, Ankara, 504s.
- Cristobal, E., Flavian, C. and Guinaliu, M., 2007. Perceived E-service Quality (PeSQ): Measurement Validation and Effects on Consumer Satisfaction and Web Site Loyalty, *Journal of Service Theory and Practice*, 17(3), 317-340.
- De Grutijter, D. N. and Van der Kamp, L. J., 2008. *Statistical Test Theory for the Behavioral Sciences*. Chapman&Hall, London, 280p.
- DeVellis, R. F., 2006. Quantitative and Issues and Approaches: Classical Test Theory (CTT) and Item Response Theory (IRT). *Medical Care*, 44(11), 50-59.
- Flanagan, J. C., 1952. The effectiveness of short methods for calculating correlation coefficients. *Psychological Bulletin*, 49(4), 342-348.
- Gajjar, S., Sharma, R., Kumar, P. and Rana, M., 2014. Item and Test Analysis to Identify Quality Multiple Choice (MCQs) from An Assessment of Medical Students of Ahmedabad, Gujarat. *Indian Journal of Community Medicine*, 39(1), 17-20.
- Gierl, N.J., Bulut, O., Guo, Q. and Zhang, X., 2017. Developoing, Analyzing and Using Distractors for Multiple-Choice Tests in Education: A Comprehensive Review. *Review of Educational Research*, 87(6), 1082-1116.
- Güler, N., 2008. *Klasik Test Kuramı Genellenabilirlik Kuramı ve Rasch Modeli Üzerine Bir Araştırma*. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara, 135s.
- Haladyna, T. M. and Downing, S. M., 1993. How Many Options is Enough for A Multiple-Choice Item? *Educational and Psychological Measurement*, 53(4), 999-1010.
- Haladyna, T. M., 2016. Item Analysis for Selected-Response Test Items. *Handbook of Test Development*. Lane, S., Raymond, M. and Haladyna, T. (Eds.), NY: Routledge, New York. pp.392-409.
- Hambleton, R. and Jirka, S., 2006. Anchor-Based Methods for Judgmentally Estimating Item Statistics. *Handbook of Test Development*. Downing, S. and Haladyna, T. (Eds.), NJ: Erlbaum, Mahwah. pp. 399-420.
- Hingorjo, M.R. and Jaleel, F., 2012. Analysis of One-Best MCQs: The Difficulty, Discrimination Index and Discrimination Efficiency, *Journal of Pakistan Medical Association*, 62(2), 142-147.
- Kelly, F.J., 1914. *Teacher's Marks: Their Variability and Standardization*. Colombia University, New York, 160p.
- Kelly, F.J., 1916. The Kansas Silent Reading Tests. *The Journal of Educational Psychology*, 7(2), 62-80.
- Schmitt, A.P. and Dorans, N.J., 1990. Differential Item Functioning for Minority Examinees on the SAT, *Journal of Educational Measurement*, 27(1), 67-81.
- Stalnaker, J. M. and Stalnaker, R. C., 1935. Chance vs. Selected Distractors in a Vocabulary Test. *Journal of Educational Psychology*, 26(3), 161-168.
- Şencan, H., 2005. *Sosyal ve Davranışsal Ölçümlerde Güvenilirlik ve Geçerlilik*. Seçkin Yayıncılık, Ankara, 865s.
- Tekin, H. 1977. *Eğitimde Ölçme ve Değerlendirme*. Mars Matbaası, Ankara, 328s.
- Thissen, D., Steinberg, L., and Fitzpatrick, A.R., 1989. Multiple-Choice Models: The Distractors Are Also Part of the Item, *Journal of Educational Measurement*, 26(2), 161-176.
- Tomak, L., 2013. *Madde Analizi ve Tıp Fakültesi Sınavlarının Değerlendirilmesi*, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Samsun, 157s.
- Turgut, M.F., 1977. *Eğitimde Ölçme Teknikleri*. Nüve Matbaası, Ankara.
- Uyar, Ş. ve Doğan, N., 2014. Pısa 2009 türkiye örnekleminde öğrenme stratejileri modelinin farklı gruplarda ölçme değişmezliğinin incelenmesi, *International Journal of Turkish Education Science*, 2014(3), 30-43.
- Wang, W.C., 1998. Rasch Analysis of Distractors in Multiple-Choice Items. *Journal of Outcome Measurement*, 2(1), 43-65.
- Wind, S.A., Alemdar, M., Lingle, J.A., Moore, R. and Asilkalkan, A., 2019. Exploring Student Understanding of the Engineering Design Process Using Distractor Analysis, *Journal of STEM Education*, 6(4).

EK 1.

Cinsiyet:

Bölüm:

İSTATİSTİĞE GİRİŞ OKURYAZARLIK
TESTİ

1. Aşağıdakilerden hangisi sürekli değişkenlere örnek olarak verilebilir?
 - a) Bir sınıfın mevcudu
 - b) Bir ilin nüfusu
 - c) Gelir düzeyi
 - d) Çocuk sayısı
2. Kitleyi temsil etmek için örneklemeden hesaplanan değerlere ne ad verilir?
 - a) Örneklem
 - b) Parametre
 - c) İstatistik
 - d) Anakütle
3. Aşağıdakilerden hangisi nicel veriye örnek olarak verilebilir?
 - a) Cinsiyet
 - b) Eğitim durumu
 - c) Göz rengi
 - d) Boy
4. Herhangi bir veri kümesindeki elemanların ortalamadan sapmalarının karelerinin toplamının veri sayısına bölümü aşağıdaki kavramlardan hangisi ile ifade edilebilir?
 - a) Standart hata
 - b) Değişim katsayısı
 - c) Standart sapma
 - d) Varyans
5. N tane nesnenin tümünün veya bir kısmının tekrar olmaksızın sıralanması işlemine ne ad verilir?
 - a) Cebir
 - b) Olasılık
 - c) Permütasyon
 - d) Kombinasyon
6. Aşağıdakilerden hangisi kesikli rastgele değişkene örnektir?
 - a) Kişinin ağırlığı
 - b) Bir sorunun çözülme süresi
 - c) Madeni paranın 3 kere atılması deneyinde yazı gelme sayısı
 - d) Bir arsanın fiyatı
7. Bir deney sonucundaki tüm mümkün sonuçlar kümesine ne denir?
 - a) Olay
 - b) Örnek uzay
 - c) Örneklem
 - d) Olasılık
8. İki olaydan birinin gerçekleşmesi diğerinin gerçekleşmesini etkilemiyorsa bu tür olaylar için aşağıdakilerden hangisi söylenebilir?
 - a) Bağımlı olay
 - b) Rastgele deney
 - c) Bağımsız olay
 - d) Ayrık olay
9. Kitle veya örnek birimlerinden belirli değişkenler için çeşitli ölçme düzeylerine göre alınan ölçüm sonuçlarının oluşturduğu küme aşağıdakilerden hangisidir?
 - a) Parametre
 - b) Denek
 - c) Veri
 - d) Olasılık
 - e)
10. Aşağıdakilerden hangisi nitel veriler için çizilebilecek grafiklerdendir?
 - a) Yığılımlı sıklık
 - b) Dağılım poligonu
 - c) Dal ve yaprak gösterimi
 - d) Daire dilimi grafiği
11. Aşağıdakilerden hangisi nicel veriler için kullanılacak bir konum ölçüsüdür?
 - a) Ortalama
 - b) Standart sapma
 - c) Dağılım genişliği
 - d) Varyans
12. Ortalamalar için yazılan eşitliklerden hangisi doğrudur?
 - a) $G.O. = A.O. \leq H.O.$
 - b) $A.O. \leq G.O. \leq H.O.$
 - c) $A.O. \leq H.O. = G.O.$
 - d) $A.O. \geq G.O. \geq H.O.$
13. A kentinden B kentine 4, B kentinden C kentine 5 farklı yol bulunmaktadır. Buna göre, A kentinden C kentine, B kentine uğramak koşulu ile kaç farklı yoldan gidilebilir?
 - a) 16
 - b) 18
 - c) 20
 - d) 25
14. $A = \{1,2,3,4,5\}$ kümesinin elemanları kullanılarak 4 basamaklı kaç doğal sayı yazılabilir?
 - a) 120

- b) 255
c) 400
d) 625

15. $A = \{1,2,3,4,5,6,7\}$ kümesinin elemanlarını kullanarak rakamları farklı 3 basamaklı kaç farklı çift sayı yazılabilir?

- a) 70
b) 84
c) 90
d) 98

16. $A = \{1,2,3,4,5,6\}$ kümesinin elemanları ile rakamları farklı 3 basamaklı 300'den büyük kaç doğal sayı yazılabilir?

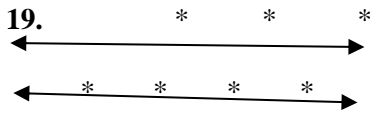
- a) 36
b) 45
c) 60
d) 80

17. 5 elemanlı bir kümenin en az 2 elemanlı alt kümelerinin sayısı kaçtır?

- a) 20
b) 26
c) 30
d) 45

18. 4 erkek ve 5 kız öğrenci arasından en az biri erkek olmak üzere 3 kişilik kaç farklı grup kurulabilir?

- a) 44
b) 54
c) 64
d) 74



Şekildeki 7 noktadan kaç doğru geçer?

- a) 14 b) 22 c) 24 d) 30

20. Aşağıdakilerden hangisi eşit aralıklı ölçme düzeyinde ölçülen bir değişkendir?

- a) Santigrat cinsinden yıllık ortalama hava sıcaklığı
b) Eğitim durumu
c) Cinsiyet
d) Tedavide kullanılan ilaç türü

21. Bir işyerinde çalışan büyük bir grubun aylık gelir ortalaması 1000 TL ve standart sapması 100 TL'dir. Bu grupta geliri 1200 TL olan bir çalışanın Z değeri aşağıdakilerden hangisidir?

- a) -2
b) 2
c) -1

- d) 1

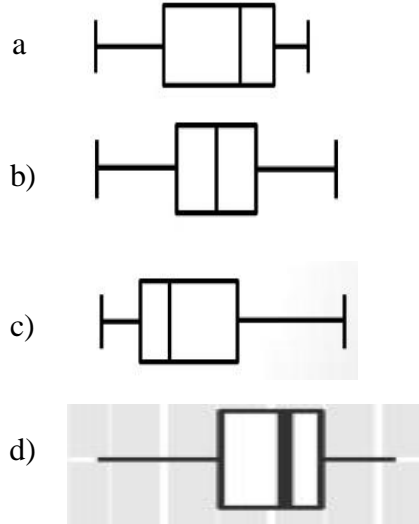
22. Bir normal dağılım eğrisinin sağa çarpık olması durumunda aşağıdakilerden hangisinin doğru olduğu söylenebilir?

- a) $\text{Mod} = \text{Medyan} = \bar{X}$
b) $\text{Mod} < \text{Medyan} < \bar{X}$
c) $\text{Mod} > \text{Medyan} > \bar{X}$
d) $\text{Mod} = \text{Medyan} > \bar{X}$

23. Bir standart normal dağılımın aşağıdaki özelliklerden hangisini sağlaması beklenir?

- a) $\mu = 0, \sigma = 1$, Çarpıklık = 0, Basıklık = 3
b) $\mu = 0, \sigma = 1$, Çarpıklık = 3, Basıklık = 3
c) $\mu = 1, \sigma = 1$, Çarpıklık = 0, Basıklık = 3
d) $\mu = 0, \sigma = 1$, Çarpıklık = 3, Basıklık = 0

24. Aşağıdaki grafiklerden hangisi simetrik bir dağılımı gösterir?



25.

Z	0	0,01	0,02	0,03
1,0	0,3413	0,3438	0,3461	0,3485
1,1	0,3643	0,3665	0,3686	0,3708
1,2	0,3849	0,3869	0,3888	0,3907
1,3	0,4032	0,4049	0,4066	0,4082
1,4	0,4192	0,4207	0,4222	0,4236

Yukarıda Z tablosunun bir kesiti verilmiştir. Bu tabloya göre $P(Z \leq -1.32)$ değeri aşağıdakilerden hangisidir?

- a) 0,0934
b) 0,0926
c) 0,0912
d) 0,0955

General Convexity of Multidimensional Functions and Related Hermite-Hadamard Type Integral Inequalities

Çok Boyutlu Fonksiyonların Genelleştirilmiş Konveksliği ve İlgili Hermite-Hadamard Tipi Integral Eşitsizlikleri

Fatma Buğlem YALÇIN^{*1,a}, Nurgül OKUR^{2,b}

¹Department of Mathematics, Faculty of Science and Arts, Ordu University, Ordu, Turkey

²Department of Statistics, Faculty of Science and Arts, Giresun University, Giresun, Turkey

• Geliş tarihi / Received: 14.10.2019 • Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 30.11.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 06.12.2019

Abstract

The basic goal is to investigate general convexity of multidimensional functions and derive several important inequalities associated with it's in this paper. For this reason, multidimensional general convex functions were firstly defined. Afterwards, some properties of these functions were mentioned. Accordingly, the relation of multidimensional general convex functions with other convex functions was established. Additionally, a generalization of Hermite-Hadamard type integral inequality was showed for two-dimensional general convex functions. Finally, Hermite-Hadamard type integral inequality for multidimensional general convex functions was verified and an explanatory example for this inequality was given in this study.

Keywords: Generalized Convexity, Hermite-Hadamard Inequality, Multidimensional General Convex Functions, n-Coordinates

Öz

Bu makalede temel amaç, çok boyutlu fonksiyonların genelleştirilmiş konveksliğini incelemek ve onunla ilgili bazı önemli eşitsizlikler elde etmektir. Bu nedenle ilk olarak çok boyutlu genelleştirilmiş konveks fonksiyonlar tanımlanmıştır. Devamında bu fonksiyonların bazı özelliklerinden bahsedilmiştir. Buna bağlı olarak, çok boyutlu genelleştirilmiş konveks fonksiyonlar ile diğer konveks fonksiyonların ilişkisi kurulmuştur. Ek olarak, iki boyutlu genelleştirilmiş konveks fonksiyonlar için Hermite-Hadamard tipli integral eşitsizliği genelleştirilmiştir. Son olarak bu çalışmada, çok boyutlu genelleştirilmiş konveks için Hermite-Hadamard tipli integral eşitsizliği elde edilmiş ve bu eşitsizliği açıklayıcı bir örnek verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Genelleştirilmiş Konvekslik, Hermite-Hadamard Eşitsizliği, Çok Boyutlu Genelleştirilmiş Konveks Fonksiyonlar, n-Boyutlu Koordinatlar

*^a Fatma Buğlem YALÇIN; yalcinfatmabuglem@gmail.com, Tel: (0545) 601 76 14, orcid.org/0000-0003-4276-1820
^b orcid.org/0000-0002-2544-7752

1. Introduction

In the literature, Hermite-Hadamard type integral inequality for convex functions is known as the following inequality (Hadamard, 1893):

$$f\left(\frac{t+s}{2}\right) \leq \frac{1}{s-t} \int_t^s f(x)dx \leq \frac{f(t)+f(s)}{2}.$$

In this context, many researchers studied on Hermite-Hadamard type integral inequality for φ -convex functions (general convex functions) in literature (Martinez-Legaz and Singer, 1998; Syau and Lee, 2005; Dragomir, 2015; Shaikh et al., 2018; etc.).

For example, E-convexity is defined such that a function $f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ is said to be E-convex on a set $M \subset \mathbb{R}^n$ iff there is a map $E: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ such that M is an E-convex set and

$$f(\lambda E(\alpha) + (1-\lambda)E(\beta)) \leq \lambda f(E(\alpha)) + (1-\lambda)f(E(\beta))$$

for each $\alpha, \beta \in M$ and $\lambda \in [0,1]$ (Youness, 1999). Youness's definition is introduced such that a function $f: [t,s] \subset \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ is called general convex functions on the real number interval $[t,s]$, if the following inequality holds

$$f(\lambda\varphi(\alpha) + (1-\lambda)\varphi(\beta)) \leq \lambda f(\varphi(\alpha)) + (1-\lambda)f(\varphi(\beta))$$

for all $\alpha, \beta \in [t,s]$, $\lambda \in [0,1]$ and $\varphi: [t,s] \rightarrow [t,s]$, $\varphi(t) < \varphi(s)$ is a function (Sarıkaya et al., 2015). Moreover, Hermite-Hadamard type integral inequality for general convex functions is proved as follows (Cristescu, 2004):

$$f\left(\frac{\varphi(t) + \varphi(s)}{2}\right) \leq \frac{1}{\varphi(t) - \varphi(s)} \int_{\varphi(t)}^{\varphi(s)} f(\alpha)d\alpha \leq \frac{f(\varphi(t)) + f(\varphi(s))}{2}.$$

Also, the following general convex functions on the coordinates are showed (Set et al., 2014):

Let $\Delta := [\vartheta_1, \omega_1] \times [\vartheta_2, \omega_2] \subseteq [0, \infty)^2$; $\vartheta_1 < \omega_1$, $\vartheta_2 < \omega_2$; $\varphi_i: [\vartheta_i, \omega_i] \rightarrow [\vartheta_i, \omega_i]$, $i = 1,2$ be a continuous function. A function $f: \Delta \rightarrow \mathbb{R}$ is called general convex functions on Δ , if the following inequality holds

$$f(\lambda\varphi_1(\alpha_1) + (1-\lambda)\varphi_1(\alpha_2), \lambda\varphi_2(\beta_1) + (1-\lambda)\varphi_2(\beta_2)) \leq \lambda f(\varphi_1(\alpha_1), \varphi_2(\beta_1)) + (1-\lambda)f(\varphi_1(\alpha_2), \varphi_2(\beta_2))$$

for all $(\alpha_1, \beta_1), (\alpha_2, \beta_2) \in \Delta$ and $\lambda \in [0,1]$. If the above inequality is reversed then f is said to be φ -concave on Δ .

Other definition of general convex functions is defined as follows (Set et al., 2014):

A function $f: \Delta \rightarrow \mathbb{R}$ is called coordinated φ -convex on Δ , if the following partial mappings $f_{\varphi_2}: [\vartheta_1, \omega_1] \rightarrow \mathbb{R}$, $f_{\varphi_2}(\vartheta) := f(\vartheta, \varphi_2)$ and $f_{\varphi_1}: [\vartheta_2, \omega_2] \rightarrow \mathbb{R}$, $f_{\varphi_1}(\omega) := f(\varphi_1, \omega)$ are defined φ -convex for all $\varphi_1 \in [\vartheta_1, \omega_1]$ and $\varphi_2 \in [\vartheta_2, \omega_2]$. Then

$$\begin{aligned}
 & f\left(\frac{\varphi_1(\vartheta_1) + \varphi_1(\omega_1)}{2}, \frac{\varphi_2(\vartheta_2) + \varphi_2(\omega_2)}{2}\right) \\
 & \leq \frac{1}{2(\varphi_1(\omega_1) - \varphi_1(\vartheta_1))} \int_{\varphi_1(\vartheta_1)}^{\varphi_1(\omega_1)} f\left(\alpha, \frac{\varphi_2(\vartheta_2) + \varphi_2(\omega_2)}{2}\right) d\alpha \\
 & + \frac{1}{2(\varphi_2(\omega_2) - \varphi_2(\vartheta_2))} \int_{\varphi_2(\vartheta_2)}^{\varphi_2(\omega_2)} f\left(\frac{\varphi_1(\vartheta_1) + \varphi_1(\omega_1)}{2}, \beta\right) d\beta \\
 & \leq \frac{1}{(\varphi_1(\omega_1) - \varphi_1(\vartheta_1))(\varphi_2(\omega_2) - \varphi_2(\vartheta_2))} \int_{\varphi_1(\vartheta_1)}^{\varphi_1(\omega_1)} \int_{\varphi_2(\vartheta_2)}^{\varphi_2(\omega_2)} f(\alpha, \beta) d\alpha d\beta \\
 & \leq \frac{1}{4(\varphi_1(\omega_1) - \varphi_1(\vartheta_1))} \int_{\varphi_1(\vartheta_1)}^{\varphi_1(\omega_1)} [f(\alpha, \varphi_2(\vartheta_2)) + f(\alpha, \varphi_2(\omega_2))] d\alpha \\
 & + \frac{1}{4(\varphi_2(\omega_2) - \varphi_2(\vartheta_2))} \int_{\varphi_2(\vartheta_2)}^{\varphi_2(\omega_2)} [f(\varphi_1(\vartheta_1), \beta) + f(\varphi_1(\omega_1), \beta)] d\beta \\
 & \leq \frac{1}{4} \left[f(\varphi_1(\vartheta_1), \varphi_2(\vartheta_2)) + f(\varphi_1(\vartheta_1), \varphi_2(\omega_2)) \right. \\
 & \quad \left. + f(\varphi_1(\omega_1), \varphi_2(\vartheta_2)) + f(\varphi_1(\omega_1), \varphi_2(\omega_2)) \right].
 \end{aligned}$$

Recently, some generalized inequalities about two-dimensional general convex functions are verified (Yalçın, 2019). There are many studies on generalization of convexity of functions. Hadamard’s inequality for convex functions on the coordinates in a rectangle from the plane is obtained (Dragomir, 2001). Hadamard-type inequalities for h -convex functions on the coordinates are derived (Latif and Alomari, 2009). Hadamard-type inequalities for p -convex stochastic processes are obtained (Okur et al., 2019). Moreover, Hermite-Hadamard type integral inequality for two-dimensional operator Harmonically convex functions is extended (Okur and Yalçın, 2019).

There are also many studies on multidimensional convex functions in literature. Hermite-Hadamard

type integral inequality for multidimensional convex functions is investigated (De la Cal and Carcamo, 2006). Hermite-Hadamard type integral inequality for s - multidimensional convex functions is studied (Elahi et al., 2015). Hermite-Hadamard type integral inequality for Harmonically multidimensional convex functions is verified (Viloria and Cortez, 2018). Nowadays, multidimensional general convexity for stochastic processes is defined and Hermite-Hadamard type integral inequality associated with its is obtained (Okur, 2019).

In the light of such information, we investigated multidimensional general convexity for functions in this study.

2. Results and Discussion

In this section, we identified multidimensional general convex functions and proved Hermite-Hadamard type integral inequality for these functions. Let $\varphi_i: [\vartheta_i, \omega_i] \rightarrow [\vartheta_i, \omega_i]$ be a continuous increasing function and for $i = 1, 2, \dots, n, n \geq 2$

$$\kappa^n := \prod_{i=1}^n [\vartheta_i, \omega_i] \subseteq [0, \infty)^n ;$$

$$\phi_i^+ := \varphi_i(\vartheta_i) + \varphi_i(\omega_i); \quad \phi_i^- := \varphi_i(\omega_i) - \varphi_i(\vartheta_i) \quad \text{such that } \varphi_i(\omega_i) < \varphi_i(\vartheta_i);$$

$$\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\alpha}) := (\wedge_{k=1}^n \varphi_k(\alpha_k)) \equiv (\varphi_1(\alpha_1), \dots, \varphi_n(\alpha_n)) \equiv \varphi(\alpha_1, \dots, \alpha_n) \in \kappa^n .$$

Let us give definition of multidimensional general convex functions:

Definition 2.1. Suppose that the function $\varphi: \kappa^n \rightarrow \kappa^n$ is a continuous increasing. Then $\psi: \kappa^n \rightarrow \mathbb{R}$ is called multidimensional general convex functions if

$$\psi(\theta\varphi(\alpha) + (1 - \theta)\varphi(\beta)) \leq \theta\psi(\varphi(\alpha)) + (1 - \theta)\psi(\varphi(\beta)),$$

for all $\theta \in [0,1]$.

By Definition 2.1, we have

- (i) general convex functions for $n = 1$,
- (ii) two-dimensional general convex functions for $n = 2$,
- (iii) multidimensional convex functions if φ is an identity function,
- (iv) convex functions if φ is an identity function and for $n = 1$.

Definition 2.2. $\psi: \kappa^n \rightarrow \mathbb{R}$ is called multidimensional general convex functions on κ^n if the following partial functions $\psi_{\varphi_i(\alpha_i)}^i: [\vartheta_i, \omega_i] \rightarrow \mathbb{R}$ are general convex on $[\vartheta_i, \omega_i]$

$$\psi_{\varphi_i(\alpha_i)}^i(\alpha) := \psi(\bigwedge_{k=1}^{i-1} \varphi_k(\alpha_k), \alpha, \bigwedge_{k=i+1}^n \varphi_k(\alpha_k)),$$

for all $\psi_{\varphi_i(\alpha_i)}^i \in [\vartheta_i, \omega_i]$, $i = 1, 2, \dots, n, n \geq 2$.

Lemma 2.1. Every general convex functions $\psi: \kappa^n \rightarrow \mathbb{R}$ is general convex on n-coordinates, not the other way round.

Proof. Let $\psi: \kappa^n \rightarrow \mathbb{R}$ be a multidimensional general convex functions. Using the definition of $\psi_{\varphi_n(\alpha_n)}^i$, we get

$$\begin{aligned} & \psi_{\varphi_n(\alpha_n)}^i(\theta\varphi(\alpha) + (1 - \theta)\varphi(\beta)) \\ &= \psi(\bigwedge_{k=1}^{i-1} \varphi_k(\alpha_k), \theta\varphi(\alpha) + (1 - \theta)\varphi(\beta), \bigwedge_{k=i+1}^n \varphi_k(\alpha_k)) \\ &\leq \theta\psi(\bigwedge_{k=1}^{i-1} \varphi_k(\alpha_k), \varphi(\alpha), \bigwedge_{k=i+1}^n \varphi_k(\alpha_k)) \\ &\quad + (1 - \theta)\psi(\bigwedge_{k=1}^{i-1} \varphi_k(\alpha_k), \varphi(\beta), \bigwedge_{k=i+1}^n \varphi_k(\alpha_k)) \\ &= \theta\psi_{\varphi_n(\alpha_n)}^i(\varphi(\alpha)) + (1 - \theta)\psi_{\varphi_n(\alpha_n)}^i(\varphi(\beta)). \end{aligned}$$

But then, suppose that $\psi: [0,1]^n \rightarrow \mathbb{R}$;

$$\psi(\varphi(\alpha)) := \varphi_1(\alpha_1)\varphi_2(\alpha_2) \dots \varphi_n(\alpha_n).$$

This function is clearly a multidimensional general convex functions. But for $\varphi(\alpha) = (1, 1, \dots, 0)$, $\varphi(\beta) = (0, 1, \dots, 1) \in [0,1]^n$, we have

$$\psi(\theta\varphi(\alpha) + (1 - \theta)\varphi(\beta)) = \psi(\theta, 1, 1, \dots, (1 - \theta)) = \theta(1 - \theta);$$

$$\theta\psi(\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\alpha})) + (1 - \theta)\psi(\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\beta})) = \theta.0 + (1 - \theta).0 = 0.$$

This gives $\psi(\theta\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\alpha}) + (1 - \theta)\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\beta})) > \theta\psi(\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\alpha})) + (1 - \theta)\psi(\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\beta}))$ for all $\theta \in [0,1]$, namely, ψ is not general convex on $[0,1]^n$.

Remark 2.1. If $\psi: \kappa^n \rightarrow \mathbb{R}$ is multidimensional general convex functions, then $\psi_{\varphi_n(\alpha_n)}^i: [\vartheta_i, \omega_i] \rightarrow \mathbb{R}$ is general convex functions such that

$$\begin{aligned} \psi_{\varphi_n(\alpha_n)}^i \left(\frac{\Phi_i^+}{2} \right) &\leq \frac{1}{\Phi_i^-} \int_{\varphi_i(\vartheta_i)}^{\varphi_i(\omega_i)} \psi_{\varphi_n(\alpha_n)}^i(\alpha_i) d\alpha_i \\ &\leq \frac{\psi_{\varphi_n(\alpha_n)}^i(\varphi_i(\vartheta_i)) + \psi_{\varphi_n(\alpha_n)}^i(\varphi_i(\omega_i))}{2}. \end{aligned} \tag{1}$$

Theorem 2.1. Let $\psi: \kappa^n \rightarrow \mathbb{R}$ be a multidimensional general convex functions. Then

$$\begin{aligned} &\sum_{i=1}^n \frac{1}{\Phi_i^-} \int_{\varphi_i(\vartheta_i)}^{\varphi_i(\omega_i)} (\psi_{\varphi_n(\vartheta_n)}^i(\alpha_i) + \psi_{\varphi_n(\omega_n)}^i(\alpha_i)) d\alpha_i \\ &\leq \frac{n}{2} [\psi(\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\vartheta})) + \psi(\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\omega}))] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n [\psi_{\varphi_n(\vartheta_n)}^i(\varphi_i(\vartheta_i)) + \psi_{\varphi_n(\omega_n)}^i(\varphi_i(\omega_i))]. \end{aligned} \tag{2}$$

Proof. Using the left hand of (1) by $\psi_{\varphi_n(\vartheta_n)}^i(\varphi_i(\vartheta_i)) = \psi(\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\vartheta}))$ and $\psi_{\varphi_n(\omega_n)}^i(\varphi_i(\omega_i)) = \psi(\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\omega}))$ for each $i = 1, \dots, n$, then

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\Phi_i^-} \int_{\varphi_i(\vartheta_i)}^{\varphi_i(\omega_i)} \psi_{\varphi_n(\vartheta_n)}^i(\alpha_i) d\alpha_i \\ &\leq \frac{\psi_{\varphi_n(\vartheta_n)}^i(\varphi_i(\vartheta_i)) + \psi_{\varphi_n(\vartheta_n)}^i(\varphi_i(\omega_i))}{2} \leq \frac{\psi(\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\vartheta})) + \psi_{\varphi_n(\vartheta_n)}^i(\varphi_i(\omega_i))}{2}; \\ &\frac{1}{\Phi_i^-} \int_{\varphi_i(\vartheta_i)}^{\varphi_i(\omega_i)} \psi_{\varphi_n(\omega_n)}^i(\alpha_i) d\alpha_i \\ &\leq \frac{\psi_{\varphi_n(\omega_n)}^i(\varphi_i(\vartheta_i)) + \psi_{\varphi_n(\omega_n)}^i(\varphi_i(\omega_i))}{2} \leq \frac{\psi_{\varphi_n(\omega_n)}^i(\varphi_i(\vartheta_i)) + \psi(\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\omega}))}{2}. \end{aligned}$$

Aggregating of the above inequalities by integrating on $[\varphi_i(\vartheta_i), \varphi_i(\omega_i)]$

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\Phi_i^-} \int_{\varphi_i(\vartheta_i)}^{\varphi_i(\omega_i)} [\psi_{\varphi_n(\vartheta_n)}^i(\alpha_i) + \psi_{\varphi_n(\omega_n)}^i(\alpha_i)] d\alpha_i \\ &\leq \frac{\psi(\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\vartheta})) + \psi_{\varphi_n(\vartheta_n)}^i(\varphi_i(\omega_i)) + \psi(\boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\omega})) + \psi_{\varphi_n(\omega_n)}^i(\varphi_i(\vartheta_i))}{2}. \end{aligned}$$

Taking summation from 1 to n , this completes the proof.

Theorem 2.2. Let $\psi: \kappa^n \rightarrow \mathbb{R}$ be a multidimensional general convex functions. Then

$$\sum_{i=1}^{n-1} \psi \left(\wedge_{k=1}^{i-1} \varphi_k(\alpha_k), \frac{\Phi_i^+}{2}, \frac{\Phi_{i+1}^+}{2}, \wedge_{k=i+2}^n \varphi_k(\alpha_k), \right) \tag{3}$$

$$\begin{aligned} &\leq \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{\Phi_i^-} \int_{\varphi_i(\vartheta_i)}^{\varphi_i(\omega_i)} \psi_{\varphi_{i+1}(\alpha_n)}^{i+1} \left(\frac{\Phi_{i+1}^+}{2} \right) d\alpha_i \\ &\leq \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{\Phi_i^- \Phi_{i+1}^-} \int_{\varphi_i(\vartheta_i)}^{\varphi_i(\omega_i)} \int_{\varphi_{i+1}(\vartheta_{i+1})}^{\varphi_{i+1}(\omega_{i+1})} \psi_{\varphi_{i+1}(\alpha_n)}^{i+1}(\alpha_{i+1}) d\alpha_{i+1} d\alpha_i \\ &\leq \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{2\Phi_i^-} \int_{\varphi_i(\vartheta_i)}^{\varphi_i(\omega_i)} [\psi_{\varphi_{i+1}(\alpha_n)}^{i+1}(\varphi(\vartheta_{i+1})) + \psi_{\varphi_{i+1}(\alpha_n)}^{i+1}(\varphi(\omega_{i+1}))] d\alpha_i \\ &\leq \frac{1}{4} \sum_{i=1}^{n-1} \left[\begin{aligned} &\psi(\Lambda_{k=1}^{i-1} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_i(\vartheta_i), \varphi_{i+1}(\vartheta_{i+1}), \Lambda_{k=i+2}^n \varphi_k(\alpha_k)) \\ &+ \psi(\Lambda_{k=1}^{i-1} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_i(\omega_i), \varphi_{i+1}(\vartheta_{i+1}), \Lambda_{k=i+2}^n \varphi_k(\alpha_k)) \\ &+ \psi(\Lambda_{k=1}^{i-1} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_i(\vartheta_i), \varphi_{i+1}(\omega_{i+1}), \Lambda_{k=i+2}^n \varphi_k(\alpha_k)) \\ &+ \psi(\Lambda_{k=1}^{i-1} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_i(\omega_i), \varphi_{i+1}(\omega_{i+1}), \Lambda_{k=i+2}^n \varphi_k(\alpha_k)) \end{aligned} \right]. \end{aligned}$$

Proof. Using (1) by $\psi_{\varphi_{i+1}(\alpha_n)}^{i+1}$, then

$$\begin{aligned} \psi_{\varphi_{i+1}(\alpha_n)}^{i+1} \left(\frac{\Phi_{i+1}^+}{2} \right) &\leq \frac{1}{\Phi_{i+1}^-} \int_{\varphi_{i+1}(\vartheta_{i+1})}^{\varphi_{i+1}(\omega_{i+1})} \psi_{\varphi_{i+1}(\alpha_n)}^{i+1}(\alpha_{i+1}) d\alpha_{i+1} \\ &\leq \frac{\psi_{\varphi_{i+1}(\alpha_n)}^{i+1}(\varphi_{i+1}(\vartheta_{i+1})) + \psi_{\varphi_{i+1}(\alpha_n)}^{i+1}(\varphi_{i+1}(\omega_{i+1}))}{2}. \end{aligned}$$

Integrating all of sides of the above inequalities on $[\varphi_i(\vartheta_i), \varphi_i(\omega_i)]$

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\Phi_i^-} \int_{\varphi_i(\vartheta_i)}^{\varphi_i(\omega_i)} \psi_{\varphi_{i+1}(\alpha_n)}^{i+1} \left(\frac{\Phi_{i+1}^+}{2} \right) d\alpha_i \\ &\leq \frac{1}{\Phi_i^- \Phi_{i+1}^-} \int_{\varphi_i(\vartheta_i)}^{\varphi_i(\omega_i)} \int_{\varphi_{i+1}(\vartheta_{i+1})}^{\varphi_{i+1}(\omega_{i+1})} \psi_{\varphi_{i+1}(\alpha_n)}^{i+1}(\alpha_{i+1}) d\alpha_{i+1} d\alpha_i \tag{4} \\ &\leq \frac{1}{2\Phi_i^-} \int_{\varphi_i(\vartheta_i)}^{\varphi_i(\omega_i)} (\psi_{\varphi_{i+1}(\alpha_n)}^{i+1}(\varphi_{i+1}(\vartheta_{i+1})) + \psi_{\varphi_{i+1}(\alpha_n)}^{i+1}(\varphi_{i+1}(\omega_{i+1}))) d\alpha_i. \end{aligned}$$

Applying Hermite-Hadamard type integral inequality to the left hand of (4) for each $i \in \{1, \dots, n - 1\}$

$$\psi \left(\Lambda_{k=1}^{i-1} \varphi_k(\alpha_k), \frac{\Phi_i^+}{2}, \frac{\Phi_{i+1}^+}{2}, \Lambda_{k=i+2}^n \varphi_k(\alpha_k) \right) \leq \frac{1}{\Phi_i^-} \int_{\varphi_i(\vartheta_i)}^{\varphi_i(\omega_i)} \psi_{\varphi_{i+1}(\alpha_n)}^{i+1} \left(\frac{\Phi_{i+1}^+}{2} \right) d\alpha_i \tag{5}$$

and also applying Hermite-Hadamard type integral inequality to the right hand of (4)

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} \left[\frac{1}{\Phi_i^-} \int_{\varphi_i(\vartheta_i)}^{\varphi_i(\omega_i)} \psi_{\varphi_{i+1}(\alpha_n)}^{i+1}(\varphi_{i+1}(\vartheta_{i+1})) d\alpha_i + \frac{1}{\Phi_i^-} \int_{\varphi_i(\vartheta_i)}^{\varphi_i(\omega_i)} \psi_{\varphi_{i+1}(\alpha_n)}^{i+1}(\varphi_{i+1}(\omega_{i+1})) d\alpha_i \right] \\ &\leq \frac{1}{4} \left[\begin{aligned} &\psi(\Lambda_{k=1}^{i-1} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_i(\vartheta_i), \varphi_{i+1}(\vartheta_{i+1}), \Lambda_{k=i+2}^n \varphi_k(\alpha_k)) \\ &+ \psi(\Lambda_{k=1}^{i-1} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_i(\omega_i), \varphi_{i+1}(\vartheta_{i+1}), \Lambda_{k=i+2}^n \varphi_k(\alpha_k)) \\ &+ \psi(\Lambda_{k=1}^{i-1} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_i(\vartheta_i), \varphi_{i+1}(\omega_{i+1}), \Lambda_{k=i+2}^n \varphi_k(\alpha_k)) \\ &+ \psi(\Lambda_{k=1}^{i-1} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_i(\omega_i), \varphi_{i+1}(\omega_{i+1}), \Lambda_{k=i+2}^n \varphi_k(\alpha_k)) \end{aligned} \right] \tag{6} \end{aligned}$$

for each $i \in \{1, \dots, n - 1\}$. After using the inequalities (5) and (6) in (4) and then taking summation from 1 to $n - 1$, we have (3).

Remark 2.2. Using Theorem 2.2 for $n = 1$, then the classical Hermite-Hadamard type integral inequality for two-dimensional general convex functions.

Theorem 2.3. Let $\psi: \mathbb{K}^n \rightarrow \mathbb{R}$ be a multidimensional general convex functions. Then

$$\begin{aligned} & \psi\left(\frac{\Phi_1^+}{2}, \dots, \frac{\Phi_{n-1}^+}{2}, \frac{\Phi_n^+}{2}\right) \\ & \leq \frac{1}{\prod_{i=1}^n \Phi_i^-} \int_{\varphi_1(\vartheta_1)}^{\varphi_1(\omega_1)} \dots \int_{\varphi_n(\vartheta_n)}^{\varphi_n(\omega_n)} \psi(\alpha_1, \dots, \alpha_n) d\alpha_n \dots d\alpha_1 \\ & \leq \frac{1}{2^n} \sum_{\xi \in \tau_i(n)} \psi(\xi \boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\vartheta}) + (\mathbf{1} - \xi) \boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\omega})) \end{aligned} \tag{7}$$

where

$$\begin{aligned} \tau_i(n) & := \{\xi \in \mathbb{N}_0^n: \xi_i \leq 1, |\xi| = n + 1 - i, i = 1, \dots, n + 1\}; \\ |\xi| & := \xi_1 + \dots + \xi_n \in \mathbb{N}; \quad \xi \boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{\vartheta}) := (\xi_1 \varphi_1(\vartheta_1), \dots, \xi_n \varphi_n(\vartheta_n)) \in \mathbb{N}_0^n. \end{aligned}$$

Proof. Using (1), we get the following inequality for $\psi_{\varphi_n(\alpha_n)}^n$

$$\begin{aligned} \psi_{\varphi_n(\alpha_n)}^n\left(\frac{\Phi_n^+}{2}\right) & \leq \frac{1}{\Phi_n^-} \int_{\varphi_n(\vartheta_n)}^{\varphi_n(\omega_n)} \psi_{\varphi_n(\alpha_n)}^n(\alpha_n) d\alpha_n \\ & \leq \frac{\psi_{\varphi_n(\alpha_n)}^n(\varphi_n(\vartheta_n)) + \psi_{\varphi_n(\alpha_n)}^n(\varphi_n(\omega_n))}{2}. \end{aligned} \tag{8}$$

Also, using the same method in the proof of Theorem 2.2 by the inequality (8), then

$$\begin{aligned} & \psi\left(\Lambda_{k=1}^{n-2} \varphi_k(\alpha_k), \frac{\Phi_{n-1}^+}{2}, \frac{\Phi_n^+}{2}\right) \leq \frac{1}{\Phi_{n-1}^- \Phi_n^-} \int_{\varphi_{n-1}(\vartheta_{n-1})}^{\varphi_{n-1}(\omega_{n-1})} \int_{\varphi_n(\vartheta_n)}^{\varphi_n(\omega_n)} \psi_{\varphi_n(\alpha_n)}^n(\alpha_n) d\alpha_n d\alpha_{n-1} \\ & \leq \frac{1}{2^2} \left[\psi(\Lambda_{k=1}^{n-2} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_{n-1}(\vartheta_{n-1}), \varphi_n(\vartheta_n)) + \psi(\Lambda_{k=1}^{n-2} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_{n-1}(\omega_{n-1}), \varphi_n(\vartheta_n)) \right. \\ & \quad \left. + \psi(\Lambda_{k=1}^{n-2} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_{n-1}(\vartheta_{n-1}), \varphi_n(\omega_n)) + \psi(\Lambda_{k=1}^{n-2} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_{n-1}(\omega_{n-1}), \varphi_n(\omega_n)) \right]. \end{aligned} \tag{9}$$

Integrating (9) on $[\varphi_{n-2}(\vartheta_{n-2}), \varphi_{n-2}(\omega_{n-2})]$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\Phi_{n-2}^-} \int_{\varphi_{n-2}(\vartheta_{n-2})}^{\varphi_{n-2}(\omega_{n-2})} \psi\left(\Lambda_{k=1}^{n-2} \varphi_k(\alpha_k), \frac{\Phi_{n-1}^+}{2}, \frac{\Phi_n^+}{2}\right) d\alpha_{n-2} \\ & \leq \frac{1}{\prod_{i=n-2}^n \Phi_i^-} \int_{\varphi_{n-2}(\vartheta_{n-2})}^{\varphi_{n-2}(\omega_{n-2})} \int_{\varphi_{n-1}(\vartheta_{n-1})}^{\varphi_{n-1}(\omega_{n-1})} \int_{\varphi_n(\vartheta_n)}^{\varphi_n(\omega_n)} \psi_{\varphi_n(\alpha_n)}^n(\alpha_n) d\alpha_n d\alpha_{n-1} d\alpha_{n-2} \\ & \leq \frac{1}{\Phi_{n-2}^-} \int_{\varphi_{n-2}(\vartheta_{n-2})}^{\varphi_{n-2}(\omega_{n-2})} \frac{1}{2^2} \left[\begin{aligned} & \psi(\Lambda_{k=1}^{n-2} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_{n-1}(\vartheta_{n-1}), \varphi_n(\vartheta_n)) \\ & + \psi(\Lambda_{k=1}^{n-2} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_{n-1}(\omega_{n-1}), \varphi_n(\vartheta_n)) \\ & + \psi(\Lambda_{k=1}^{n-2} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_{n-1}(\vartheta_{n-1}), \varphi_n(\omega_n)) \\ & + \psi(\Lambda_{k=1}^{n-2} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_{n-1}(\omega_{n-1}), \varphi_n(\omega_n)) \end{aligned} \right] d\alpha_{n-2}. \end{aligned} \tag{10}$$

Again using the same method in the proof of Theorem 2.2 by the inequality (10), then

$$\begin{aligned} & \psi\left(\Lambda_{k=1}^{n-3} \varphi_k(\alpha_k), \frac{\Phi_{n-2}^+}{2}, \frac{\Phi_{n-1}^+}{2}, \frac{\Phi_n^+}{2}\right) \\ & \leq \frac{1}{\prod_{i=n-2}^n \Phi_i^-} \int_{\varphi_{n-2}(\vartheta_{n-2})}^{\varphi_{n-2}(\omega_{n-2})} \int_{\varphi_{n-1}(\vartheta_{n-1})}^{\varphi_{n-1}(\omega_{n-1})} \int_{\varphi_n(\vartheta_n)}^{\varphi_n(\omega_n)} \psi_{\varphi_n(\alpha_n)}^n(\alpha_n) d\alpha_n d\alpha_{n-1} d\alpha_{n-2} \end{aligned}$$

$$\leq \frac{1}{2^3} \left[\begin{aligned} &\psi(\Lambda_{k=1}^{n-3} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_{n-2}(\vartheta_{n-2}), \varphi_{n-1}(\vartheta_{n-1}), \varphi_n(\vartheta_n)) \\ &+ \psi(\Lambda_{k=1}^{n-3} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_{n-2}(\omega_{n-2}), \varphi_{n-1}(\vartheta_{n-1}), \varphi_n(\vartheta_n)) \\ &+ \psi(\Lambda_{k=1}^{n-3} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_{n-2}(\vartheta_{n-2}), \varphi_{n-1}(\omega_{n-1}), \varphi_n(\omega_n)) \\ &+ \psi(\Lambda_{k=1}^{n-3} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_{n-2}(\omega_{n-2}), \varphi_{n-1}(\omega_{n-1}), \varphi_n(\vartheta_n)) \\ &+ \psi(\Lambda_{k=1}^{n-3} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_{n-2}(\vartheta_{n-2}), \varphi_{n-1}(\vartheta_{n-1}), \varphi_n(\omega_n)) \\ &+ \psi(\Lambda_{k=1}^{n-3} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_{n-2}(\omega_{n-2}), \varphi_{n-1}(\vartheta_{n-1}), \varphi_n(\omega_n)) \\ &+ \psi(\Lambda_{k=1}^{n-3} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_{n-2}(\vartheta_{n-2}), \varphi_{n-1}(\omega_{n-1}), \varphi_n(\omega_n)) \\ &+ \psi(\Lambda_{k=1}^{n-3} \varphi_k(\alpha_k), \varphi_{n-2}(\omega_{n-2}), \varphi_{n-1}(\omega_{n-1}), \varphi_n(\omega_n)) \end{aligned} \right].$$

So, using inductive method and taking into account $\psi_{\varphi_n(\alpha_n)}^n(\alpha_n) := \psi(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$, we get (7).

Remark 2.2. Taking into account Theorem 2.3, under the suitable conditions, then one can obtain Hermite-Hadamard type integral inequality for the functions in Definition 2.1.

Example 2.1. Let $\psi: \kappa^3 \rightarrow \mathbb{R}$ be a multidimensional general convex functions. Then

$$\begin{aligned} &\psi\left(\frac{\varphi_1(\vartheta_1) + \varphi_1(\omega_1)}{2}, \frac{\varphi_2(\vartheta_2) + \varphi_2(\omega_2)}{2}, \frac{\varphi_3(\vartheta_3) + \varphi_3(\omega_3)}{2}\right) \\ &\leq \frac{1}{\prod_{i=1}^3 (\varphi_i(\omega_i) - \varphi_i(\vartheta_i))} \int_{\varphi_1(\vartheta_1)}^{\varphi_1(\omega_1)} \int_{\varphi_2(\vartheta_2)}^{\varphi_2(\omega_2)} \int_{\varphi_3(\vartheta_3)}^{\varphi_3(\omega_3)} \psi((\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)) d\alpha_3 d\alpha_2 d\alpha_1 \\ &\leq \frac{1}{2^3} \left[\begin{aligned} &\psi(\varphi_1(\vartheta_1), \varphi_2(\vartheta_2), \varphi_3(\vartheta_3)) + \psi(\varphi_1(\omega_1), \varphi_2(\vartheta_2), \varphi_3(\vartheta_3)) \\ &+ \psi(\varphi_1(\vartheta_1), \varphi_2(\omega_2), \varphi_3(\vartheta_3)) + \psi(\varphi_1(\omega_1), \varphi_2(\omega_2), \varphi_3(\vartheta_3)) \\ &+ \psi(\varphi_1(\vartheta_1), \varphi_2(\vartheta_2), \varphi_3(\omega_3)) + \psi(\varphi_1(\omega_1), \varphi_2(\vartheta_2), \varphi_3(\omega_3)) \\ &+ \psi(\varphi_1(\vartheta_1), \varphi_2(\omega_2), \varphi_3(\omega_3)) + \psi(\varphi_1(\omega_1), \varphi_2(\omega_2), \varphi_3(\omega_3)) \end{aligned} \right]. \end{aligned}$$

Surely, according to Theorem 2.3 for $n = 3$, we get

$$\begin{aligned} &\psi_{\varphi_3(\alpha_3)}^3(\varphi_3(\alpha_3)) := \psi(\varphi_1(\alpha_1), \varphi_2(\alpha_2), \varphi_3(\alpha_3)) := \psi((\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)); \\ &\tau_i(3) := \{\xi \in \mathbb{N}_0^3: \xi_i \leq 1, |\xi| = 4 - i, i = 1, 2, 3, 4\}. \end{aligned}$$

Then

$$\begin{aligned} &\tau_1(3) = \{(1,1,1)\}; \quad \tau_2(3) = \{(0,1,1), (1,0,1), (1,1,0)\}, \\ &\tau_3(3) = \{(0,0,1), (0,1,0), (1,0,0)\}; \quad \tau_4(3) = \{(0,0,0)\}. \end{aligned}$$

Consequently

$$\begin{aligned} &\psi(\varphi_1(\vartheta_1), \varphi_2(\vartheta_2), \varphi_3(\vartheta_3)) \\ &= \psi\left(\begin{aligned} &\psi(\varphi_1(\vartheta_1), \varphi_2(\vartheta_2), \varphi_3(\vartheta_3)) \\ &(1,1,1)(\varphi_1(\vartheta_1), \varphi_2(\vartheta_2), \varphi_3(\vartheta_3)) \\ &+ [(1,1,1) - (1,1,1)](\varphi_1(\omega_1), \varphi_2(\omega_2), \varphi_3(\omega_3)) \end{aligned} \right) \end{aligned}$$

for $\varphi(\vartheta) = (\varphi_1(\vartheta_1), \varphi_2(\vartheta_2), \varphi_3(\vartheta_3))$, $\varphi(\omega) = (\varphi_1(\omega_1), \varphi_2(\omega_2), \varphi_3(\omega_3))$. Thus

$$\sum_{\xi \in \tau_1(3)} \psi(\xi \varphi(\vartheta) + (1 - \xi) \varphi(\omega)) = \psi(\varphi_1(\vartheta_1), \varphi_2(\vartheta_2), \varphi_3(\vartheta_3)).$$

Similarly by $\tau_2(3)$, $\tau_3(3)$ and $\tau_4(3)$, respectively, we get

$$\sum_{\xi \in \tau_2(3)} \psi(\xi \varphi(\vartheta) + (1 - \xi)\varphi(\omega)) = \psi(\varphi_1(\vartheta_1), \varphi_2(\omega_2), \varphi_3(\omega_3)) + \psi(\varphi_1(\vartheta_1), \varphi_2(\omega_2), \varphi_3(\vartheta_3)) + \psi(\varphi_1(\vartheta_1), \varphi_2(\vartheta_2), \varphi_3(\omega_3));$$

$$\sum_{\xi \in \tau_3(3)} \psi(\xi \varphi(\vartheta) + (1 - \xi)\varphi(\omega)) = \psi(\varphi_1(\omega_1), \varphi_2(\omega_2), \varphi_3(\vartheta_3)) + \psi(\varphi_1(\omega_1), \varphi_2(\vartheta_2), \varphi_3(\omega_3)) + \psi(\varphi_1(\vartheta_1), \varphi_2(\omega_2), \varphi_3(\omega_3));$$

$$\sum_{\xi \in \tau_4(3)} \psi(\xi \varphi(\vartheta) + (1 - \xi)\varphi(\omega)) = \psi(\varphi_1(\omega_1), \varphi_2(\omega_2), \varphi_3(\omega_3)).$$

Finally, using all of the above equalities in (7), we obtain the desired result in this example.

3. Conclusions and Recommendations

The main contribution of this study to the literature is the introduction of general convexity for multidimensional functions. As a result, some Hermite-Hadamard type integral inequalities for these functions were obtained mathematically. We hope that with the methods used in this study, original results can be obtained for different functions.

Acknowledgements

The author would like to thank to Assoc. Prof. Erhan SET from Ordu University and Assoc. Prof. İmdat İŞCAN from Giresun University owing to enlightening ideas.

Kaynaklar

Cristescu, G., 2004. Hadamard type inequalities for φ -convex functions: Annals of the University of Oradea, Fascicle of Management and Technological Engineering, CD-Rom Edition, III(XIII).

De la Cal, J. and Carcamo, J., 2006. Multidimensional Hermite-Hadamard inequalities and the convex order. Journal of Mathematical Analysis and Applications, 324, 248-261.

Dragomir, S.S., 2015. Inequalities of Jensen Type for φ -Convex Functions. Fasciculi Mathematici, 5, 35-52.

Dragomir, S.S., 2001. On Hadamards inequality for convex functions on the coordinates in a rectangle from the plane. Taiwanese Journal of Mathematics, 4, 775-788.

Ellahi, H., Farid, G., and Rehman, A.U., 2015. Hadamard's Inequality for s-convex function on n-coordinates, Proceedings of 1st ICAM Attock, Pakistan.

Hadamard, J., 1893. Étude sur les propriétés des fonctions entières et en particulier d'une fonction considérée par Riemann. Journal de Mathématiques Pures et Appliquées, 58, 171-215.

Latif M.A. and Alomari, M., 2009. On Hadamard-type inequalities for h-convex functions on the co-ordinates. International Journal of Mathematical Analysis, 33, 1645-1656.

Martinez-Legaz, J.E. and Singer, I., 1998. On φ -convexity of convex functions. Linear Algebra and its Applications, 278, 163-181.

Okur, N., İşcan, İ., and Yüksek Dizdar, E., 2019. Hermite-Hadamard Type Inequalities for p-Convex Stochastic Processes. An International Journal of Optimization and Control: Theories and Applications, 9(2), 148-153.

Okur, N., 2019. Multidimensional General Convexity for Stochastic Processes and Associated with Hermite-Hadamard Type Integral Inequalities. Thermal Science, doi: 10.2298/TSCI190622361O.

Okur, N. and Yalçın, F.B., 2019. Two-Dimensional Operator Harmonically Convex Functions and Related Generalized Inequalities. Turkish Journal of Science, 5(1), 30-38.

Sarikaya, M.Z., Büyükeken, M., and Kiriş, M.E., 2015. On Some Generalized Integral Inequalities for φ -Convex Functions. Studia Universitatis Babeş-Bolyai Mathematica, 60(3), 367-377.

Set, E., Sarıkaya, M. Z., and Akdemir, A. O., 2014. Hadamard type inequalities for φ -convex functions on the co-ordinates. Tbilisi Mathematical Journal, 7(2), 51-60.

Shaikh A.A., Iqbal, A., and Mondal, C.K., 2018. Some Results on φ -Convex Functions and Geodesic Φ -Convex Functions. Differential Geometry-Dynamical Systems, 20, 159-169.

Syau, Y.R. and Lee, E.S., 2005. Some Properties of E-Convex Functions. *Applied Mathematics Letters*, 18, 1074–1080.

Viloria, J.M. and Cortez, M.V., 2018. Hermite-Hadamard type inequalities for harmonically convex functions on n-coordinates. *Applied Mathematics and Information Sciences Letter* 6(2), 1-6.

Yalçın, F.B., 2019. On Some Generalized Inequalities for Two-Dimensional φ -Convex Functions, *Journal of Contemporary Applied Mathematics*, 9(1), 88-102.

Youness, E.A., 1999. E-Convex Sets, E-Convex Functions and E-Convex Programming. *Journal of Optimization Theory and Applications*, 102, 439–450.

Smarandache Curves of Spacelike Anti-Salkowski Curve with a Spacelike Principal Normal According to Frenet Frame

Spacelike Asli Normalli Spacelike Anti-Salkowski Eğrisinin Frenet Çatısına Göre Smarandache Eğrileri

Süleyman ŞENYURT^{*1,a}, Kemal EREN^{2,b}

¹Ordu Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Ordu

²Fatsa Fen Lisesi, Ordu

• Geliş tarihi / Received: 17.10.2019 • Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 28.11.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 06.12.2019

Abstract

In this study, the TN , TB , NB and TNB – Smarandache curves constructed by the Frenet vectors of spacelike anti-Salkowski curve with a spacelike principal normal were defined. Later, the Frenet vectors, the curvature and the torsion of this curves were calculated. Finally, the graphics of the curves were drawn with the maple program.

Keywords: Minkowski Space, Spacelike Anti-Salkowski Curve, Spacelike Smarandache Curve

Öz

Bu çalışmada, spacelike asli normalli spacelike anti-Salkowski eğrisinin Frenet vektörleri tarafından elde edilen TN , TB , NB ve TNB – Smarandache eğrileri tanımlandı. Daha sonra, bu eğrilerinin Frenet vektörleri, eğrilik ve torsiyonu hesaplandı. Son olarak, maple programı ile eğrilerin grafikleri çizildi.

Anahtar kelimeler: Minkowski Uzayı, Spacelike Anti-Salkowski Eğri, Spacelike Smarandache Eğri

*^a Süleyman ŞENYURT; sseyurt@odu.edu.tr, Tel: (0452) 226 52 00, orcid.org/0000-0003-1097-5541

^b orcid.org/0000-0001-5273-7897

1. Introduction

In the years 1844-1923, anti-Salkowski curves are defined as family of curves with constant torsion but non-constant curvature with an explicit parametrization by E.Salkowski (Salkowski, 1909). In literature, these curves are known as anti-Salkowski curves. The equation of anti-Salkowski curve is given by J. Monterde and he showed that the principal normal vector of this curve makes a constant angle with a constant direction (Monterde, 2009). Similar to the anti-Salkowski curve, some authors have studied the Salkowski curve, Turgut, and Yılmaz, described the Smarandache curves in Minkowski space (Turgut and Yılmaz, 2008a, b). Later, according to the Darboux frame, Bishop frame and Sabban frame, some features of the Smarandache curves are investigated by (Ali, 2010; Şenyurt and Sivas, 2013; Bektaş and Yüce, 2013; Çetin et al., 2014; Taşköprü and Tosun, 2014; Çalışkan and Şenyurt, 2015). Timelike anti-Salkowski curve, spacelike anti-Salkowski curve with a spacelike principal normal and spacelike anti-Salkowski curve with a timelike principal normal have given the definition (Ali, 2009, 2010, 2011). Şenyurt and Eren also studied the Smarandache curves obtained from the Frenet vectors of the timelike anti-Salkowski curve (2019a, b).

In this study, TN , TB , NB and TNB – Smarandache curves, are drawn by unit vector which is obtained from the linear combination of T the unit tangent vector, N unit principal normal vector and B unit binormal vectors of spacelike anti-Salkowski curve with a spacelike principal normal, are defined. The Frenet apparatus of each curve are calculated and the graph of Sanarandache curves is given.

2. Preliminaries

The Minkowski 3-space R_1^3 be Lorentzian inner product given by

$$\langle \cdot, \cdot \rangle = -dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2$$

where, $X = (x_1, x_2, x_3) \in R^3$. The vector product of any vectors $X = (x_1, x_2, x_3)$ and $Y = (y_1, y_2, y_3)$ in R_1^3 is defined by

$$X \times Y = - \begin{vmatrix} -i & j & k \\ x_1 & x_2 & x_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 \end{vmatrix}$$

For an arbitrary vector $X \in R_1^3$, if $\langle X, X \rangle > 0$ or $X = 0$ then X is timelike vector, if $\langle X, X \rangle < 0$, then X is spacelike vector, if $\langle X, X \rangle = 0$, $X \neq 0$, then X is lightlike (or null) vector. The norm of an arbitrary vector $X \in R_1^3$ is $\|X\| = \sqrt{|\langle X, X \rangle|}$.

If $\gamma'(t)$ tangent vector of $\gamma: I \rightarrow R_1^3$ curve is timelike vector then $\gamma(t)$ is timelike curve, If $\gamma'(t)$ tangent vector of $\gamma: I \rightarrow R_1^3$ curve is timelike vector and spacelike vector then $\gamma(t)$ is timelike curve and spacelike curve, respectively (O'Neill, 1983). The Frenet vectors, the curvatures and the Frenet formula of $\gamma(t)$ spacelike curve with a spacelike principal normal are

$$\begin{aligned} T(t) &= \frac{\gamma'(t)}{\|\gamma'(t)\|}, \\ B(t) &= \frac{\gamma'(t) \wedge \gamma''(t)}{\|\gamma'(t) \wedge \gamma''(t)\|}, \\ N(t) &= B(t) \wedge T(t), \\ \kappa(t) &= \frac{\|\gamma'(t) \wedge \gamma''(t)\|}{\|\gamma'(t)\|^3}, \\ \tau(t) &= \frac{\langle \gamma'(t) \wedge \gamma''(t), \gamma'''(t) \rangle}{\|\gamma'(t) \wedge \gamma''(t)\|^2}, \end{aligned} \tag{1}$$

$$T' = \kappa N, \quad N' = -\kappa T + \tau B, \quad B' = \tau N, \tag{2}$$

respectively. Where T and N are spacelike vectors and B is timelike vector (Ali, 2009).

Definition 1. For an arbitrary $m > 1$ and $m \in R$, Let us define the space curve

$$\gamma_m(t) = \frac{n}{4m} \begin{pmatrix} \frac{1-n}{1+2n} \sinh((1+2n)t) \\ -\frac{1+n}{1-2n} \sinh((1-2n)t) + 2n \sinh(t), \\ \frac{1-n}{1+2n} \cosh((1+2n)t) \\ -\frac{1+n}{1-2n} \cosh((1-2n)t) + 2n \cosh(t), \\ \frac{1}{m} (2nt - \sinh(2nt)) \end{pmatrix} \tag{3}$$

where $n = \frac{m}{\sqrt{m^2 - 1}}$ (Figure 1). This curve is called anti-Salkowski with a spacelike principal normal. The arc-length of spacelike anti-Salkowski curve with a spacelike principal normal

is $s = \frac{\sinh(nt)}{m}$. The curvature, the torsion and Frenet frame of spacelike anti-Salkowski with a spacelike principal normal is given as following

$$T(t) = \begin{pmatrix} -n \cosh(t) \sinh(nt) + \sinh(t) \cosh(nt), \\ -n \sinh(t) \sinh(nt) + \cosh(t) \cosh(nt), \\ -\frac{n}{m} \sinh(nt) \end{pmatrix},$$

$$N(t) = -\sqrt{1-n^2} \left(\cosh(t), \sinh(t), \frac{n}{\sqrt{n^2-1}} \right), \quad (4)$$

$$B(t) = \begin{pmatrix} \frac{n}{m\sqrt{1-n^2}} (\sinh(t) \sinh(nt) - n \cosh(t) \cosh(nt)), \\ \frac{n}{m\sqrt{1-n^2}} (\cosh(t) \sinh(nt) - n \sinh(t) \cosh(nt)), \\ \sqrt{1-n^2} \cosh(nt) \end{pmatrix},$$

$\kappa(t) = \coth(nt)$, $\tau(t) = 1$

respectively (Ali, 2009). From here, the equation (2) becomes

$T' = \kappa N$, $N' = -\kappa T + B$, $B' = N$. (5)

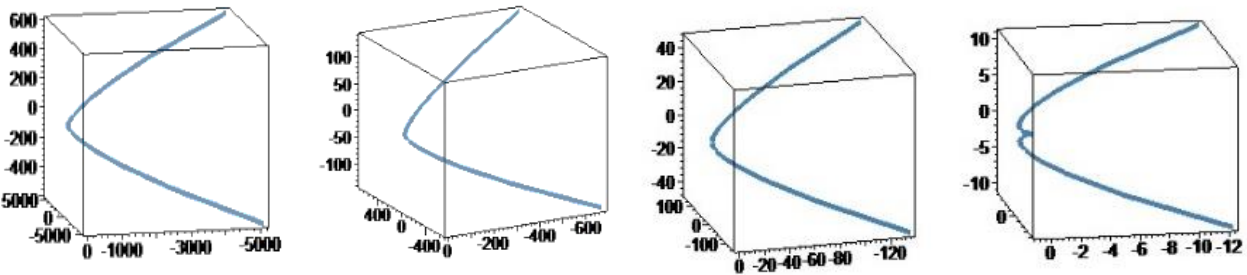


Figure 1. $m = \{3,5,8,16\}$ and $t \in [-5,5]$ for spacelike anti-Salkowski curve

3. Smarandache curves of spacelike anti-Salkowski curve with a spacelike principal normal according to Frenet frame

In this section, we describe Smarandache curves of spacelike anti-Salkowski curve with a spacelike principal normal according to Frenet frame and we calculate Frenet apparatus of Smarandache curves.

Definition 2. Let $\gamma_m(t)$ be a spacelike anti-Salkowski curve with a spacelike principal normal. Then, $\gamma_{TN}(t)$ Smarandache curves of $\gamma_m(t)$ can be defined by the frame vectors of $\gamma_m(t)$ such as:

$\gamma_{TN}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(T(t) + N(t))$ (6)

where, T and N are spacelike vector (Figure 2). Substituting T and N vectors into the equation (6), we get $\gamma_{TN}(t)$ curve as follow:

$$\gamma_{TN}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -n \cosh(t) \sinh(nt) + \sinh(t) \cosh(nt) \\ -\sqrt{1-n^2} \cosh(t) \\ -n \sinh(t) \sinh(nt) + \cosh(t) \cosh(nt) \\ -\sqrt{1-n^2} \sinh(t) \\ -\frac{n}{m} \sinh(nt) - \frac{n\sqrt{1-n^2}}{\sqrt{n^2-1}} \end{pmatrix} \quad (7)$$

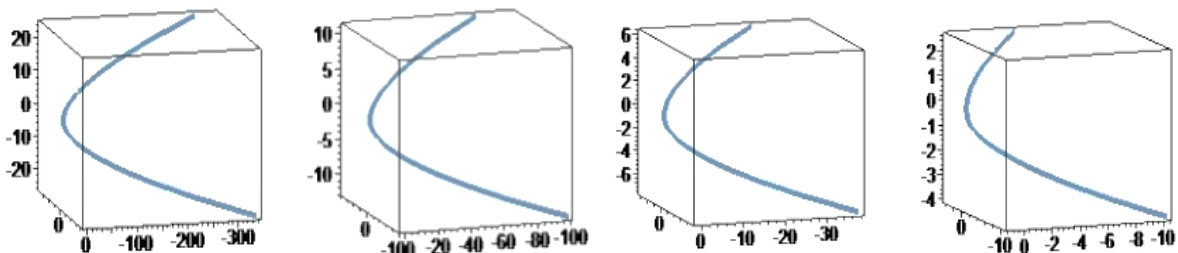


Figure 2. $m = \{3,5,8,16\}$ and $t \in [-5,5]$ for TN -Smarandache curve

Theorem 1. T_{TN}, N_{TN} and B_{TN} Frenet vectors of $\gamma_{TN}(t)$ Smarandache curve are

$$T_{TN} = -\frac{\kappa}{\sqrt{|2\kappa^2 - 1|}}T + \frac{\kappa}{\sqrt{|2\kappa^2 - 1|}}N + \frac{1}{\sqrt{|2\kappa^2 - 1|}}B,$$

$$N_{TN} = \frac{2\kappa^4 - \kappa'}{\sqrt{|2\kappa^2 - 1| \left| (-2\kappa^2 + \kappa')^2 + \kappa'^2 - 4\kappa^6 \right|}}T + \frac{2\kappa^4 - 2\kappa^2 + \kappa'}{\sqrt{|2\kappa^2 - 1| \left| (-2\kappa^2 + \kappa')^2 + \kappa'^2 - 4\kappa^6 \right|}}N,$$

$$+ \frac{-2\kappa^3 + 2\kappa\kappa'}{\sqrt{|2\kappa^2 - 1| \left| (-2\kappa^2 + \kappa')^2 + \kappa'^2 - 4\kappa^6 \right|}}B$$

$$B_{TN} = \frac{-2\kappa^2 + \kappa'}{\sqrt{\left| (-2\kappa^2 + \kappa')^2 + \kappa'^2 - 4\kappa^6 \right|}}T + \frac{\kappa'}{\sqrt{\left| (-2\kappa^2 + \kappa')^2 + \kappa'^2 - 4\kappa^6 \right|}}N$$

$$+ \frac{2\kappa^3}{\sqrt{\left| (-2\kappa^2 + \kappa')^2 + \kappa'^2 - 4\kappa^6 \right|}}B,$$

$(2\kappa^2 - 1) \neq 0, (-2\kappa^2 + \kappa')^2 + \kappa'^2 - 4\kappa^6 \neq 0,$ respectively.

Proof: Considering the equation (5) in derivate of the equation (7), we get

$$\gamma'_{TN}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\kappa T + \kappa N + B). \tag{8}$$

The norm of this equation is found

$$\|\gamma'_{TN}(t)\| = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{|2\kappa^2 - 1|}. \tag{9}$$

From the equations (8) and (9), the tangent vector of $\gamma_{TN}(t)$ curve is found

$$T_{TN} = -\frac{\kappa}{\sqrt{|2\kappa^2 - 1|}}T + \frac{\kappa}{\sqrt{|2\kappa^2 - 1|}}N + \frac{1}{\sqrt{|2\kappa^2 - 1|}}B, \tag{10}$$

$(2\kappa^2 - 1) \neq 0.$

If we take derivate of the equation (8), it gets

$$\gamma''_{TN}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left((- \kappa' - \kappa^2)T + (\kappa' - \kappa^2)N + \kappa B\right). \tag{11}$$

From the equations (8) and (11) we found

$$\gamma'_{TN}(t) \wedge \gamma''_{TN}(t) = \frac{1}{2}\left((-2\kappa^2 + \kappa')T + \kappa'N + 2\kappa^3B\right). \tag{12}$$

The norm of this equation is

$$\|\gamma'_{TN}(t) \wedge \gamma''_{TN}(t)\| = \frac{1}{2}\sqrt{\left| (-2\kappa^2 + \kappa')^2 + \kappa'^2 - 4\kappa^6 \right|} \tag{13}$$

From the equations (12) and (13), the binormal vector of $\gamma_{TN}(t)$ Smarandache curve is found

$$B_{TN} = \frac{-2\kappa^2 + \kappa'}{\sqrt{\left| (-2\kappa^2 + \kappa')^2 + \kappa'^2 - 4\kappa^6 \right|}}T + \frac{\kappa'}{\sqrt{\left| (-2\kappa^2 + \kappa')^2 + \kappa'^2 - 4\kappa^6 \right|}}N + \frac{2\kappa^3}{\sqrt{\left| (-2\kappa^2 + \kappa')^2 + \kappa'^2 - 4\kappa^6 \right|}}B, \tag{14}$$

$(-2\kappa^2 + \kappa')^2 + \kappa'^2 - 4\kappa^6 \neq 0.$

and from the equations (10) and (14), the principal normal vector of $\gamma_{TN}(t)$ Smarandache curve is obtained by

$$N_{TN} = \frac{2\kappa^4 - \kappa'}{\sqrt{\left| (2\kappa^2 - 1) \left| (-2\kappa^2 + \kappa')^2 + \kappa'^2 - 4\kappa^6 \right| \right|}}T + \frac{2\kappa^4 - 2\kappa^2 + \kappa'}{\sqrt{\left| (2\kappa^2 - 1) \left| (-2\kappa^2 + \kappa')^2 + \kappa'^2 - 4\kappa^6 \right| \right|}}N + \frac{-2\kappa^3 + 2\kappa\kappa'}{\sqrt{\left| (2\kappa^2 - 1) \left| (-2\kappa^2 + \kappa')^2 + \kappa'^2 - 4\kappa^6 \right| \right|}}B, \tag{15}$$

$(2\kappa^2 - 1) \neq 0, \left| (-2\kappa^2 + \kappa')^2 + \kappa'^2 - 4\kappa^6 \right| \neq 0.$

Theorem 2. The curvature and torsion of $\gamma_{TN}(t)$ Smarandache curve are

$$\kappa_{TN} = \frac{\sqrt{2\left| (-2\kappa^2 + \kappa')^2 + \kappa'^2 - 4\kappa^6 \right|}}{(2\kappa^2 - 1)\sqrt{|2\kappa^2 - 1|}},$$

$$\tau_{TN} = \frac{\sqrt{2}\left(2\kappa^3\kappa' + 2\kappa^2\kappa'' - 6\kappa\kappa'^2 - \kappa\kappa'\right)}{\left| (-2\kappa^2 + \kappa')^2 + \kappa'^2 - 4\kappa^6 \right|}, \tag{16}$$

$(2\kappa^2 - 1) \neq 0, (-2\kappa^2 + \kappa')^2 + \kappa'^2 - 4\kappa^6 \neq 0,$ respectively.

Proof: From the equations (1) (9) and (13), we get κ_{TN} the curvature of the $\gamma_{TN}(t)$ curve.

The derivate of the equation (11) is

$$\gamma'''_{TN}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} (\kappa^3 - 3\kappa\kappa' - \kappa'')T \\ + (-\kappa^3 - \kappa - 3\kappa\kappa' + \kappa'')N \\ + (-\kappa^2 + 2\kappa')B \end{pmatrix} \quad (17)$$

Considering (8), (11), (13) and (17) in the equation (1) we obtain τ_{TN} the torsion of the $\gamma_{TN}(t)$ curve.

Definition 3. Let $\gamma_m(t)$ be a spacelike anti-Salkowski curve with a spacelike principal normal. Then. $\gamma_{TB}(t)$ Smarandache curves of $\gamma_m(t)$ can be defined by the frame vectors of $\gamma_m(t)$ such as:

$$\gamma_{TB}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(T(t) + B(t)) \quad (18)$$

where, T is spacelike vector B is timelike vector (Figure 3). Substituting T and B vectors into (18) the equation, we get $\gamma_{TB}(t)$ curve as following:

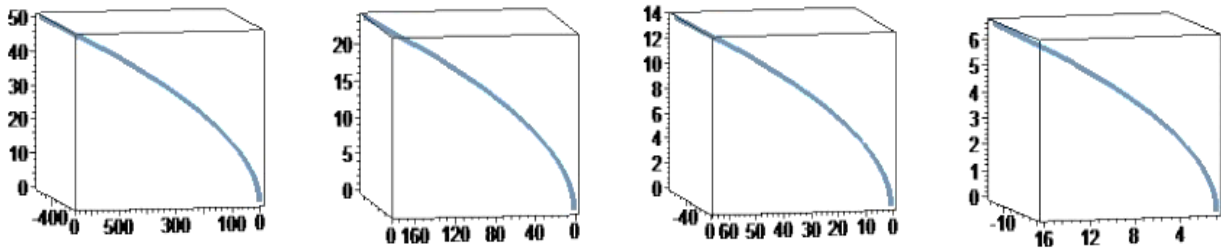


Figure 3. $m = \{3, 5, 8, 16\}$ and $t \in [-5, 5]$ for TB – Smarandache curve

Proof: Considering (5) in the derivate of the equation (18), we get

$$\gamma'_{TB}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\kappa + 1)N \quad (20)$$

The norm of this equation is found

$$\|\gamma'_{TB}(t)\| = \frac{1}{\sqrt{2}}|\kappa + 1| \quad (21)$$

From the equations (20) and (21), the tangent vector of $\gamma_{TB}(t)$ Smarandache curve is found by

$$T_{TN} = N \quad (22)$$

If we take derivate of the equation (20), we get

$$\gamma''_{TB}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -n \cosh(t) \sinh(nt) + \sinh(t) \cosh(nt) \\ + \frac{n}{m\sqrt{1-n^2}} \begin{pmatrix} \sinh(t) \sinh(nt) \\ -n \cosh(t) \cosh(nt) \end{pmatrix} \\ -n \sinh(t) \sinh(nt) + \cosh(t) \cosh(nt) \\ + \frac{n}{m\sqrt{1-n^2}} \begin{pmatrix} \cosh(t) \sinh(nt) \\ -n \sinh(t) \cosh(nt) \end{pmatrix} \\ -\frac{n}{m} \sinh(nt) + \sqrt{1-n^2} \cosh(nt) \end{pmatrix} \quad (19)$$

Theorem 3. $\{T_{TB}, N_{TB}, B_{TB}\}$ Frenet frame of $\gamma_{TB}(t)$ Smarandache curve is given by $T_{TB} = N$,

$$N_{TB} = -\frac{\kappa}{\sqrt{|1-\kappa^2|}}T + \frac{1}{\sqrt{|1-\kappa^2|}}B,$$

$$B_{TB} = -\frac{1}{\sqrt{|1-\kappa^2|}}T + \frac{\kappa}{\sqrt{|1-\kappa^2|}}B, 1-\kappa^2 \neq 0.$$

$$\gamma''_{TN}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}((-\kappa^2 - \kappa)T + \kappa'N + (\kappa + 1)B) \quad (23)$$

From the equations (20) and (23) we have

$$\gamma'_{TN}(t) \wedge \gamma''_{TN}(t) = \frac{1}{2}(-(\kappa + 1)^2 T + \kappa(\kappa + 1)^2 B) \quad (24)$$

The norm of this equation is

$$\|\gamma'_{TN}(t) \wedge \gamma''_{TN}(t)\| = \frac{1}{2}(\kappa + 1)^2 \sqrt{|1-\kappa^2|} \quad (25)$$

From the equations (24) and (25), the binormal vector of $\gamma_{TB}(t)$ Smarandache curve is found by

$$B_{TB} = -\frac{1}{\sqrt{|1-\kappa^2|}}T + \frac{\kappa}{\sqrt{|1-\kappa^2|}}B, 1-\kappa^2 \neq 0 \quad (26)$$

and from the equations (22) and (26) the principal normal vector of $\gamma_{TB}(t)$ Smarandache curve is obtained by

$$N_{TB} = -\frac{\kappa}{\sqrt{|1-\kappa^2|}}T + \frac{1}{\sqrt{|1-\kappa^2|}}B, 1-\kappa^2 \neq 0 \tag{27}$$

Theorem 4. The curvature and the torsion of $\gamma_{TB}(t)$ Smarandache curve are

$$\kappa_{TB} = \frac{\sqrt{2}\sqrt{|1-\kappa^2|}}{|\kappa+1|} \text{ and } \tau_{TB} = \frac{\sqrt{2}(2\kappa+1)\kappa'}{(\kappa+1)^3|1-\kappa|}, \kappa \neq \pm 1 \tag{28}$$

receptively.

Proof: Considering the equations (21) and (25) in the equation (1) we find κ_{TN} the curvature of $\gamma_{TB}(t)$ Smarandache curve as

$$\kappa_{TB} = \frac{\sqrt{2}\sqrt{|1-\kappa^2|}}{|\kappa+1|}, \kappa \neq -1$$

If we take derivate of the equation (23), we get

$$\gamma_{TB}'''(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} (-3\kappa\kappa' - \kappa')T \\ +(-\kappa^3 - \kappa^2 + \kappa + 1 + \kappa'')N \\ +2\kappa'B \end{pmatrix} \tag{29}$$

From the equations (20), (23), (25) and (29) it obtains $\gamma_{TB}(t)$ the torsion as

$$\tau_{TB} = \frac{\sqrt{2}(2\kappa+1)\kappa'}{(\kappa+1)^3(1-\kappa)}, \kappa \neq \pm 1$$

Definition 4. Let $\gamma_m(t)$ be a spacelike anti-Salkowski curve with a spacelike principal normal. Then, $\gamma_{NB}(t)$ Smarandache curves of $\gamma_m(t)$ can be defined by the frame vectors of $\gamma_m(t)$ such as:

$$\gamma_{NB}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(N(t) + B(t)) \tag{30}$$

where, N is spacelike vector and B is timelike vector (Figure 4). Substituting N and B vectors

into (30) the equation, we get $\gamma_{NB}(t)$ curve as following:

$$\gamma_{NB}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -\sqrt{1-n^2} \cosh(t) \\ + \frac{n}{m\sqrt{1-n^2}} \begin{pmatrix} \sinh(t) \sinh(nt) \\ -n \cosh(t) \cosh(nt) \end{pmatrix}, \\ -\sqrt{1-n^2} \sinh(t) \\ + \frac{n}{m\sqrt{1-n^2}} \begin{pmatrix} \cosh(t) \sinh(nt) \\ -n \sinh(t) \cosh(nt) \end{pmatrix}, \\ -\frac{n\sqrt{1-n^2}}{\sqrt{n^2-1}} + \sqrt{1-n^2} \cosh(nt). \end{pmatrix} \tag{31}$$

Theorem 5. $\{T_{NB}, N_{NB}, B_{NB}\}$ Frenet frame of $\gamma_{NB}(t)$ Smarandache curve is given by

$$T_{NB} = -\frac{\kappa}{|\kappa|}T + \frac{1}{|\kappa|}N + \frac{1}{|\kappa|}B,$$

$$N_{NB} = \frac{\kappa^3 - \kappa - \kappa'}{|\kappa|\sqrt{|\kappa^4 + \kappa'^2 - (\kappa^3 - \kappa)^2|}}T + \frac{\kappa^3 - 2\kappa^2}{|\kappa|\sqrt{|\kappa^4 + \kappa'^2 - (\kappa^3 - \kappa)^2|}}N - \frac{\kappa^2 + \kappa\kappa'}{|\kappa|\sqrt{|\kappa^4 + \kappa'^2 - (\kappa^3 - \kappa)^2|}}B,$$

$$B_{NB} = -\frac{\kappa^2}{\sqrt{|\kappa^4 + \kappa'^2 - (\kappa^3 - \kappa)^2|}}T + \frac{\kappa'}{\sqrt{|\kappa^4 + \kappa'^2 - (\kappa^3 - \kappa)^2|}}N + \frac{\kappa^3 - \kappa}{\sqrt{|\kappa^4 + \kappa'^2 - (\kappa^3 - \kappa)^2|}}B, \kappa^4 + \kappa'^2 - (\kappa^3 - \kappa)^2 \neq 0, \kappa \neq 0.$$

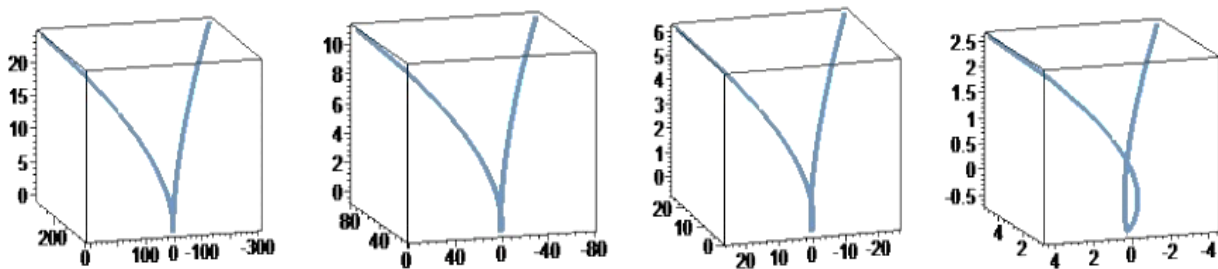


Figure 4. $m = \{3, 5, 8, 16\}$ and $t \in [-5, 5]$ for NB – Smarandache curve

Proof: The derivate of the equation (30) is

$$\gamma'_{NB}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\kappa T + N + B) \tag{32}$$

The norm of this equation is found

$$\|\gamma'_{NB}(t)\| = \frac{1}{\sqrt{2}}|\kappa| \tag{33}$$

From the equations (32) and (33), the tangent vector of $\gamma_{NB}(t)$ Smarandache curve is found

$$T_{NB} = -\frac{\kappa}{|\kappa|}T + \frac{1}{|\kappa|}N + \frac{1}{|\kappa|}B, \kappa \neq 0 \tag{34}$$

If we take derivate of the equation (32), we get

$$\gamma''_{NB}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}((-\kappa' - \kappa)T + (1 - \kappa^2)N + B) \tag{35}$$

From the equations (32) and (35) it is found

$$\gamma'_{NB}(t) \wedge \gamma''_{NB}(t) = \frac{1}{2}((-\kappa^2)T + \kappa'N + (\kappa^3 - \kappa)B) \tag{36}$$

The norm of this equation is

$$\|\gamma'_{NB}(t) \wedge \gamma''_{NB}(t)\| = \frac{1}{2}\sqrt{|\kappa^4 + \kappa'^2 - (\kappa^3 - \kappa)^2|} \tag{37}$$

From the equations (36) and (37), the tangent vector of $\gamma_{NB}(t)$ curve is found

$$B_{NB} = -\frac{\kappa^2}{\sqrt{|\kappa^4 + \kappa'^2 - (\kappa^3 - \kappa)^2|}}T + \frac{\kappa'}{\sqrt{|\kappa^4 + \kappa'^2 - (\kappa^3 - \kappa)^2|}}N + \frac{\kappa^3 - \kappa}{\sqrt{|\kappa^4 + \kappa'^2 - (\kappa^3 - \kappa)^2|}}B, \kappa^4 + \kappa'^2 - (\kappa^3 - \kappa)^2 \neq 0. \tag{38}$$

From the equations (34) and (38) the principal normal vector of $\gamma_{NB}(t)$ Smarandache curve is obtained by

$$N_{NB} = \frac{\kappa^3 - \kappa - \kappa'}{|\kappa|\sqrt{|\kappa^4 + \kappa'^2 - (\kappa^3 - \kappa)^2|}}T + \frac{\kappa^3 - 2\kappa^2}{|\kappa|\sqrt{|\kappa^4 + \kappa'^2 - (\kappa^3 - \kappa)^2|}}N - \frac{\kappa^2 + \kappa\kappa'}{|\kappa|\sqrt{|\kappa^4 + \kappa'^2 - (\kappa^3 - \kappa)^2|}}B, \kappa^4 + \kappa'^2 - (\kappa^3 - \kappa)^2 \neq 0. \kappa \neq 0. \tag{39}$$

Theorem 6. The curvature and torsion of $\gamma_{NB}(t)$ Smarandache curve are

$$\kappa_{NB} = \frac{\sqrt{2}\sqrt{|\kappa^4 + \kappa'^2 - (\kappa^3 - \kappa)^2|}}{|\kappa|^3}, \tau_{NB} = \frac{\sqrt{2}(-\kappa^3 + \kappa^2\kappa'' + \kappa - 3\kappa\kappa'^2 + \kappa')}{|\kappa^4 + \kappa'^2 - (\kappa^3 - \kappa)^2|}, \kappa^4 + \kappa'^2 - (\kappa^3 - \kappa)^2 \neq 0. \kappa \neq 0, \tag{40}$$

respectively.

Proof: From the equations (1), (33) and (37), we find κ_{NB} the curvature of $\gamma_{NB}(t)$ curve. The derivate of the equation (35) is

$$\gamma'''_{TN}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left(\kappa^3 - \kappa - \kappa'' - \kappa'\right)T + \left(1 - \kappa^2 - 3\kappa\kappa'\right)N + \left(1 - \kappa^2\right)B\right) \tag{41}$$

From the equations (32), (35), (37) and (41), it obtains the torsion of $\gamma_{NB}(t)$ curve.

Definition 5. Let $\gamma_m(t)$ be a spacelike anti-Salkowski curve with a spacelike principal normal. Then. $\gamma_{TNB}(t)$ Smarandache curves of $\gamma_m(t)$ can be defined by the frame vectors of $\gamma_m(t)$ such as:

$$\gamma_{TNB}(t) = \frac{1}{\sqrt{3}}(T(t) + N(t) + B(t)) \tag{42}$$

where T is spacelike vector, N is spacelike vector and B is timelike vector (Figure 5). Substituting T , N and B vectors into (42)

the equation, we get $\gamma_{TNB}(t)$ curve as following:

$$\gamma_{TNB}(t) = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -n \cosh(t) \sinh(nt) + \sinh(t) \cosh(nt) \\ + \frac{n}{m\sqrt{1-n^2}} (\sinh(t) \sinh(nt) - n \cosh(t) \cosh(nt)) \\ -\sqrt{1-n^2} \cosh(t), \\ -n \sinh(t) \sinh(nt) + \cosh(t) \cosh(nt) \\ + \frac{n}{m\sqrt{1-n^2}} (\cosh(t) \sinh(nt) - n \sinh(t) \cosh(nt)) \\ -\sqrt{1-n^2} \sinh(t), \\ -\frac{n}{m} \sinh(nt) + \sqrt{1-n^2} \cosh(nt) - \frac{n\sqrt{1-n^2}}{\sqrt{n^2-1}} \end{pmatrix} \quad (43)$$

Theorem 7. $\{T_{TNB}, N_{TNB}, B_{TNB}\}$ Frenet frame of $\gamma_{TNB}(t)$ Smarandache curve is given by

$$T_{TNB} = -\frac{\kappa}{\sqrt{2\kappa(\kappa+1)}}T + \frac{\kappa+1}{\sqrt{2\kappa(\kappa+1)}}N + \frac{1}{\sqrt{2\kappa(\kappa+1)}}B,$$

$$N_{TNB} = \frac{2\kappa^2 + 2\kappa^2}{\sqrt{|2\kappa(\kappa+1)| \left| (-2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa')^2 + \kappa'^2 - (2\kappa^3 + 2\kappa^2 + \kappa')^2 \right|}}T$$

$$+ \frac{2\kappa^2 + 2\kappa^2 - 2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa\kappa' + \kappa'}{\sqrt{|2\kappa(\kappa+1)| \left| (-2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa')^2 + \kappa'^2 - (2\kappa^3 + 2\kappa^2 + \kappa')^2 \right|}}N$$

$$+ \frac{-2\kappa^2 - 4\kappa^2 - 2\kappa + 2\kappa\kappa' + \kappa'}{\sqrt{|2\kappa(\kappa+1)| \left| (-2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa')^2 + \kappa'^2 - (2\kappa^3 + 2\kappa^2 + \kappa')^2 \right|}}B,$$

$$B_{TNB} = \frac{-2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa'}{\sqrt{|(-2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa')^2 + \kappa'^2 - (2\kappa^3 + 2\kappa^2 + \kappa')^2|}}T$$

$$+ \frac{\kappa'}{\sqrt{|(-2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa')^2 + \kappa'^2 - (2\kappa^3 + 2\kappa^2 + \kappa')^2|}}N$$

$$+ \frac{2\kappa^2 + 2\kappa^2 + \kappa'}{\sqrt{|(-2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa')^2 + \kappa'^2 - (2\kappa^3 + 2\kappa^2 + \kappa')^2|}}B,$$

$$(-2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa')^2 + \kappa'^2 - (2\kappa^3 + 2\kappa^2 + \kappa')^2 \neq 0,$$

$$\kappa(\kappa+1) \neq 0.$$

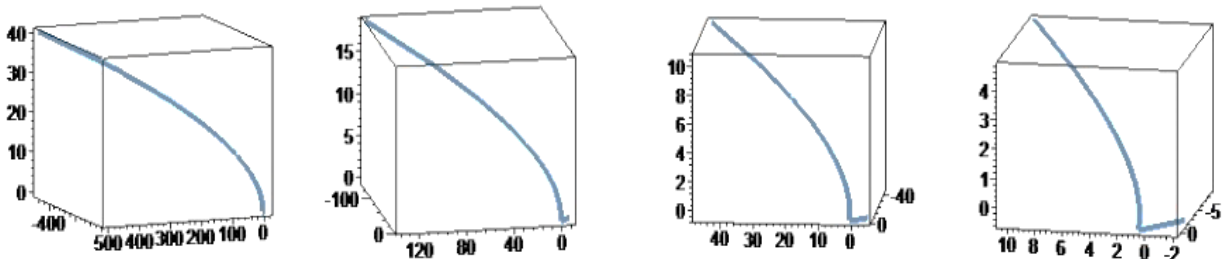


Figure 5. $m = \{3, 5, 8, 16\}$ and $t \in [-5, 5]$ for TNB –Smarandache curve.

Proof: The derivate of the equation (42) is

$$\gamma'_{TNB}(t) = \frac{1}{\sqrt{3}}(-\kappa T + (\kappa+1)N + B) \quad (44)$$

The norm of this equation is found

$$\|\gamma'_{TN}(t)\| = \frac{1}{\sqrt{3}}\sqrt{2\kappa(\kappa+1)} \quad (45)$$

From the equations (44) and (45), the tangent vector of $\gamma_{TNB}(t)$ curve is

$$T_{TNB} = -\frac{\kappa}{\sqrt{2|\kappa(\kappa+1)|}}T + \frac{\kappa+1}{\sqrt{2|\kappa(\kappa+1)|}}N$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{2|\kappa(\kappa+1)|}}B, \kappa(\kappa+1) \neq 0 \quad (46)$$

The derivate of the equation (44) is

$$\gamma''_{TN}(t) = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} (-\kappa' - \kappa - \kappa^2)T \\ + (\kappa' - \kappa^2 + 1)N + (\kappa+1)B. \end{pmatrix} \quad (47)$$

From the equations (44) and (47), it is found

$$\gamma'_{TNB}(t) \wedge \gamma''_{TNB}(t) = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} (-2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa')T \\ + \kappa'N \\ + (2\kappa^3 + 2\kappa^2 + \kappa')B. \end{pmatrix} \quad (48)$$

The norm of the equation (48) is

$$\|\gamma'_{TNB}(t) \wedge \gamma''_{TNB}(t)\| = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{(-2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa')^2}{+ \kappa'^2 - (2\kappa^3 + 2\kappa^2 + \kappa')^2}} \quad (49)$$

From the equations (48) and (49), the binormal vector of $\gamma_{TNB}(t)$ Smarandache curve is found

$$B_{na} = \frac{-2\kappa' - 2\kappa + \kappa'}{\sqrt{(-2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa')^2 + \kappa'^2 - (2\kappa^3 + 2\kappa^2 + \kappa')^2}} T + \frac{\kappa'}{\sqrt{(-2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa')^2 + \kappa'^2 - (2\kappa^3 + 2\kappa^2 + \kappa')^2}} N + \frac{2\kappa^3 + 2\kappa^2 + \kappa'}{\sqrt{(-2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa')^2 + \kappa'^2 - (2\kappa^3 + 2\kappa^2 + \kappa')^2}} B, \quad (50)$$

$$(-2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa')^2 + \kappa'^2 - (2\kappa^3 + 2\kappa^2 + \kappa')^2 \neq 0.$$

From the equations (46) and (50), the principal normal vector of $\gamma_{TNB}(t)$ curve is obtained by

$$N_{na} = \frac{2\kappa^3 + 2\kappa^2}{\sqrt{(\kappa+1)^2 + \kappa^2 - 1} \sqrt{(-2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa')^2 + \kappa'^2 - (2\kappa^3 + 2\kappa^2 + \kappa')^2}} T + \frac{2\kappa^3 + 2\kappa^2 - 2\kappa^3 - 2\kappa + \kappa\kappa' + \kappa'}{\sqrt{(\kappa+1)^2 + \kappa^2 - 1} \sqrt{(-2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa')^2 + \kappa'^2 - (2\kappa^3 + 2\kappa^2 + \kappa')^2}} N + \frac{-2\kappa^3 - 4\kappa^2 - 2\kappa + 2\kappa\kappa' + \kappa'}{\sqrt{(\kappa+1)^2 + \kappa^2 - 1} \sqrt{(-2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa')^2 + \kappa'^2 - (2\kappa^3 + 2\kappa^2 + \kappa')^2}} B, \quad (51)$$

$$(-2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa')^2 + \kappa'^2 - (2\kappa^3 + 2\kappa^2 + \kappa')^2 \neq 0, \kappa(\kappa+1) \neq 0.$$

Theorem 8. The curvature and the torsion of $\gamma_{TNB}(t)$ Smarandache curve are

$$\kappa_{TNB} = \frac{\sqrt{3} \sqrt{(-2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa')^2 + \kappa'^2 + (2\kappa^3 + 2\kappa^2 + \kappa')^2}}{(\kappa+1)^2 + \kappa^2 - 1 \sqrt{(\kappa+1)^2 + \kappa^2 - 1}},$$

$$\tau_{TNB} = \frac{\sqrt{3} (2\kappa\kappa'(\kappa^3 + 2\kappa + 1) - 3\kappa'^2(2\kappa + 1) + 2\kappa\kappa''(\kappa + 1))}{\sqrt{(-2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa')^2 + \kappa'^2 - (2\kappa^3 + 2\kappa^2 + \kappa')^2}}, \quad (52)$$

$$(-2\kappa^2 - 2\kappa + \kappa')^2 + \kappa'^2 - (2\kappa^3 + 2\kappa^2 + \kappa')^2 \neq 0,$$

$$(\kappa+1)^2 + \kappa^2 - 1 \neq 0,$$

respectively.

Proof: From the equations (1), (45) and (49) we find κ_{TNB} the curvature of $\gamma_{TNB}(t)$ curve. The derivate of the equation (47) is

$$\gamma'''_{TN}(t) = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} (\kappa^3 - \kappa - 3\kappa\kappa' - \kappa' - \kappa'')T \\ + (-\kappa^3 - \kappa^2 + \kappa - 3\kappa\kappa' + 1 + \kappa'')N \\ + (-\kappa^2 + 1 + 2\kappa')B. \end{pmatrix} \quad (53)$$

From the equations (44), (47), (49) and (53) it is obtained the torsion of $\gamma_{TNB}(t)$ curve.

Corollary 1. TN , TB , NB and TNB – Smarandache curves of spacelike anti-Salkowski curve with a spacelike principal normal are spacelike Smarandache curves with a timelike principal normal.

Proof: From the theorems (1), (3), (5) and (7), proof is easily seen.

Corollary 2. TB – Smarandache curve is evolute of spacelike anti-Salkowski curve with a spacelike principal normal.

Proof: From the equations (4) and (22), we get $\langle T, T_{TB} \rangle = \langle T, N \rangle = 0$.

In that case, we call that TB – Smarandache curve is evolute of spacelike anti-Salkowski curve with a spacelike principal normal.

4. References

Ali, A.T., 2009. Spacelike Salkowski and anti-Salkowski curves with spacelike principal normal in Minkowski 3-space. *Int. J. Open Problems Comp. Math.*, 2, 451–460.

Ali, A.T., 2010. Special Smarandache Curves in the Euclidian Space, *International Journal of Mathematical Combinatorics*, 2, 30-36.

Ali, A.T., 2010. Timelike Salkowski and anti-Salkowski curves in Minkowski 3- space. *J. Adv. Res. Dyn. Cont. Syst.*, 2, 17–26.

Ali, A.T., 2011. Spacelike Salkowski and anti-Salkowski curves with timelike principal normal in Minkowski 3-space. *Mathematica Aeterna*, Vol.1, No.04, 201-210.

Bektaş, Ö. and Yüce, S., 2013. Special Smarandache Curves According to Darboux Frame in Euclidean 3-Space, *Romanian Journal of Mathematics and Computer sciencel*, 3(1), 48-59.

- Çalışkan, A. and Şenyurt, S., 2015. Smarandache Curves in Terms of Sabban Frame of Spherical Indicatrix Curves, *Gen. Math. Notes*, 31(2),1-15.
- Çetin, M., Tuncer, Y. and Karacan, M.K., 2014. Smarandache Curves According to Bishop Frame in Euclidean 3-Space, *Gen. Math. Notes*, 20, 50-66.
- Monterde, J., 2009. Salkowski curves revisited: A family of curves with constant curvature and non-constant torsion, *Computer Aided Geometric Design*, 26(3), 271- 278.
- O'Neill, B., 1983. *Semi-Riemannian Differential Geometry*, Academic Press, USA.
- Salkowski, E., 1909. Zur Transformation von Raumkurven, *Math. Ann.*, 66, 517-557.
- Şenyurt, S. and Eren, K., 2019a. Smarandache curves of timelike anti-Salkowski curve according to Frenet frame, *Blacksea 1. International Multidisciplinary Scientific Works Congress*, 667-679.
- Şenyurt, S. and Eren, K., 2019b. Smarandache curves of timelike Salkowski curve according to Frenet frame, *Blacksea 1st International Multidisciplinary Scientific Works Congress*, 680-692.
- Şenyurt, S. and Sivas, S., 2013. An Application of Smarandache Curve, *University of Ordu Journal of Science and Technology*, 3(1), 46-60.
- Taşköprü, K. and Tosun, M., 2014. Smarandache Curves on S^2 *Boletim da Sociedade Paranaense de Matematica 3 Srie.*,32(1), 51-59.
- Turgut, M. and Yılmaz, S., 2008a. Smarandache Curves in Minkowski Spacetime, *International J. Math. Combin.*, 3, 51-55.
- Turgut, M. and Yılmaz, S., 2008b. On the Differential Geometry of the curves in Minkowski spacetime I, *Int. J. Contemp. Math. Sci.* 3(27), 1343-1349.

Z= 122 İzotoplarının Alfa Bozunum Zincirleri ve Kendiliğinden Fisyon Yarı-Ömür Hesapları

Alpha Decay Chains and Spontaneous Fission Half-Life Calculations of Z=122 Isotopes

Fahrettin KOYUNCU^{*1,2,a}, Asım SOYLU^{2,b}

¹Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Gölhisar Sağlık Hizmetleri MYO, Optisyenlik Programı, 15400, Gölhisar Burdur

²Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 51200, Niğde

• Geliş tarihi / Received: 26.06.2019

• Düzeltilerek geliş tarihi / Received in revised form: 06.12.2019

• Kabul tarihi / Accepted: 16.12.2019

Öz

Bu çalışmada Z=122 çekirdeğinin izotoplarının alfa bozunum zincirleri incelenmiş ve kendiliğinden fisyon yarı-ömürleri için hesaplamalar yapılmıştır. Kendiliğinden fisyon yarı-ömür sürelerini tahmin etmede oldukça yakın bir zaman önce Soylu (2019) tarafından önerilen yeni eşitlikten faydalanılmıştır. Baskın bozunum modlarını belirleyebilmek amacıyla aynı izotoplar için alfa bozunum yarılanma süreleri üzerine hesaplamalarda yapılmıştır. Alfa bozunum hesapları için New RENA ve New RENB eşitlikleri kullanılmıştır. Böylece kendiliğinden fisyon yapması muhtemel olan çekirdekler belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar, henüz deneysel veri olmadığı için Xu formülünün sonuçlarıyla kıyaslanmıştır ve Soylu formülü ile elde edilen sonuçların Xu'nun sonuçları ile davranış benzerliği gösterdiği saptanmıştır. Bu çalışmada kendiliğinden fisyon ve alfa bozunması için elde edilen yarı ömürler gelecekteki deneysel çalışmalara rehberlik edebilir. Hesaplamalarda Python 2.7 programla dili Spyder 2.0 ara yüzüyle beraber kullanılmıştır.

Anahtar kelimeler: Alfa Bozunumu, Kendiliğinden Fisyon, Yarı-ömür

Abstract

In this study, alpha decay chains of Z=122 nucleus isotopes have been investigated and calculations have been done for the spontaneous fission half-lives. To estimate the spontaneous fission half-lives, it has been utilized from very recently proposed new equality by Soylu (2019). In order to determine the dominant decay modes, calculations on alpha decay half-lives have been done for the same isotopes. For the alpha decay calculations New REN A and New REN B equations have been used. Thus, probable nuclei which are spontaneous fission candidates have been tried to be determined. The obtained results have been compared with results of Xu formula since there is no experimental data yet and it was found that the results obtained with the formula of Soylu showed similar behaviour with the results of Xu. Obtained half-lives in this study for spontaneous fission and alpha decay can guide the future experimental studies. In the calculations Python 2.7 programming language is used with the Spyder 2.0 interface.

Keywords: Alpha Decay, Spontaneous Fission, Half-life

*a Fahrettin KOYUNCU; fahretinkoyuncu85@gmail.com, Tel: (0537) 604 02 85, orcid.org/0000-0001-7436-733X

b orcid.org/0000-0002-4556-7200

1. Giriş

Kendiliğinden fisyon (KF) olayı 1930'lu yılların sonlarından beri deneysel ve teorik çalışmalara konu ola gelmiştir. KF yapan bir çekirdek, iki büyük yeni çekirdek ve birkaç nötron salınımına neden olur. Dolayısıyla alfa bozunumunda daha karmaşık bir yapıya sahiptir. KF ilk kez [Bohr ve Wheeler \(1939\)](#) tarafından ortaya atılmış ve bundan çok kısa bir zaman sonra deneysel olarak gözlemlenmiştir ([Flerov ve Petrjak, 1940](#)). Daha sonraki yıllarda, ^{238}U çekirdeğinden farklı atomlarında KF yaptığı deneysel çalışmalar ile doğrulanmıştır ([Oganessian vd., 2005, 2006](#); [Peterson vd., 2006](#); [Dvorak vd., 2006](#); [Gregorich vd., 2006](#); [Belier vd., 2018](#)). Literatürde alfa ve küme bozunumlarının yarı-ömürlerini tayin etmek için ortaya atılmış farklı formüllerin yanı sıra KF yarı-ömürlerinin hesaplanması için de eşitlikler geliştirilmiştir ve halen bu türden teorik çalışmalara devam edilmektedir ([Viola ve Seaborg, 1966](#); [Qi vd. 2009](#); [Poenaru vd., 2011](#); [Bao vd. 2015](#); [Xu vd. 2008](#)). KF yarı-ömür hesaplamalarını yapmak için kullanılan eşitliklerden bir tanesi [Swiatecki \(1955\)](#) tarafından önerilen yarı-deneysel eşitliktir. Daha sonraki yıllarda Swiatecki'nin formülünü temel alan ve yeni parametreler ile donatılmış bir eşitlik [Ren ve Xu, \(2005\)](#) ve [Xu ve Ren, \(2005\)](#) tarafından literatüre kazandırılmıştır. [Xu ve Ren \(2005\)](#) çalışmalarında geliştirdikleri formül ile $Z \geq 90$ çekirdekler için KF yarı-ömür hesabı yapmışlardır. Bir diğer eşitlik ise [Xu vd. \(2008\)](#) tarafından önerilmiştir. Geliştirdikleri yeni eşitlik ile [Xu vd. \(2008\)](#) $Z = 90 - 114$ arasındaki çekirdeklerin KF yarı-ömürleri deneysel verilere uygun bir şekilde üretilmiştir. Beş parametrelili ve dört değişkenli bir yarı-deneysel formül [Santosh vd. \(2010\)](#)'nin çalışmasında ortaya koyulmuştur. Bu çalışmada $Z = 90 - 114$ çekirdekler için elde edilmiş sonuçların diğer eşitlikler ile karşılaştırmalı sonuçları verilmiştir. [Santosh vd. \(2010\)](#)'nin çalışmasında belirtildiği üzere elde edilen standart sapma değerleri [Ren ve Xu \(2005\)](#), [Xu vd. \(2008\)](#) için sırasıyla 2.853711 ve 1.27461'dir. [Santosh vd. \(2010\)](#)'nin önerdikleri yeni formül ile elde ettikleri standart sapma sonucu ise 1.427353 olarak not edilmiştir. Oldukça yakın bir zaman önce [Xu vd. \(2008\)](#)'nin çalışmasından yola çıkan [Soylu \(2019\)](#) yeni bir fonksiyon (Buradan itibaren Soylu formülü) önermiş ve karşılaştırmalı sonuçlar üretebilmek amacı ile proton sayısı $Z = 90 - 114$ arasında olan çekirdeklere uygulamıştır. Elde edilen standart sapma sonuçları çalışmada [Xu vd. \(2008\)](#) (Buradan itibaren Xu formülü) için 1.27 olarak not edilirken Soylu formülü ile bu değer 1.22'ye

kadar çekilmiştir. Görüldüğü üzere deneysel verilere en yakın sonuçları elde etmek amacı ile literatüre kazandırılan eşitliklerin sayıları gün geçtikçe zenginlik kazanmaya devam etmektedir. Literatürde yukarıda bahsi geçen eşitlikler kullanılarak farklı çekirdekler ve izotopları için elde edilmiş sonuçlar da bulunmaktadır. [Manjunatha \(2016a, b\)](#) yaptığı iki çalışmada $Z=122$ ve $Z=124$ çekirdekleri için KF ve alfa bozunum yarı-ömürlerini hesaplayarak baskın modları elde etmeye çalışmıştır. [Manjunatha \(2016a, b\)](#) KF yarı-ömürlerini hesaplamak amacı ile Xu eşitliğinden faydalanmıştır. [Santosh ve Nithya \(2016a\)](#) çalışmasında ise $Z=121$ çekirdeğinin izotopları için KF ve alfa yarı-ömür hesapları bunlarla birlikte baskın bozunum modları bulunabilir. Bahsi geçen çalışmada [Santosh ve Nithya \(2016a\)](#) KF yarı-ömür sürelerinin hesabında Xu'nun formülünden faydalanmışlardır. [Pahlavani ve Joharifard \(2018, 2019\)](#) ^{280}Ds , ^{282}Cn , ^{284}Cn ve ^{284}Fl çekirdeklerinin KF hesaplarını izotopik ürün usulü ile incelemişler ve bu çekirdeklerin farklı fisyon türlerini göz önüne alarak muhtemel KF yarı-ömürlerini hesaplamışlardır.

Bu çalışmada, $Z=122$ çekirdeğinin farklı izotopları için öncelikle alfa-bozunum zincir hesapları yapılmıştır. Alfa bozunum hesapları için New REN A ve New REN B eşitlikleri kullanılmıştır ([Akrawy vd., 2019](#)). Alfa bozunum zinciri hesabı yapılan her bir çekirdek için KF hesabı da yapılmıştır. KF yarı-ömür tahminlerini elde etmek maksadı ile Soylu formülünden faydalanılmıştır. KF için elde edilen tahmini veriler Xu formülünden elde edilmiş sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Böylelikle KF için geliştirilmiş iki formül arasında kıyas yapma imkânı elde edilmiştir. Bu çalışmada ki esas amaçlardan birisi muhtemel KF aday çekirdeklerin tespit edilmesidir. Aynı zamanda elde edilen sonuçlar sadece Xu formülünden elde edilen sonuçlar ile kıyaslanmamış, literatürdeki diğer çalışmalarda verilen muhtemel KF aday çekirdekler de göz önünde bulundurulmuştur. Henüz deneysel verileri bulunmayan $Z=122$ izotopları için karşılaştırmalı yeni sonuçların türetilmesi ise muhtemel deneysel çalışmalar için yol gösterici nitelikte olabilir. Hesaplamalar için gerekli olan kodların yazılmasında programlama dili olarak Python 2.7, Spyder 2.0 ara yüzüyle beraber kullanılmıştır.

2. Gereç ve Yöntem

Bu bölümde KF ve alfa bozunumu yarı-ömür tahminlerini elde etmede kullanılan eşitlikler

verilmiştir. Alfa bozunum yarı ömürleri için; New Ren A ve New Ren B olmak üzere 2 eşitlik kullanılmıştır. KF için ise Soylu formülü kullanılmıştır.

2.1. Alfa Bozunum Yarı-ömürlerini Hesaplama Kullanan Eşitlikler

Alfa bozunum yarı-ömür hesaplamalarında faydalanılan eşitliklerden ilk ikisi New Ren A ve New Ren B olarak bilinen eşitliklerdir. Bunlar Akrawy vd. (2019) tarafından önerilmiştir ve sırasıyla (1) ve (2) şeklinde verilirler.

$$\text{Log}_{10}T_{1/2}^{NRA} = a\sqrt{\mu}Z_1Z_2Q^{-1/2} + b\sqrt{\mu Z_1Z_2} + c + dl + el^2 \quad (1)$$

$$\text{Log}_{10}T_{1/2}^{NRB} = a\sqrt{\mu}Z_1Z_2Q^{-1/2} + b\sqrt{\mu Z_1Z_2} + c + dl + el^2 + f[l(l + 1)] \quad (2)$$

Tablo 1. Sırasıyla New Ren A ve New Ren B eşitliklerinin katsayıları (Akrawy vd. 2019)

Çekirdek	a	b	c	d	e	f
Çift-Çift	0.41107	-1.44914	-14.87085	13.38618	-61.47107	
Çift-Tek	0.42795	-1.51802	-12.85355	-29.91325	134.38603	
Tek-Çift	0.45247	-1.36567	-20.43095	-2.84063	-12.84442	
Tek-Tek	0.42803	-1.49781	-14.45798	-8.51460	45.74770	
Tüm Ç.	0.40770	-1.41510	-14.63758	2.57405	-6.83752	
Çift-Çift	0.41107	-1.44914	-14.87085	13.38618	-61.47107	0
Çift-Tek	0.44145	-1.42068	-16.59713	-27.68464	91.70405	0.07947
Tek-Çift	0.44660	-1.32208	-21.09761	-1.64226	-17.02692	0.07767
Tek-Tek	0.43323	-1.40527	-17.13866	-7.66291	22.26925	0.06902
Tüm Ç.	0.41740	-1.35824	-16.86728	0.07916	-16.24873	0.09441

2.2. Kendiliğinden Fisyon Yarı-ömürlerini Hesaplama Kullanan Eşitlikler

Kendiliğinden fisyon hesaplamalarında kullanılan eşitlik Soylu (2019) tarafından önerilmiştir ve (3) ile verilir.

$$T_{1/2}^{KF} = e^{2\pi[aA + bA^{2/3} + cZ(Z-1)/A^{1/3} + d(N-Z)^2/A + eZ^4 + f]} \quad (3)$$

Soylu eşitliği Xu vd. (2008) tarafından önerilen eşitliği temel almaktadır. Xu'nun eşitliğindeki Q değişkenine bağımlılık Soylu (2019) tarafından ortadan kaldırılmıştır. Ancak Soylu'nun eşitliğine ek olarak getirilen e ve f parametreleri Coulomb teriminden gelecek yüksek dereceli katkılar ve diğer ek katkıları hesaba katmak için eklenmiştir. Yukarıda verilen eşitlikler kullanılarak Z=122 izotoplarının alfa bozunum zincirleri, KF yarı-ömürleri ve baskın modlar hesaplanmıştır.

Burada μ indirgenmiş kütle ve etkileşime giren çekirdekler cinsinden $(A_1 \cdot A_2)/(A_1 + A_2)$ ile verilir. Q bozunum enerjisi, Z_i çekirdeklerin proton sayısı, $(I=(N-Z)/A)$ olmak üzere nükleer izospin asimetrisi, l ise açısal momentumu temsil etmektedir. İki eşitlik arasındaki temel fark açısal momentum terimi ve katsayılarıdır. Her iki eşitliğin katsayıları Tablo 1'de verilmiştir.

Denklemler 1 ve 2'de görüldüğü üzere bu eşitlikler hem nükleer izospin asimetri hem de açısal momentum etkilerini içermektedir. Bu çalışmada ilgili reaksiyonlar için açısal momentum transferi göz önüne alınmamıştır.

Burada A ve Z çekirdeğin kütle ve atom numarasıdır, bu eşitlik yıl mertebesinde ve katsayılar a = -10.0987592959, b = 119.319858732, c = -0.516609881059, d = -9.52538327068, e = 1.92155604207E-6, ve f = -1496.05967574 ile verilir (Soylu, 2019).

3. Bulgular

³⁰⁷⁻³¹⁴122 izotoplarının alfa bozunum zincirleri için New REN A ve New REN B formülleri kullanılmıştır ayrıca bozunum zincirindeki her bir çekirdek için KF hesabı Soylu formülü ile yapılmıştır. Böylece çekirdekler için baskın olan bozunum modları belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir. Alfa bozunum yarılanma sürelerini hesaplamakta

kullanılan iki eşitlikte nükleer izospin asimetri etkilerini hesaba katarken, New RENB eşitliği açısıl momentum terimini de içermektedir. Fakat yapılan hesaplamalarda herhangi bir açısıl

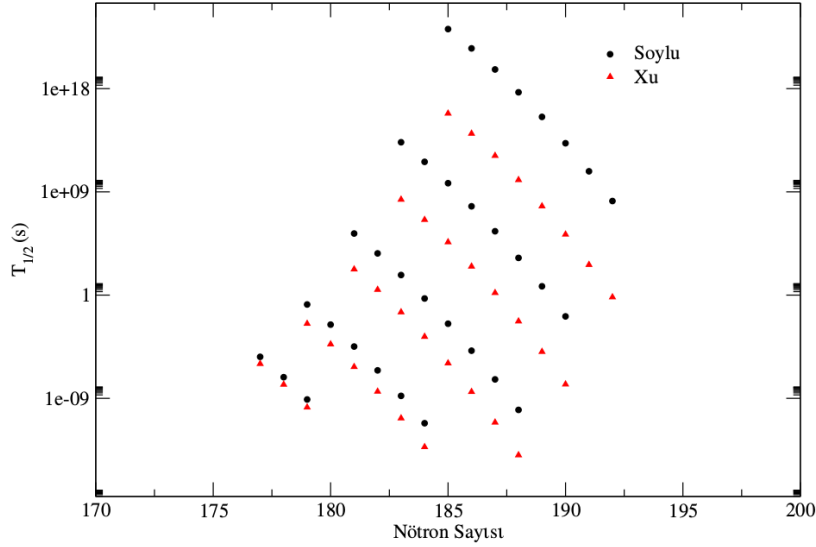
momentum transferi göz önüne alınmamıştır. Katsayılar açısından farklılık gösteren her iki eşitlik ile alfa bozunum yarı-ömürleri için oldukça yakın sonuçlar üretilmiştir.

Tablo 2. Z=122 izotopları için alfa bozunum zincirleri, Yarı-ömürler (s) mertebesindedir. [Xu ve Soylu \(2019\)](#) KF, New Ren A ve New Ren B ise alfa bozunumları için elde edilen yarılanma sürelerini temsil etmektedir. Xu ve Q_α değerleri [Manjunatha \(2016\)](#) çalışmasından alınmıştır.

Çekirdek	Q_α MeV	Xu Formülü <i>Manjunatha (2016)</i>	Soylu Formülü $T_{1/2}(s)$ (<i>Şu andaki çalışma</i>)	New REN A $T_{1/2}(s)$ (<i>Şu andaki çalışma</i>)	New REN B $T_{1/2}(s)$ (<i>Şu andaki çalışma</i>)	Bozunum modu
³⁰⁷ 122	13.33	6.850E+15	1.546E+23	1.968E-05	1.490E-05	$\alpha 1$
³⁰³ 120	12.71	2.160E+08	2.114E+13	1.075E-04	7.712E-05	$\alpha 2$
²⁹⁹ 118	12.06	1.799E+02	2.341E+05	7.764E-04	5.306E-04	$\alpha 3$
²⁹⁵ 116	11.36	3.244E-03	1.518E-01	8.703E-03	5.713E-03	$\alpha 4$
²⁹¹ 114	10.56	1.030E-06	4.183E-06	2.247E-01	1.442E-01	KF
³⁰⁸ 122	13.21	1.210E+14	3.123E+21	3.426E-05	2.531E-05	$\alpha 1$
³⁰⁴ 120	12.59	3.692E+06	4.160E+11	1.931E-04	1.352E-04	$\alpha 2$
³⁰⁰ 118	11.95	2.987E+00	4.359E+03	1.374E-03	9.153E-04	$\alpha 3$
²⁹⁶ 116	11.26	5.220E-05	2.674E-03	1.520E-02	9.714E-03	KF
²⁹² 114	10.47	1.610E-08	6.959E-08	3.893E-01	2.431E-01	KF
³⁰⁹ 122	13.08	1.420E+12	4.671E+19	6.302E-05	4.549E-05	$\alpha 1$
³⁰⁵ 120	12.47	4.195E+04	5.711E+09	3.497E-04	2.390E-04	$\alpha 2$
³⁰¹ 118	11.84	3.290E-02	5.647E+01	2.450E-03	1.591E-03	$\alpha 3$
²⁹⁷ 116	11.15	5.570E-07	3.266E-05	2.830E-02	1.764E-02	KF
²⁹³ 114	10.37	1.670E-10	8.007E-10	7.230E-01	4.399E-01	KF
³¹⁰ 122	12.95	1.100E+10	4.765E+17	1.170E-04	8.249E-05	$\alpha 1$
³⁰⁶ 120	12.35	3.162E+02	5.486E+07	6.389E-04	4.262E-04	$\alpha 2$
³⁰² 118	11.72	2.400E-04	5.105E-01	4.648E-03	2.948E-03	KF/ $\alpha 3$
²⁹⁸ 116	11.04	3.950E-09	2.776E-07	5.318E-02	3.234E-02	KF
³¹¹ 122	12.82	5.683E+07	3.420E+15	2.191E-04	1.510E-04	$\alpha 1$
³⁰⁷ 120	12.22	1.581E+00	3.699E+05	1.239E-03	8.083E-04	$\alpha 2$
³⁰³ 118	11.59	1.170E-06	3.230E-03	9.407E-03	5.833E-03	KF
²⁹⁹ 116	10.92	1.850E-11	1.646E-09	1.070E-01	6.356E-02	KF
³¹² 122	12.69	1.945E+05	1.733E+13	4.143E-04	2.792E-04	$\alpha 1$
³⁰⁸ 120	12.08	5.246E-03	1.755E+03	2.561E-03	1.635E-03	$\alpha 2$
³⁰⁴ 118	11.46	3.750E-09	1.435E-05	1.926E-02	1.168E-02	KF
³⁰⁰ 116	10.80	5.780E-14	6.837E-12	2.177E-01	1.264E-01	KF
³¹³ 122	12.55	4.416E+02	6.212E+10	8.319E-04	5.488E-04	$\alpha 1$
³⁰⁹ 120	11.95	1.160E-05	5.881E+00	5.080E-03	3.172E-03	KF/ $\alpha 2$
³⁰⁵ 118	11.33	8.000E-12	4.487E-08	3.993E-02	2.369E-02	KF
³¹⁴ 122	12.41	6.654E-01	1.581E+08	1.690E-03	1.092E-03	$\alpha 1$
³¹⁰ 120	11.81	1.690E-08	1.395E-02	1.076E-02	6.579E-03	KF/ $\alpha 2$
³⁰⁶ 118	11.19	1.130E-14	9.908E-11	8.880E-02	5.164E-02	KF

KF için elde edilen yarı-ömürler Şekil 1'de bozunuma uğrayan çekirdeğin nötron sayısına göre verilmiştir. Sonuçlar arasında farklılık

olmasına rağmen her iki eşitliğin davranış benzerliği gösterdiği söylenebilir.



Şekil 1. Elde edilen KF yarılanma sürelerinin ana çekirdeğin nötron sayısına göre değişimi, Xu değerleri Manjunatha (2016)'dan alınmıştır.

4. Tartışma ve Sonuçlar

Bu çalışmada $^{307-314}_{122}$ izotoplarının alfa bozunum zincirleri incelenmiştir. Oldukça kısa bir zaman önce literatüre kazandırılan Soylu formülü ise KF yarı-ömür sonuçlarının elde edilmesinde kullanılmıştır. Soylu eşitliği ile elde edilen yarı-ömürlerin Xu verilerine kıyasla daha büyük değerlere sahip olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bazı çekirdeklerde ($^{302}_{118}$ ve $^{309}_{120}$) baskın bozunum modunu belirlemede farklılıklar ortaya çıkmaktadır. $^{302}_{118}$ için alfa yarılanma süresi 10^{-3} mertebesindedir, KF için Xu ve Soylu eşitliklerinin sonuçları sırasıyla $T_{1/2} (s) = 2.400E-04$, $5.105E-01$ 'dir. Bu veriler ışığında $^{302}_{118}$ çekirdeğinin farklı bozunum modlarına sahip olduğu görülmektedir. Yine bahsi geçen çekirdek için Santosh ve Priyanka (2014) KF yarılanma süresini $5.217E-05$ s olarak vermişler ve hesaplamalarında Santosh vd. (2010) tarafından geliştirilen eşitliği (Eşitliğin modifiye edilmiş hali Santosh ve Nithya (2016b)) kullanmışlardır. Benzer bir durum $^{309-310}_{120}$ çekirdekleri içinde söz konusudur. Diğer yandan Şekil 1 incelendiğinde Xu ve Soylu formüllerden elde edilen sonuçlarının davranış bakımından benzerlik gösterdiği söylenebilir. Xu eşitliği 4 parametrelidir ve Q değerine bağlı bir eşitlik iken Soylu formülünde parametre sayısı Xu'dan iki fazladır ancak denklemin Q değişkenine bağımlılığı ortadan kaldırılmıştır. İki eşitlik arasındaki benzerlik ise

Soylu'nun eşitliğinin Xu'nun formülünden geliştirilmiş olmasından kaynaklanabilir. Ayrıca yazarlar tarafından ortaya atılan eşitlikler farklı etkileri (Kabuk düzeltme faktörü, bozunum enerjisi, nükleer izospin asimetrisi, vb.) içerebilmektedir. Dolayısıyla sonuçlardaki çeşitliliğin sebeplerinden birisi olarak bunu saymak da mümkündür.

Alfa bozunum süreçleri incelendiğinde kullanılan her iki modelinde birbirine oldukça yakın sonuçlar ürettiği söylenebilir. Ayrıca alfa bozunması için New REN A ve New REN B elde edilen sonuçların, Manjunatha (2016a)'nın çalışmasında beş farklı yöntem ile elde edilen alfa bozunum sonuçlarından çok uzak değerlere sahip olmadığı görülmüştür. Bu nedenle New REN A eşitliğinin alfa bozunum süreçleri için kullanıma uygun olduğu söylenebilir. Ancak New REN B eşitliğinin bozunum süreçlerine uygunluğu açısal momentum transferi olan etkileşimlerin incelenmesi ile daha sarıh bir hale gelecektir. Tüm sonuçlar göz önüne alındığında $^{291-292-293}_{114}$, $^{296-297-298-299-300}_{116}$, $^{303-304-305-306}_{118}$ çekirdeklerinin muhtemel KF yapmaya aday çekirdekler olduğu görülmektedir. Bu çekirdeklerin KF olasılığı Manjunatha (2016a) tarafından da doğrulanmaktadır. Ayrıca Naveya vd. (2018)'de $^{296-298}_{116}$ ve $^{304}_{118}$ çekirdeklerini muhtemel KF adayları olarak göstermişlerdir. Özetle söylenebilir ki, Soylu (2019) formülünün KF

hesaplamalarında kullanılabilirliği bir kez daha ortaya koyulmuştur.

Teşekkür

Bu çalışma 118R028 numaralı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Akrawy, D.T., Hassanabadi, H., Qian, Y. ve Santhosh, K.P., 2019. Influence of nuclear isospin and angular momentum on α -decay half-lives. *Nuclear Physics A*, 983, 310-320.
- Bao, X.J., Guo, S.Q., Zhang, H.F., Xing, Y.Z., Dong, J. M. ve Li, J.Q. 2015. Competition between α -decay and spontaneous fission for superheavy nuclei. *Journal of Physics G: Nuclear and Particle Physics*, 42(8), 085101.
- Bélier, G., Aupiais, J., Sibbens, G., Moens, A. ve Vanleeuw, D., 2018. High-precision spontaneous fission branching-ratio measurements for $^{240,242}\text{Pu}$ and ^{252}Cf isotopes. *Physical Review C*, 98(3), 034612.
- Bohr, N. ve Wheeler, J.A., 1939. The mechanism of nuclear fission. *Physical Review*, 56(5), 426-450.
- Dvorak, J., Bröchle, W., Chelnokov, M., Dressler, R., Düllmann, C.E., Eberhardt, K. ve Yeremin, A., (2006). Doubly magic nucleus (108) (270) Hs162. *Physical Review Letters*, 97(24), 242501.
- Flerov, G.N. ve Petrzhak, K. A. 1940. Spontaneous fission of uranium. *Physical Review*, 58:(89), 275-279.
- Gregorich, K.E., Gates, J.M., Düllmann, C.E., Sudowe, R., Nelson, S.L., Garcia, M.A., Dragojević, I., Folden, C.M., Neumann, S.H., Hoffman, D.C. ve Nitsche, H. 2006. New isotope ^{264}Sg and decay properties of $^{262-264}\text{Sg}$. *Physical Review C*, 74(4), 044611.
- Manjunatha, H.C., 2016a. Theoretical prediction of probable isotopes of superheavy nuclei of $Z = 122$. *International Journal of Modern Physics E*, 25(11), 1650100.
- Manjunatha, H.C., 2016b. Comparison of alpha decay with fission for isotopes of superheavy nuclei $Z = 124$. *International Journal of Modern Physics E*, 25(09), 1650074.
- Naveya, G., Philominraj, S.I.A. ve Stephen, A., 2018. Study on alpha decay chains of $Z = 122$ superheavy nuclei with deformation effects and Langer modification. arXiv preprint arXiv:1810.04421.
- Oganessian, Y.T., Utyonkov, V.K., Dmitriev, S.N., Lobanov, Y.V., Itkis, M.G., Polyakov, A.N. ve Loughheed, R.W., 2005. Synthesis of elements 115 and 113 in the reaction $^{243}\text{Am} + ^{48}\text{Ca}$. *Physical Review C*, 72(3), 034611.
- Oganessian, Y.T., Utyonkov, V.K., Lobanov, Y.V., Abdullin, F.S., Polyakov, A.N., Sagaidak, R.N. ve Loughheed, R.W., 2006. Synthesis of the isotopes of elements 118 and 116 in the ^{249}Cf and $^{245}\text{Cm} + ^{48}\text{Ca}$ fusion reactions. *Physical Review C*, 74(4), 044602.
- Pahlavani, M.R. ve Joharifard, M., 2018. Isotopic yield and half-lives for the spontaneous fission of ^{280}Ds and ^{282}Cn , superheavy nuclei. *The European Physical Journal A*, 54(10), 171.
- Pahlavani, M.R. ve Joharifard, M., 2019. Isotopic yield and half-life of spontaneous fission for ^{284}Cn and ^{284}Fl superheavy isobars using direct calculation and semiempirical formulas. *Physical Review C*, 99(4), 044601.
- Peterson, D., Back, B.B., Janssens, R.V.F., Khoo, T.L., Lister, C.J., Seweryniak, D. ve Tandel, U.S., 2006. Decay modes of ^{250}No . *Physical Review C*, 74(1), 014316.
- Poenaru, D.N., Gherghescu, R.A. ve Greiner, W., 2011. Single universal curve for cluster radioactivities and α decay. *Physical Review C*, 83(1), 014601.
- Qi, C., Xu, F.R., Liotta, R.J. ve Wyss, R. 2009. Universal decay law in charged-particle emission and exotic cluster radioactivity. *Physical Review Letters*, 103(7), 072501.
- Ren, Z. ve Xu, C., 2005. Spontaneous fission half-lives of heavy nuclei in ground state and in isomeric state. *Nuclear Physics A*, 759(1-2), 64-78.
- Santhosh, K.P., Biju, R.K. ve Sahadevan, S., 2010. Semi-empirical formula for spontaneous fission half life time. *Nuclear Physics A*, 832(3-4), 220-232.
- Santhosh, K.P., ve Nithya, C., 2016a. Predictions on the alpha decay chains of superheavy nuclei with $Z = 121$ within the range $290 \leq A \leq 339$. *International Journal of Modern Physics E*, 25(10), 1650079.
- Santhosh, K.P., ve Nithya, C., 2016b. Theoretical studies on the modes of decay of superheavy nuclei. *Physical Review C*, 94(5), 054621.
- Santhosh, K.P. ve Priyanka, B., 2014. Heavy particle radioactivity from superheavy nuclei leading to $^{298}114$ daughter nuclei. *Nuclear Physics A*, 929, 20-37.

- Soylu, A. 2019. Search for decay modes of heavy and superheavy nuclei. *Chinese Physics C*, 43(7), 074102.
- Swiatecki, W.J., 1955. Systematics of spontaneous fission half-lives. *Physical Review*, 100(3), 937.
- Viola Jr, V.E. ve Seaborg, G.T. 1966. Nuclear systematics of the heavy elements-II Lifetimes for alpha, beta and spontaneous fission decay. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 28(3), 741-761.
- Xu, C. ve Ren, Z., 2005. Systematical law of spontaneous fission half-lives of heavy nuclei. *Physical Review C*, 71(1), 014309.
- Xu, C., Ren, Z. ve Guo, Y. 2008. Competition between α decay and spontaneous fission for heavy and superheavy nuclei. *Physical Review C*, 78(4), 044329.

Investigation of Relationship between Udder Morphology, Lactation Traits and Milk Components in Morkaraman and Awassi

Morkaraman ve İvesi Koyunlarında Meme Morfolojisi, Laktasyon Özellikleri ve Süt Bileşenleri Arasındaki İlişkinin Araştırılması

Selçuk ÖZYÜREK*

Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Çayırılı Meslek Yüksekokulu, Veterinerlik Bölümü, 24100, Erzincan, Türkiye

• Geliş tarihi / Received: 07.10.2019 • Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 13.12.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 28.12.2019

Abstract

In this study, it was aimed to determine the relationship between lactation traits, milk components and udder morphology in Morkaraman which accounts for approximately 21% of sheep raised in Turkey and was also used by some breeders for milk yield and Awassi sheep. 34 Morkaraman and 32 Awassi sheep were used in this study. Udder measurements were taken once in the middle lactation period (50-65 days of lactation) 2 hours before milking. Electronic caliper was used for measurements. Milk samples were taken every 15 days after birth to determine lactation traits and milk composition. While breed had statistically significant effect on lactation milk yield and lactation length, age had statistically significant effect on all of lactation traits ($p<0.05$). Breed and udder type had no statistical effect on any milk component. 23.5% of Morkaraman and 25% of Awassi have type I udder, while the others have type III udder. In contrast to Morkaraman, positive correlation was found between udder circumference and both lactation milk yield and daily average milk yield and also between udder length and both lactation milk yield and daily average milk yield in Awassi. There was more correlation between udder traits and lactation characteristics in Awassi compared to Morkaraman. Although udder type had no significant effect on lactation traits, it was determined that type I udder may be more suitable for machine milking in terms of udder size. New studies on the rate of milking from the alveoli and cistern area in machine milking are recommended.

Keywords: Lactation, Milk components, Udder Traits, Udder Type

Öz

Çalışmada Türkiye koyun varlığının yaklaşık %21'ini oluşturan ve bazı yetiştiricilerin süt verim yönünde de kullandığı Morkaraman ırkı ile ıslah edilmemiş İvesi koyunlarında laktasyon özellikleri ile süt bileşenlerinin meme morfolojisi ile ilişkisini belirlemek amaçlanmıştır. Çalışmada 34 baş Morkaraman ve 32 baş İvesi ırkı koyun kullanılmıştır. Meme ölçüleri laktasyonun ortasında (laktasyonun 50-65. günleri) bir kere olmak üzere sağımdan 2 saat önce alınmıştır. Ölçümlerin alınmasında elektronik kumpas kullanılmıştır. Süt bileşiminin belirlenmesi amacıyla doğumdan sonra her 15 günde bir süt numuneleri alınmıştır. İrk, laktasyon süt verimi ve laktasyon süresi üzerinde, yaş ise tüm laktasyon özellikleri üzerinde istatistiki olarak önemli etkiye sahip olmuştur ($p<0.05$). Meme tipi hem laktasyon özellikleri hem de süt bileşenleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmamıştır. Morkaraman ırkının %23.5'i ve İvesi ırkının ise %25'i tip I memeye sahipken geri kalanları tip III memeye sahiptir. Meme çevresi ve meme uzunluğu İvesi ırkında daha büyük bulunurken, sağ ve sol meme uzunluğu Morkaraman ırkında daha uzun bulunmuştur. Morkaraman ırkının aksine İvesi ırkında meme çevresi ile laktasyon süt verimi ve günlük ortalama süt verimi arasında ayrıca meme uzunluğu ile laktasyon süt verimi ve günlük ortalama süt verimi arasında pozitif korelasyon belirlenmiştir. İvesi ırkında Morkaraman ırkına nazaran meme özellikleri ile laktasyon özellikleri arasında daha fazla pozitif korelasyon tespit edilmiştir. Meme tipi laktasyon özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olmamasına rağmen meme ölçüleri açısından meme I tipinin makine sağıma daha uygun olabileceği belirlenmiştir. Makineli sağımda alveol ve cistern alandan süütün gelme hızı üzerine yeni çalışmaların yapılması tavsiye edilmektedir.

Anahtar kelimeler: Laktasyon, Süt Bileşeni, Meme Özellikleri, Meme Tipi

*Selçuk ÖZYÜREK; sozyurek@erzincan.edu.tr, Tel: (0446) 311 35 15, orcid.org/0000-0001-6650-1017

1. Introduction

As of 2018, Turkey has a total of 35 million 194 thousand sheep. According to TurkStat, while the number of milking sheep was 13 637 thousand heads in 2002 and 657 thousand tons of milk was produced from these sheep, 1 446 412 tons of milk was produced from 18 820 thousand heads of sheep in 2018. While the average lactation milk yield per sheep in 2002 was about 48 kg, it increased to about 77 kg in 2018. Despite the increase in sheep milk production, the share of sheep in total milk production (22 043 thousand tons in 2018) decreased from 7.8% in 2002 to 6.5% in 2018 (URL-1, 2019).

Although the first studies on the relationship between udder characteristics and milking performance began in the 1970s (Sagi and Morag, 1974), engineering development in milking systems in recent years has increased the interest in the morphology of sheep udder (Makovicky et al. 2014). Many definitions and studies have been conducted in terms of both linear scoring of the udder and udder types (Epstein 1985; de la Fuente et al. 1996). The anatomical structure of the udder is important for the lamb to be able to suck the milk in lamb breeding (Kaygısız ve Dag, 2017). Udder morphology is also important for milk yield and production, milk composition and machine milking (Kominakis et al. 2009, Makovicky et al. 2017). The distinction between the udder lobes and sinus and vertical teats are important for machine milking in sheep. (Unal et al. 2008a). In addition, positive and significant correlations have been reported between udder type and milk yield (Kaygısız and Dag, 2017). In Turkey, especially in the last decade, there have been many studies examining udder morphology and the relationship between udder morphology and milk yield and investigating the suitability of sheep for machine milking (Dogan et al., 2013; Altincekic et al., 2011; Akdag et al., 2018; Kaygısız and Dag, 2017; Unal et al., 2008a; Unal et al. 2008b). The Morkaraman used in the study constitutes approximately 21% of the country sheep. It is also the dominant indigenous breed of the Eastern Anatolia Region. The Awassi are bred South Eastern Anatolia and Çukurova in Turkey. In this study, we aimed to determine the relationship between lactation traits, milk components and udder morphology in Morkaraman and unimproved Awassi sheep.

2. Materials and Methods

The study was carried out in 2018 at Atatürk University, Faculty of Agriculture, Research and

Application Farm. 34 Morkaraman and 32 Awassi sheep were used in this study. Birthing started on 02.04.2018 and were completed on 19.04.2018. Lambs were weaned at the end of May. Until the weaning date, the sheep were housed together with the lambs. Then sheep were sent to the pasture between 07:00-17:00 and 0.2kg/concentrate feed was given during the milking in addition to the pasture.

Udder measurements were taken once in the middle lactation period (50-65 days of lactation) 2 hours before milking (Dzidic et al. 2004). Udder circumference, udder length, distance between teat and ground, height at rump, udder width, teat length, teat diameter, distance between teats, udder depth were taken for determining the sheep's udder morphology (Altincekic and Koyuncu 2011). Electronic caliper was used for measurements. The type of udder in sheep was determined as Epstein (1985) and Doğan ve ark. (2013) reported (Figure 1.). However, only the I, III, IV and VI. udder types were found. Ewes that had IV and VI udder types were not used in the study because there were 4 in total.

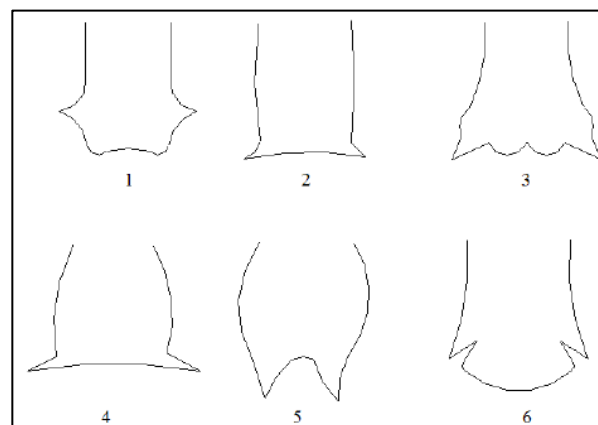


Figure 1. Types of udder in ewe (Epstein 1985)

The sheep were milked once a day with a bucket fixed milking unit at 18:00. Milking controls were repeated every 15 days. Milk weighing was done with a balance sensitive to 1 mg. Milking controls for each sheep were continued until daily milk yield was below 50 g. The time from birth to end of lactation is calculated as lactation length (LL). The lactation milk yield was calculated using daily milk yields determined by milking controls. Trapeze II method was used to determine lactation milk yield (LMY) (Yakan 2012).

Milk samples were taken every 15 days after birth to determine the milk composition. The milk samples were placed in 50 ml plastic tubes and stored at +4 degrees and milk composition

analysis (fat, non-fat, protein, lactose and ash) was performed with Boeco Lac milk composition analyzer. The data were first transferred to Microsoft Excel 2010 and then SPSS 17.0 (SPSS, 2005) package program was used with General Linear Model method and Duncan multiple comparison test was used for multiple comparisons.

In the analysis of lactation traits, milk composition and udder characteristics;

$$Y_{ijkl} = \mu + a_i + b_j + c_k + e_{ijkl}$$

In model;

Y_{ijkl} : Lactation milk yield, lactation length, daily average milk yield and milk composition,

μ : Expected average,

a_i : Effect of genotype ($i = 2$; Morkaraman=1, Awassi=2)

b_j : Effect of age ($j = 4$; 2=1, 3=2, 4=3 and 5=4)

c_k : Effect of udder type ($k = 2$; 1=1 and 3=3)

e_{ijkl} : residual error.

3. Results and Discussion

In this study, the average lactation milk yield, lactation length and average daily milk yield were 32.71 ± 8.4 kg, 88.93 ± 7.1 days and 367.18 ± 46.7 g for Morkaraman, respectively and were 47.99 ± 9.5 kg 130.0 ± 8.02 days and 348.92 ± 52.5 g for Awassi, respectively. The lactation milk yield obtained for Awassi was lower than the values reported by Yildiz and Yildiz, (2002), Gursu and Aygun (2014), Ustuner and Ogan (2013), Alkass and Akreyi (2015). Also, the lactation milk yield found for Morkaraman was lower than the results of Kuçuk et al. (2000), Ozbey and Akcan (2000), Kırmızıbayrak et al. (2005). Talafha and Ababneh (2011) reported that Awassi raised under extensive conditions in the Middle East have a milk yield of 40-60 kg during 150 days lactation period. This result is similar to the result obtained in the study. One reason for the low milk yield of Awassi can be that it was the only a milking per day.

While breed had statistically significant effect on lactation milk yield and lactation length, age had statistically significant effect on all of lactation traits ($p < 0.05$). Breed and udder type had no statistical effect on any milk component. However, age had a significant effect on milk components except ratio of fat ($p < 0.05$). In this study, the ratio of fat found in Morkaraman was higher than Macit and Aksoy (1996); Celik and Özdemir (2003); Yılmaz et al. (2011). Also, the

ratio of fat found in Awassi was higher than Macit and Aksoy (1996) Sahan et al. (2005) Al-Jundi (2010). The mean value of lactation length was 88.93 ± 7.1 days for Morkaraman and 130.05 ± 8.02 days for Awassi, and this difference was statistically significant ($p < 0.05$). Although the lactation length in the Awassi was higher than the Morkaraman, it was found to be lower than the other studies carried out with the Awassi (Ozbey and Akcan, 2000; Seker et al., 2000; Kaygısız and Dag, 2017).

23.5% of Morkaraman and 25% of Awassi have I type udder, while the others have III type udder. Dag and Ugur (2004) reported that the ratio of I type udder was 74.18% in unimproved Awassi. Kaygısız and Dag (2017) reported that the ratios of I, II, III, IV and VI types udder were 31%, 1%, 42%, 3% and 23% respectively, also V type udder was not found. For Bafra breed, Unal et al. (2008a) reported that the most common udder type (43%) was type III udder that has lobes with separate and vertical extending teats. Dogan et al. (2013) in Anatolian Merino sheep, I, II, III, IV, and VI udder types were found to be 22.0%, 20.3%, 22.0%, 16.9% and 18.6% respectively, also V udder type was never encountered. Similar to the results of this study, Kukovics et al. (2006) reported that the most common udder type was III udder type in the Awassi. Udder type had no significant effect on both lactation traits and milk components. The reason that milk components were not affected by udder type may be due to the major effect of nutrition on milk components. Kocak et al. (2018) for both lactation properties and milk composition in Pirlak; Akdag et al. (2018) only for milk composition (except lactose) in Karayaka reported similar results with this study, while Dogan et al. (2013) and Kaygısız and Dag (2017) reported different results.

While breed has statistically significant effect on teat length (right) ($p < 0.01$), teat length (left), udder circumference, udder length ($p < 0.05$); udder type only has significant effect on udder circumference, udder length and height at rump ($p < 0.05$). When it can be looked age, it has significant effect only on udder length and height at rump ($p < 0.05$). The mean udder circumference was 34.47 ± 0.8 and 37.61 ± 0.9 cm for Morkaraman and Awassi, respectively. In a different study conducted by Ozyurek et al. (2018), the udder circumference was 36.08 ± 0.58 for Morkaraman and 35.32 ± 0.97 for Awassi. Udder circumference and udder length were found to be higher in the Awassi while right and left udder lengths were found to be longer in Morkaraman.

Table 1. The least square means and standard errors for some lactation traits and milk component

Factors		LMY (kg)	LL	DMY (g)	Fat (%)	SNF (%)	Protein (%)	Lactose (%)	Ash (%)
	μ	40.94±6.4	111.07±5.4	357.3±35.5	7.20±0.2	9.21±0.1	3.01±0.1	5.30±0.1	0.88±0.0
Breed	n	*	*	ns	ns	ns	ns	ns	ns
M	34	32.71±8.4	88.93±7.1	367.18±46.7	7.12±0.3	9.18±0.2	3.01±0.1	5.28±0.1	0.88±0.0
A	32	47.99±9.5	130.05±8.02	348.92±52.5	7.26±0.4	9.23±0.2	3.01±0.1	5.31±0.1	0.89±0.0
Age		*	*	*	ns	*	*	*	*
2	18	34.93±12.4 ^a	103.03±10.5 ^b	328.6±68.9 ^a	7.57±0.5	9.62±0.3 ^b	3.15±0.1 ^b	5.54±0.1 ^b	0.92±0.0 ^b
3	16	32.59±12.4 ^a	106.57±10.4 ^b	302.0±68.4 ^a	7.54±0.5	8.75±0.2 ^a	2.83±0.1 ^a	5.07±0.1 ^a	0.84±0.0 ^a
4	20	47.68±11.1 ^b	96.43±9.3 ^a	452.5±61.2 ^{ab}	7.45±0.4	8.83±0.2 ^{ab}	2.86±0.2 ^{ab}	5.11±0.1 ^{ab}	0.85±0.0 ^{ab}
5+	12	50.55±15.0 ^b	140.94±12.6 ^c	355.6±82.9 ^b	6.09±0.6	9.47±0.3 ^{ab}	3.17±0.1 ^{ab}	5.39±0.2 ^{ab}	0.91±0.0 ^{ab}
Udder type		ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
1	16	42.64±12.45	115.82±10.4	365.79±68.7	6.75±0.45	9.03±0.25	2.97±0.09	5.18±0.1	0.87±0.0
3	50	39.87±70.01	108.11±5.9	352.07±38.7	7.66±0.27	9.31±0.14	3.04±0.05	5.37±0.2	0.89±0.0

M: Morkaraman, A: Awassi, LMY: Lactation Milk Yield, LL: Lactation length, DMY: Daily milk yield, SNF: Solid non fat; Means with different superscript in each column (a, b, c) differ significantly; ns=not significant. *: P<0.05

Table 2. The least square means and standard errors for udder measurements (cm)

Factors		UC	UL	DTG	HR	UW	TL (right)	TL (left)	TD (right)	TD (left)	DT	UD
	μ	36.16±0.6	22.65±0.4	28.29±0.6	70.90±0.6	10.73±0.3	1.65±0.04	1.66±0.08	1.43±0.04	1.42±0.03	12.22±0.4	11.89±0.4
Breed	n	*	*	ns	ns	ns	**	*	ns	ns	ns	ns
M	34	34.47±0.8	20.96±0.5	29.67±0.7	71.46±0.8	10.04±0.4	1.87±0.05	1.91±0.11	1.49±0.06	1.49±0.04	12.08±0.5	11.61±0.5
A	32	37.61±0.9	24.10±0.6	27.11±0.8	70.42±1.0	11.33±0.4	1.47±0.06	1.46±0.12	1.38±0.07	1.36±0.05	12.33±0.5	12.13±0.5
Age		*	*	ns	ns	ns	ns	ns	ns	*	*	ns
2	18	35.7±1.2 ^a	21.57±0.8 ^a	28.87±1.1	69.65±1.3	11.78±0.6	1.91±0.08	1.31±0.17	1.34±0.08	1.27±0.06 ^a	10.86±0.7 ^b	10.89±0.7
3	16	33.98±1.2 ^a	23.75±0.8 ^b	26.97±1.2	71.56±1.3	8.87±0.6	1.39±0.08	1.33±0.16	1.33±0.08	1.24±0.06 ^a	10.23±0.7 ^a	10.43±0.7
4	20	35.50±1.1 ^a	21.76±0.7 ^a	29.65±1.0	71.43±1.2	10.13±0.5	1.71±0.07	1.68±0.15	1.36±0.07	1.36±0.05 ^b	12.12±0.6 ^a	11.68±0.6
5+	12	39.62±1.5 ^b	23.86±1.0 ^b	27.47±1.4	71.38±1.6	11.81±0.7	1.52±0.10	1.52±0.20	1.33±0.10	1.34±0.08 ^b	12.11±0.9 ^a	12.23±0.9
Udder type		ns	*	ns	*	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
1	16	36.55±1.2	24.25±0.8	28.65±1.1	72.75±1.3	10.82±0.6	1.75±0.08	1.71±0.16	1.55±0.08	1.52±0.06	13.36±0.7	12.37±0.7
3	50	35.92±0.71	21.65±0.4	28.06±0.6	69.75±0.7	10.680±0.3	1.59±0.04	1.64±0.09	1.36±0.05	1.36±0.03	11.50±0.4	11.59±0.4

M: Morkaraman, A: Awassi, UC: Udder Circumference, UL: Udder length, DTG: Distance between teat and ground, HR: Height at rump, UW: Udder width, TL (right): Teat length, TL(left): Teat length, TD(right): Teat diameter, TD(left): Teat diameter, DT: Distance between teats, UD: Udder depth; Means with different superscript in each column (a, b, c) differ significantly; ns=not significant. *: P<0.05

Udder circumference was found for the Awassi breed is 2.05 cm lower than the Israeli sheep (Prpic et al. 2013) and 3.39 cm lower than the Suffolk (Martinez et al. 2011). The udder circumference found lower for the Morkaraman than the result of Kirmizibayrak et al. (2005). Also the teat length was determined lower than the value reported by Milerski et al. (2006) in dairy breeds and by Izadifard and Zamiri (1997) in Iranian fat tail breeds. According to the age groups, the udder circumference, teat length and

distance between teats were found to be the highest in 5+ years age when compared to the other age groups. These findings obtained in our study were similar with Unal et al. (2008a) and Prpic et al. (2013).

A negative correlation was found between the lactation length and milk fat content in Morkaraman (p<0.05, r=-0.447). In addition, positive correlation was found between the lactation length and protein content in milk

($p < 0.05$; $r = 0.519$). When the relationship between udder characteristics and milk yield in Morkaraman was examined, a positive correlation was found between udder depth and lactation milk yield ($p < 0.05$, $r = 0.425$). There were a high positive correlation between udder depth and lactation milk yield ($p < 0.01$; $r = 0.631$), lactation length ($p < 0.05$, $r = 0.606$) and daily average milk yield ($p < 0.05$, $r = 0.562$) in Awassi. Similar to this study, [Snowder and Glimp \(1991\)](#) in Rambouillet X Finn-Dorset sheep, [Perez Linarez et al. \(1984\)](#) in Mancha, [Izadifard and Zamiri \(1997\)](#) in

Mehraban and Ghezal, [Emediato et al. \(2008\)](#) in Bergamasca reported similar correlations. In contrast to Morkaraman, positive correlation was found between udder circumference and lactation milk yield and daily average milk yield and also between udder length and lactation milk yield and daily average milk yield in Awassi. Furthermore, in contrast to the Awassi, there was a positive correlation between udder depth and SNF ($p < 0.05$; $r = 0.536$), protein ($p < 0.05$; $r = 0.570$) and lactoz ($p < 0.05$; $r = 0.497$) in the Morkaraman.

Table 3. Coefficients of phenotypic correlation among some milk contenents and udder traits in Morkaraman

	Fat	SNF	Protein	Lactose	LMY	LL	DMY	UC	UL	HR	UW
SNF	-0.082										
Protein	-0.281	0.979***									
Lactoz	0.069	0.988***	0.938***								
LMY	-0.145	0.071	0.097	0.050							
LL	-0.447*	0.107	0.193	0.038	0.731**						
DMY	0.186	-0.145	-0.179	-0.114	0.679**	0.030					
UC	-0.049	0.445	0.438	0.440	0.201	-0.039	0.313				
UL	-0.191	0.253	0.282	0.225	0.265	0.134	0.115	0.052			
HR	-0.049	-0.311	-0.286	-0.319	-0.093	0.118	-0.332	-0.073	0.148		
UW	-0.167	0.447	0.460	0.422	0.316	0.091	0.334	0.481**	0.540*	-0.417	
UD	-0.271	0.536*	0.570*	0.497*	0.425*	0.270	0.296	0.701**	0.279	-0.205	0.671**

SNF: Solid non fat, LMY: Lactation Milk Yield, LL: Lactation length, UC: Udder circumference, UL: Udder length, HR: Height at rump, UW: Udder width, UD: Udder depth, *: $P < 0.05$, **: $P < 0.01$, ***: $P < 0.001$,

Table 4. Coefficients of phenotypic correlation among some milk contenents and udder traits in Awassia

	Fat	SNF	Protein	Lactose	LMY	LL	DMY	UC	UL	HR	UW
SNF	-0.049										
Protein	-0.347	0.954***									
Lactoz	0.176	0.975***	0.862**								
LMY	0.094	0.199	0.162	0.219							
LL	-0.275	0.462	0.519*	0.397	0.593*						
DMY	0.189	0.073	0.015	0.115	0.976**	0.413					
UC	0.103	0.241	0.199	0.262	0.670**	0.517*	0.629**				
UL	-0.377	-0.391	-0.250	-0.468	0.566*	0.290	0.581*	0.357*			
HR	-0.316	-0.298	-0.186	-0.365	-0.355	-0.113	-0.348	-0.143	0.236		
UW	0.097	0.429	0.375	0.445	0.454	0.464	0.396	0.833**	0.051	-0.119	
UD	-0.147	0.198	0.235	0.162	0.631**	0.606*	0.562*	0.767**	0.336	-0.237	0.697**

SNF: Solid non fat, LMY: Lactation Milk Yield, LL: Duration of lactation, UC: Udder circumference, UL: Udder length, HR: Height at rump, UW: Udder width, UD: Udder depth, *: $P < 0.05$, **: $P < 0.01$, ***: $P < 0.001$,

There was more correlation between udder characteristics and lactation traits in Awassi compared to Morkaraman. The reason for this situation can be explained as the milking character of the Awassi. Similar to the studies conducted in

different breeds ([Kominakis et al., 2009](#); [Prpic et al. 2013](#)), there was a positive correlation between udder traits (udder depth, udder circumference and udder width) in both breeds ($p < 0.05$; $r = 0.357-0.833$).

4. Conclusion

There was more positive correlation between udder characteristics and lactation traits in Awassi compared to Morkaraman. Although udder type had no effect on lactation characteristics and udder measurement, lactation characteristics and udder measurement were higher in I udder type. So, I udder type may be more suitable for machine milking in terms of udder size. New studies on the rate of milking from the alveoli and cistern area in machine milking are recommended.

References

- Akdag, F., Teke, B., Ugurlu, M., Onyay, F.B., Kocak, O. and Demir, H. 2018. Udder types and associated traits affect milk composition and subclinical mastitis in Karayaka sheep. *Indian Journal of Animal Sciences*, 88(10), 1186-1192.
- Al-Jundi, A. 2010. Milk yield and lamb growth of Syrian-Awassi sheep graze on cereal and cereal-legume mixture forages. MSc. Thesis. Çukurova University, Institute of Natural and Applied Science. Adana. 66 pages
- Alkass, J.E and Akreyi I.A.I. 2015. Milk production of Awassi and Karadi ewes raised under farm conditions. *Advanced Journal of Agricultural Research*, Vol. 4(01), 008-013.
- Altincekic, S.Ö. and Koyuncu, M. 2011. Kıvrıkcık, Tahirova ve Karacabey Merinosu koyunlarında meme morfolojisi özelliklerinde linear puanlama ve meme ölçüleri arasındaki ilişkiler. *Journal of the Faculty of Veterinary Medicine, Kafkas University*, 17: 71-76.
- Celik, S. and Ozdemir, S. 2003. The variations of some chemical and physicochemical parameters of Morkaraman sheep milk during lactation. *Journal of the Faculty of Agriculture*, 34(3), 263-268.
- Dag, B. and Ugur, Z. 2004. Relationships among udder traits and milk production in unimproved Awassi sheep. *Journal of Animal and Veterinary Advances*. 3,730-735.
- de la Fuente, L.F., Fernandez, G. and San Primitivo, F. 1996. A linear evaluation system for udder traits in dairy sheep, *Livestock Production Science* 45, 171-178.
- Dogan, Ş., Aytekin, İ., and Boztepe, S., 2013. Anadolu Merinosu koyunlarında meme tipleri ile meme özellikleri, süt verimi ve bileşenleri arasındaki ilişkiler. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 10(2), 58-69.
- Dzidic, A., Kaps, M., and Bruckmaier, R.M. 2004. Machine milking of Istrian dairy crossbreed ewes: udder morphology and milking characteristics. *Small Ruminant Research*, 55(1-3), 183-189.
- Emediato, R.M.S., Siqueira, E.R., Stradiotto, M.M., Maest'a, S.A. and Fernandes S. 2008. Relationship between udder measurements and milk yield in Bergamasca ewes in Brazil. *Small Ruminant Research* 75, 232-235.
- Epstein, H., 1985. The Awassi Sheep with special reference to the improved dairy type. FAO Animal Production and Health Paper, Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome. 57
- Gursu, G. and Aygün, T. 2014. Some characteristics of milk yield in Awassi ewes maintained at village conditions. *Journal of Advanced Agricultural Technologies* 1(1), 19-23.
- Izadifard, J., and Zamiri, M.J. 1997. Lactation performance of two Iranian fat-tailed sheep breeds. *Small Ruminant Research*, 24(2), 69-76.
- Kaygısız, A. and Dag, B. 2017. Elit İvesi koyunlarında meme tipinin ve bazı çevre faktörlerinin süt verimine etkisi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Doğa Bilimleri Dergisi*, 20(4): 344-349.
- Kırmızıbayrak, T., Aksoy, A.R., Saatçı, M. and Tilki, M. 2005. Tuj ve Morkaraman koyunların süt verimi ve meme özellikleri ile bu özellikler arasındaki ilişkiler. *Kafkas Univ Vet Fak Derg*, 11(1), 11-15.
- Kocak, S., Celikeloglu, K., Celik, H. A., Bozkurt, Z. and Tekerli, M. 2018. Some lactation traits, somatic cell count and udder characteristics of Pırlak sheep. *Eurasian Journal of Veterinary Sciences*, 34(1), 36-42.
- Kominakis, A. P., Papavasiliou, D. and Rogdakis, E. 2009. Relationships among udder characteristics, milk yield and, non-yield traits in Frizarta dairy sheep. *Small Ruminant Research*, 84(1-3), 82-88.
- Kucuk, M., Ozturk, Y. and Bayram, D. 2000. Yarı entansif şartlarda Hamdani, Karagül, ve Morkaraman koyunlarının süt verimi özelliklerinin karşılaştırılması. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*. 11(1), 44-48.
- Kukovics, S. Molnar, A., Ábrahám, M., Németh, T, and Komlósi, I. 2006. Effects of udder traits on the milk yield of sheep. *Archives Animal Breeding*, 49(2), 165-175.

- Macit, M. and Aksoy, A. 1996. Atatürk Üniversitesi tarım işletmesinde yetiştirilen İvesi ve Morkaraman koyunlarının yarı entansif şartlarda bazı önemli verim özellikleri bakımından karşılaştırılması. *Tübitak Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 20, 465-470.
- Makovický P., Margetin M. and Makovicky P. 2017. Estimation of genetic and phenotypic parameters for udder morphology traits in different dairy sheep genotypes. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis* 65, 105– 10.
- Makovicky P., Nagy M. and Makovický P. 2014. The comparison of ewe udder morphology traits of improved Valachian, Tsigai, Lacaune breeds and their crosses. *Mljekarstvo* 64: 86–93.
- Martinez M.E., Calderon C., de la Barra R., de la Fuente L.F. and Gonzalo C. 2011. Udder morphological traits and milk yield of Chilota and Suffolk down sheep breeds. *Chilean Journal of agricultural Research* 71(1), 90-95.
- Milerski M., Margetin M., Capistrak A., Apolen D., Spanik J. and Oravcova M. 2006. Relationships between external and internal udder measurements and the linear scores for udder morphology traits in dairy sheep. *Czech Journal of Animal Science* 51(9): 383–90.
- Ozbey, O. and Akcan, A. 2000. Production performance of Akkaraman, Morkaraman and Awasi sheep under semi-intensive conditions I. Fertility and milk production characteristics. *Veteriner Bilimleri Dergisi*, 16(1), 109-120.
- Ozyurek, S., Dogan, T., Mustafa, Y. and Nurinisa, E. 2018. Determination of morphological and linear udder traits in Morkaraman, Tuj and Awassi sheep. *Indian J. Anim. Res.*, 52 (83), 424-430.
- Perez Linarez, J., Gomes Gil, J.L. and Garcia Lopez, J., 1984. A study on udder morphology in Mancha ewes. In: Sever Cuesta (Editor), III Symposium International de Dvdeno Mecanico de Pequenos Ruminates, Valladolid, Espana, May 1984, Madrid, Spain (abstracted in *Animal Breeding Abstract*, 53 (1984)
- Prpic, Z., Mioe, B., Vnuèec, I., Drzaic, V. and Pavic, V. 2013. Non-genetic factors of udder morphology traits in Istrian ewes. *Mljekarstvo* 63, 72-80.
- Sagi, R. and Morag, M. 1974. Udder conformation, milk yield and milk fractionation in the dairy ewes. *Annales de Zootechnie* 23, 185–92.
- Sahan, N., Say, D., and Kacar, A. 2005. Changes in chemical and mineral contents of Awassi ewes' milk during lactation. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 29 (3), 589-593.
- Seker, İ., Selim, K. and Bayraktar, M. 2000. İvesi ve Ost-FrizXİvesi Melezi (F1) koyunlarda linear meme özellikleri ve bunlar ile süt verimi arasındaki ilişkiler. *Lalahan Hayvancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 40(2), 1-11.
- Snowder, G.D. and Glimp, H.A., 1991. Influence of breed, number of suckling lambs, and stage of lactation on ewe milk production and lamb growth under range conditions. *Journal of Animal Science*, 69, 923-930.
- Talafha, A.Q. and Ababneh, M.M. 2011. Awassi sheep reproduction and milk production: review. *Tropical Animal Health Production*, 43(7), 1319-1326.
- Unal, N., Akçapınar, H., Atasoy, F., Yakan, A. and Ugurlu M. 2008a. Bafra koyunlarında bazı meme özellikleri ve kuzularda büyüme ile bu özelliklerin farklı süt kontrol yöntemleriyle tespit edilen süt verimi ve sağım özellikleriyle fenotipik korelasyonları Ankara Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi, 55, 117-124
- Unal, N., Akcapinar, H., Atasoy, F., Yakan, A. and Ugurlu, M. 2008b. Milk yield and milking traits measured with different methods in Bafra sheep. *Revue de Medecine Veterinaire*, 159(10), 497-501.
- URL-1, www.tuik.gov.tr. 09.09.2019
- Ustuner, H., and Ogan, M.M. 2013. Main productive performance of Awassi sheep in the Central Anatolian Region of Turkey. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, 37(3), 271-276.
- Yakan, A., 2012. Koyun ve keçilerde süt verim kontrol yöntemleri ve laktasyon süt veriminin hesaplanması. *Adana Veteriner Kontrol Enstitüsü Müdürlüğü Dergisi* 2,18-23.
- Yıldız A. and Yıldız N. 2002. Ceylanpınar Tarım İşletmesi'nde yetiştirilen İvesi koyunlarının süt verimi ve laktasyon süresi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 13(1-2), 117-121.
- Yılmaz, O., Çak, B., and Bolacali, M. 2011. Effects of lactation stage, age, birth type and body weight on chemical composition of Red Karaman sheep milk. *Kafkas Üniversitesi Veterinerlik Fakültesi Dergisi*, 17(3), 383-386.

Biyoyakıt Bütanolün Metal Organik Kafes (MOF) İçeren Karışık Matrisli UiO-66/PVA Membranlar Kullanılarak Pervaporasyon Prosesi ile Dehidrasyonu

Dehydration of Biofuel Butanol Using Mixed Matrix PVA/UiO-66 Membranes Containing Metal Organic Framework By Pervaporation Process

Derya ÜNLÜ*

Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 16310, Bursa, Türkiye

• Geliş tarihi / Received: 06.09.2019 • Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 22.12.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 31.12.2019

Öz

Bu çalışmada geleceğin önemli bir biyoyakıt maddesi olarak görülen bütanolün pervaporasyon ile dehidrasyonu hedeflenmiştir. Bu amaçla UiO-66 yüklü karma matris PVA membranlar sentezlenmiştir. Membranlar çözeltiden döküm ve solvent buharlaştırma tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Saf PVA membrana UiO-66 ilavesinin membranın kimyasal bağ yapısında meydana getirdiği değişim FTIR ile analiz edilmiştir. Membranların morfolojik yapıları ise SEM analizleri ile belirlenmiştir. Membranların besleme karışımındaki bileşenlere ilgisini belirlemek için solvent tutma deneyleri yapılarak su ve bütanol tutma kapasiteleri belirlenmiştir. UiO-66 miktarının, besleme su konsantrasyonunun ve operasyon sıcaklığının membranın ayırma performansına etkisi incelenmiştir. En iyi ayırma performansı ağırlıkça %0.5 UiO-66 yükleme oranı, ağırlıkça %5 besleme su konsantrasyonu ve 40°C operasyon sıcaklığında elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Biyoyakıt, Bütanol, Pervaporasyon, PVA, UiO-66

Abstract

In this study, it was aimed to dehydration of butanol which has been seen as biofuel of future by pervaporation. For this purpose, UiO-66 loaded mixed matrix PVA membranes were synthesized. Membranes were prepared by using solution casting and solvent evaporation method. The change of chemical bonds of pristine membrane with addition of UiO-66 was analyzed by using FTIR. Morphological structure of membrane was determined by SEM analysis. In order to determine the affinity of membranes on components in feed mixture, solvent uptake test had been done. Effects of UiO-66 amount, feed water concentration and operation temperature were investigated on separation performance. The best separation performance had been determined as 0.5 wt.% of UiO-66 loading amount, 5 wt.% of feed water concentration and 40°C of temperature.

Keywords: Biofuel, Butanol, Pervaporation, PVA, UiO-66

* Derya ÜNLÜ; derya.unlu@btu.edu.tr, Tel: (0224) 300 38 28, orcid.org/0000-0001-5240-5876

1. Giriş

Fosil yakıtların tüketimi sonucunda ortaya çıkan küresel ısınma, fosil yakıtlara olan bağıllığı azaltarak yenilenebilir ve sürdürülebilir enerjiye olan ilgiyi önemli derecede arttırmıştır. Biyoyakıtlar, biyolojik proseslerle biyokütleden üretilen ve fosil yakıtlarla yer değiştirebilecek potansiyele sahip önemli bir alternatif yakıt olarak görülmektedirler. Biyoyakıtlar arasında biyobütanol benzin ile yer değiştirebilecek geleceğin yakıtı olarak görülen önemli bir enerji kaynağıdır. Biyobütanol, biyoetanol ile karşılaştırıldığında mükemmel yanma performansına ve yüksek oktan sayısına sahiptir. Benzin ve dizel ile modifikasyon gerektirmeden karışabilir olması otomotiv yakıtlarında uygulanabilirliğini arttırmaktadır (Tang vd., 2019). Bütanol genellikle biyokütleden fermantasyon yoluyla üretilmektedir, ancak bütanolün fermantasyon sonucundaki çözelti içerisindeki konsantrasyonu %3'ten daha azdır. Bu nedenle, ayırma işlemi iki aşamadan oluşur: (i) yüksek oranda bütanol ile zenginleştirilmiş bir karışım elde etmek için bütanolün seyreltik sulu çözeltilerden damıtma yoluyla (yaklaşık % 80.0 bütanol) geri kazanımı, ve (ii) ağırlıkça % 99.5'in üzerinde bir bütanol konsantrasyonuna dehidrasyonu. Bütanol dehidrasyonu için kullanılan geleneksel ayırma prosesleri (distilasyon, ekstraksiyon, adsorpsiyon) oldukça maliyetli ya da yoğun enerji gerektiren proseslerdir. Bütanolün fermantasyon ortamından ayrılması toplam proses maliyetinin %60-80'ini oluşturmaktadır. Bu da yüksek maliyet anlamına gelmektedir. Bu yüzden etkili ve ekonomik bir ayırma teknolojisinin gelişimi; biyoyakıtların düşük maliyette, ekonomik üretimi için gereklidir (Dong vd., 2014, Liu vd., 2013, Niemisto vd., 2013). Pervaporasyon, kimya ve enerji endüstrisinde distilasyon ve adsorpsiyon gibi geleneksel ayırma prosesleri ile yer değiştirebilecek alternatif bir membran destekli ayırma prosesidir. Pervaporasyon ekonomik, enerji ve çevre dostu bir prosesdir (Baker, 2000; Basile vd., 2016). Pervaporasyon prosesi ile ısıya duyarlı karışımları ve buhar ve sıvı faz dengesinde azeotropik noktaya ulaşan karışımları ayırmak mümkündür (Xu ve Chung, 2017).

Pervaporasyon, membran boyunca kısmi buharlaşma ile sıvı karışımların ayrıldığı membran destekli ayırma prosesidir. Pervaporasyon ile ayırma temelde iki adımda gerçekleşir: (i) sıvı fazdan adsorpsiyon ve membran boyunca difüzyon (ii) buhar fazdan desorpsiyon. Pervaporasyon prosesinde kullanılan

membran çözelti içinden seçici olduğu bileşenin geçişine izin vererek ayırma işlemini gerçekleştirmektedir (Huang vd., 2014).

Pervaporasyon membranlarını, polimerik ve inorganik membranlar olarak sınıflandırmak mümkündür. İnorganik membranlar, mükemmel termal, mekanik ve kimyasal dayanıma sahiptirler. Ancak yüksek kırılma yapıları ve yüksek üretim maliyetleri uygulama alanlarını sınırlar. İnorganik membranlarla kıyaslandığında, polimerik membranlar kolay üretimi, düşük maliyeti ve iyi ayırma performansı gibi avantajlarından dolayı pervaporasyonda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. İnorganik membranlar ile polimerik membranların performansını birleştirmek için organik polimerler içerisinde dağıtılmış inorganik dolguları içeren karma matris membranlar sentezlenmektedir. İnorganik partiküllerin, polimerik matrisler içerisine yerleştirilmesi ile yüksek geçirgenlik ve seçicilik özelliklerinin birleştirilerek iyi ayırma performansı sağlanmasının yanında aynı zamanda inorganik membranların sahip olduğu kırılma özelliği de ortadan kaldırılmış olunur. Zeolitler, metal oksitler, karbon nanotüpler, grafen oksitler ve metal organik kafes yapılar inorganik dolgu maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Bu inorganik dolgular arasında metal organik kafes yapılar, karma matris membranlar için geniş yüzey alanı, kontrol edilebilir gözeneklilik, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve polimer zincirleri ile uyumluluk gibi özelliklerinden dolayı gelişen malzemeler olarak görülmektedirler (Xu ve Chung, 2017).

Metal-organik kafes yapılar, metal iyonlarının birbirine bağlanması sağlayan organik köprü ligantlar ve metal iyonu ve/veya metal kümelerinin bir araya gelmesi ile oluşan, çok sayıda metal ve organik bağ kombinasyonu ile oluşabilen, yüksek yüzey alanına sahip gözenekli kristal malzemelerdir. Yapılarında bulunan organik bileşenlerden dolayı polimerlerle uyum sorunu yaşamamaktadırlar (Furukawa vd., 2013; Tu vd., 2018). Yüksek yüzey alanları, büyük gözenek hacmi gibi istenilen özellikte sentezlenebilmeleri metal organik kafes yapıların kullanım alanlarının çeşitlenmesini sağlamıştır (Dey vd. 2013; Huang vd. 2010). Pervaporasyon ile ayırma işlemi de metal organik kafes yapıların kullanımı son yıllarda oldukça yoğun ilgi görmektedir (Jin vd., 2019; Mao vd., 2019; Hua vd., 2014; Shi vd., 2012).

Metal organik kafes yapılardan biri olan UiO-66, yüksek gözeneklilik, mükemmel kimyasal ve

termal dayanım gibi pervaporasyon için uygun birçok önemli özelliğe sahiptir. Mükemmel kimyasal dayanım, karboksilat oksijenler ile Zr atomları arasındaki güçlü asit ve güçlü baz etkileşimleri arasındaki güçlü kovalent bağları ile sağlanmaktadır. Çok geniş pH aralığında suya ve organik solventlere yüksek kimyasal dayanım göstermektedirler (Xu ve Chung, 2017; Wang vd., 2017).

Bu çalışmada geleceğin biyoyakıtı olarak görülen biyobütanolün dehidrasyonu, UiO-66 yüklü karma matris PVA membran ile pervaporasyon prosesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. UiO-66/PVA karma matris membranın bağ yapıları FTIR ile analiz edilmiş, yapısal karakterizasyonu ise SEM analizi ile belirlenmiştir. Biyobütanolün dehidrasyonuna; membran yüklenen UiO-66 miktarının, besleme konsantrasyonunun ve operasyon sıcaklığının etkisi incelenmiştir.

2. Gereç ve Yöntem

2.1. Materyal

Membran hazırlamada kullanılan polimer PVA Sigma Aldrich, membran çapraz bağlama kimyasalları glutaraldehit Sigma Aldrich, aseton ve hidroklorik asit JT Baker Chemicals firmasından temin edilmiştir. Metal organik kafes yapı UiO-66 sentezinde kullanılan kimyasallardan tereftalik asit, asetik asit ve dimetilformamid Sigma Aldrich firmasından, zirkonyum klorid ise aber GmbH firmasından satın alınmıştır.

2.2. UiO-66 Sentezi

Ağırlıkça %0.42 ZrCl₄, ağırlıkça %0.30 tereftalik asit ve hacimce %3 asetik asit, dimetilformamid (DMF) ile 100°C sıcaklıkta 24 saat boyunca karıştırılmıştır. 24 saatin sonunda karışım oda sıcaklığında soğutulmaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına soğuyan karışım santrifüj edilerek UiO-66 elde edilmiştir. Elde edilen UiO-66 birkaç kez DMF ile yıkanarak kullanıma hazır hale getirilmiştir (Xu ve Chung, 2017).

2.3. Membran Sentezi

Ağırlıkça %5 PVA 90°C'de suda çözülerek polimerik membran çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra sentezlenen metal organik kafes yapı UiO-66 belirlenen oranlarda (PVA miktarının ağırlıkça %1-5 oranında) membran çözeltisine ilave edilerek homojen bir karışım elde edilinceye kadar manyetik karıştırıcı da karıştırılmıştır. Hazırlanan karma matris membran cam yüzeye

dökülerek %35 bağıl neme sahip ortamda oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruma işlemi tamamlandıktan sonra membranın suda çözünmesini engellemek için çapraz bağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlama işlemi 30 ml aseton 10 ml su, 2 ml H₂SO₄ ve 2 ml glutaraldehyden oluşan çapraz bağ çözeltisinde membranların 12 saat bekletilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Membran çapraz bağ banyosundan çıkarıldıktan sonra üzerinde kalan kimyasallardan arındırmak için saf su ile yıkanarak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

2.4. Membran Karakterizasyonu

Membrana ilave edilen UiO-66 metal organik kafes yapının membranın bağ yapılarında meydana getirdiği değişim FTIR ile analiz edilerek saf PVA membran ile karşılaştırma yapılmıştır. Saf ve UiO-66 yüklü PVA membranların morfolojik yapıları ise yüzey görüntüleri alınarak SEM analizi ile belirlenmiştir.

2.5. Membranların Su Tutma Kapasitesinin Belirlenmesi

Çalışmada kullanılan membranların beslemedeki bileşenlere ilgisini belirlemek için alkol ve suda, solvent tutma testleri yapılmıştır. Ağırlığı belirlenmiş kuru membran numuneleri bütanol ve suya ayrı ayrı daldırılmıştır. Bütanol ve suda şişen membran numuneleri farklı zaman aralıklarında alınarak öncelikle yüzeyde kalan solvent ve suyu gidermek için filtre kağıdı ile kurulanmış, sonrasında ağırlıklarını belirlemek için tartımları alınmıştır. Membran ağırlığı sabit kalana kadar ölçümlere devam edilmiştir. Membranın ağırlığının sabit kalması, membranın sorpsiyon dengesine ulaştığını göstermektedir. Membranların solvent ve su tutma kapasiteleri Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Su Tutma Kapasitesi (\%)} = \frac{W_{\text{kuru}} - W_{\text{denge}}}{W_{\text{kuru}}} \quad (1)$$

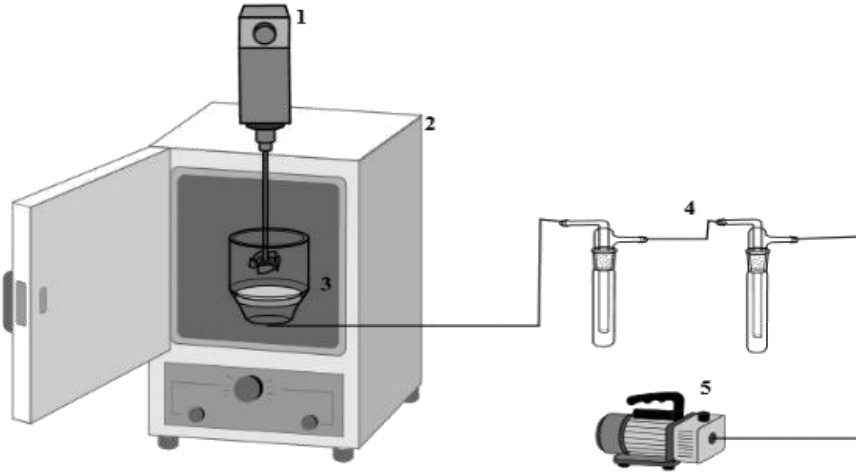
Eşitlik 1 'de W_{kuru} kuru membranın ağırlığını, W_{denge} ise sorpsiyon dengesine ulaşan membranın ağırlığını ifade etmektedir.

2.6. Biyobütanolün Pervaporasyon ile Dehidrasyonu

Biyobütanolün dehidrasyonu Şekil 1'de görülen laboratuvar ölçekli pervaporasyon ünitesinde gerçekleştirilmiştir. Pervaporasyon ünitesinde katkısız PVA membran ve bir çeşit metal organik kafes yapı olan UiO-66 yüklü karma matris PVA

membran kullanılmıştır. Dehidrasyon işleminin istenilen sıcaklıkta gerçekleştirilebilmesi için membran hücresi etüv içerisine yerleştirilmiştir. Böylece sıcaklık kontrolü etüv ile sağlanmıştır. Besleme çözeltisi, ayırma işlemi boyunca membran hücresine yerleştirilen bir mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Pervaporasyon ünitesinde membran hücresinde besleme karışımının bulunduğu bölüm atmosferik basınçta iken, alt akım vakum basıncı altında 5 mbar'da tutulmuştur. Alt akım ve üst akım arasındaki bu basınç farkı membran boyunca taşınım için bir itici güç oluşturmuştur. Kullanılan membranlar hidrofilik özellikte olduğu için besleme karışımı içerisinden bulunan su membrandan geçerek, alt akımdaki düşük vakum basıncı altında buharlaşarak ayrılmıştır. Buhar

fazda elde edilen geçen akım, yoğunlaştırılarak tekrar sıvı fazda elde edilmiştir. Yoğunlaştırma işlemi, sıvı azot ile doldurulmuş geçen akım toplama kapanlarında gerçekleştirilmiştir. Geçen akım toplama kapanlarından alınan numuneler kalibre edilmiş el tipi alkol refraktometresi ve Agilent marka GC-7820A model gaz kromatografisi kullanılarak analiz edilmiş, numunedeki bileşen konsantrasyonları belirlenmiştir. Termal iyonlaşma dedektörü ile HP-INNOWAX kapiler kolon kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak azotun kullanıldığı analizi metodunda dedektör sıcaklığı 250°C'dir. Fırın programına göre; 1 dakika 60°C sabit sıcaklıkta tutulmuş, 5°C/dakika hızla 8 dk'da 100°C sıcaklığa çıkarılmış, ardından 10°C/dakika hızla 220°C sıcaklığa çıkarılmıştır.



Şekil 1. Pervaporasyon ünitesi (1) Mekanik karıştırıcı (2) etüv (3) membran hücresi (4) geçen akım toplama kapanları (5) vakum pompası

Biyobütanolün dehidrasyonunda kullanılan pervaporasyon prosesinin ayırma başarısı akı ve seçicilik değerleri hesaplanarak belirlenmiştir. Akı, birim zamanda birim alanda membran boyunca taşınan madde miktarıdır. Kullanılan membranın yüzey alanı 9.62 cm² olup, belirli zaman aralıklarında alınan numunenin akı değeri Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$J = \frac{m}{A \cdot t} \quad (2)$$

Buradaki J, akıyı (kg/m².h); m, kapanlarda biriken numune miktarını (kg), A; membran alanını (m²), t ise zamanı (saat) göstermektedir.

Seçicilik ise Eşitlik 3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\alpha = \frac{C_{\text{su,geçen}} / C_{\text{bütanol,geçen}}}{C_{\text{su,besleme}} / C_{\text{bütanol,besleme}}} \quad (3)$$

C_{su,geçen} ve C_{bütanol,geçen}, su ve bütanolün geçen akımdaki konsantrasyonları, C_{su,besleme} ve C_{bütanol,besleme} ise su ve bütanolün besleme karışımındaki konsantrasyonlarıdır.

3. Bulgular ve Tartışma

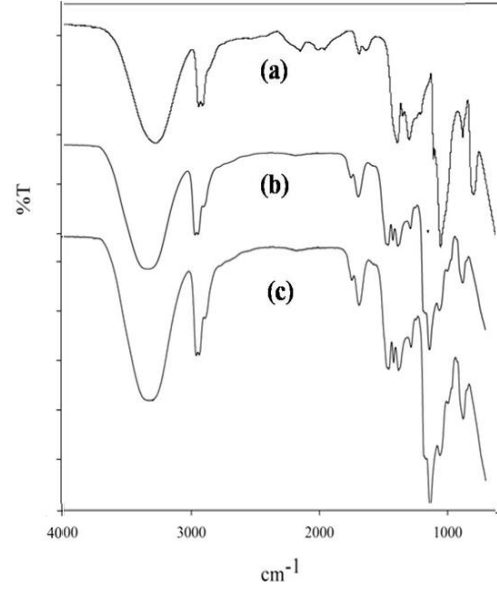
3.1. Membran Karakterizasyonu

Saf PVA membran ile UiO-66 yüklü karma matris membranın FTIR analizleri Şekil 2'de görülmektedir. UiO-66 ilavesinin PVA'nın bağ yapısında belirgin bir değişiklik yapmadığı

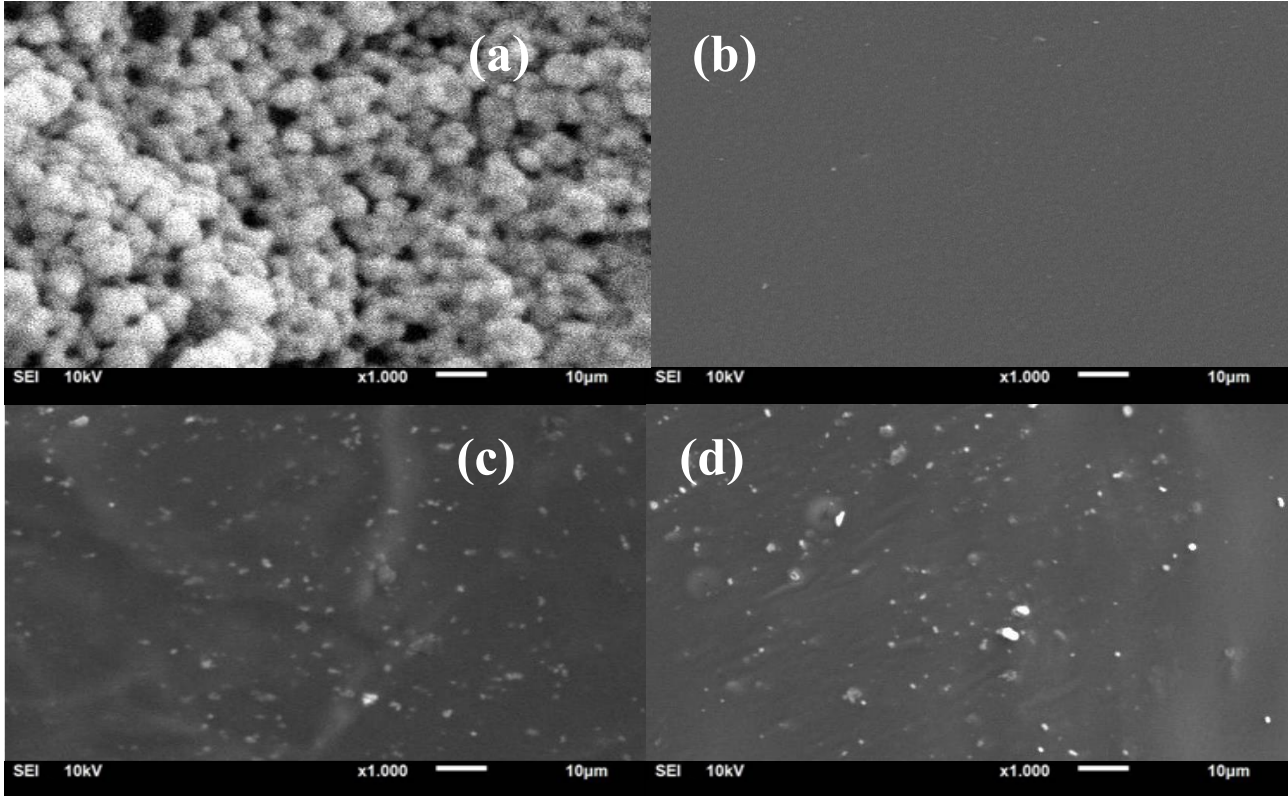
gözlenmiştir. Saf PVA membranın -OH, C-H ve C-OH bağları sırasıyla 3314, 2928 ve 1090 cm^{-1} 'de görülmektedir (Şekil 2a). UiO-66 yüklü karma matris PVA membranın -OH piki, PVA ile UiO-66 arasında oluşan hidrojen bağlarından dolayı 3246 cm^{-1} 'e kayar (Wu vd., 2018). 1675, 1507, 1157, 1094, 1020, ve 850 cm^{-1} 'de görülen pikler membran içindeki metal organik kafes yapı UiO-66'nın varlığını ifade etmektedir (Şekil 2b ve 2c). Sekiz kez kullanım sonrasında UiO-66 yüklü karma matris membran yeniden analiz edilmiş, membranın kimyasal bağ yapısında değişim olmadığı, yapıdaki UiO-66'ların varlığını koruduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 2c).

Şekil 3'te sentezlenen UiO-66 parçacıklarının, saf PVA membranın, kullanılmamış ve kullanılmış UiO-66 yüklü PVA membranların yüzey görüntüleri verilmiştir. Şekil 3a'da sentezlenen UiO-66 metal organik kafes yapısı görülmektedir. Membranların SEM görüntülerine bakıldığında ise saf PVA membranın yüzeyinin homojen olduğu ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür (Şekil 3b). UiO-66 yüklü PVA membranın ise yüzeyinde görülen açık renkli parçacıklar membranın yapısındaki UiO-66 parçacıklarının varlığını göstermektedir (Şekil 3c). Deneysel çalışmalar esnasında, membranlarda yapısal deformasyon gözlenmemiştir. Sekiz kez ayırma

işleminde kullanılan membranın SEM görüntülerine bakıldığında ise membran yüzeyinde UiO-66 parçacıklarının varlığı açıkça görülmektedir (Şekil 3d). Bu durum, membranın kararlı bir aktiviteye ve güçlü bir mekanik dirence sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 2. FTIR spektrumu (a) Saf PVA membran (b) Kullanılmamış UiO-66 yüklü PVA membran (c) Kullanılmış UiO-66 yüklü PVA membran



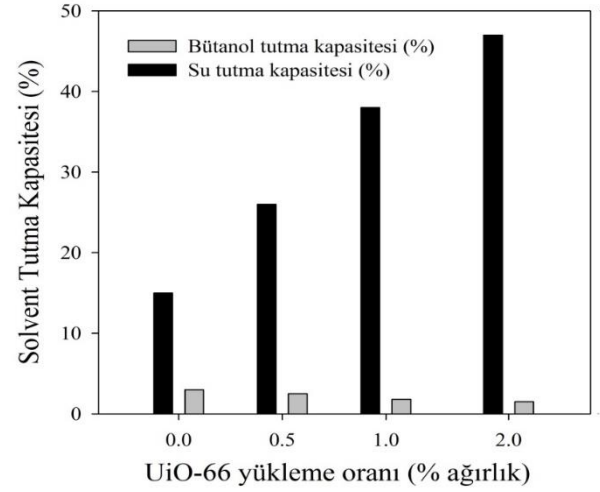
Şekil 3. SEM yüzey görüntüleri (a) UiO-66 (b) Saf PVA membran (c) UiO-66 yüklü PVA membran (d) Ayırmada kullanılmış UiO-66 yüklü PVA membran

3.2. Membranların Su Tutma Kapasiteleri

Solvent ve su tutma kapasitesi membranların su ve bütanole olan ilgisi hakkında bilgi vermektedir. UiO-66 yükleme oranı arttıkça su tutma oranı %15'ten %47'ye artmıştır. Membranlara ilave edilen UiO-66 partikülleri yüksek su çözünürlüğü sağlar. Diğer yandan UiO-66 miktarı arttıkça bütanol tutma oranı azalmıştır. Bu durum membranın su sorpsiyon yani su çözünürlük seçiciliğinin UiO-66 yüklemesi ile artmasının bir sonucudur. UiO-66 partikülünün ligandı terafitalik asit, hidrofilik fonksiyonel gruplar içermektedir. Bu fonksiyonel gruplar, su ile etkileşime girerek suyun tutulma miktarını artırır. Bu nedenle de UiO-66 oranı arttıkça membranın su tutma kapasitesi artarken, bütanol tutma kapasitesi azalmıştır. Şekil 4'te bu durum açıkça görülmektedir.

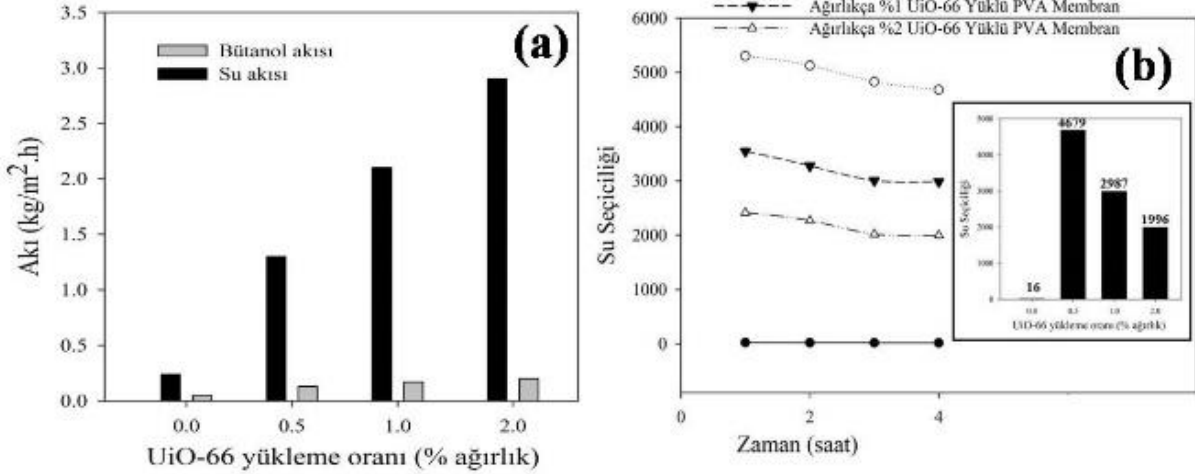
3.3. Pervaporasyon Deneyi Sonuçları

Metal organik kafes yapıların karma matris membranlara ilavesi, membranların ayırma performansını etkileyen önemli bir faktördür. Bu çalışmada da metal organik kafes yapı UiO-66



Şekil 4. UiO-66 yükleme oranının solvent tutma kapasitesine etkisi

yüklü karma matris PVA membranları farklı UiO-66 yükleme oranlarında hazırlanmış ve biyobütanolün pervaporasyon ile dehidrasyon işleminde ayırma performansları incelenmiştir. Elde edilen akı ve seçicilik değerlerine UiO-66 yükleme oranının etkisi Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. UiO-66 yükleme oranının akı ve seçiciliğe etkisi (40°C, ağırlıkça %5 besleme su konsantrasyonu)

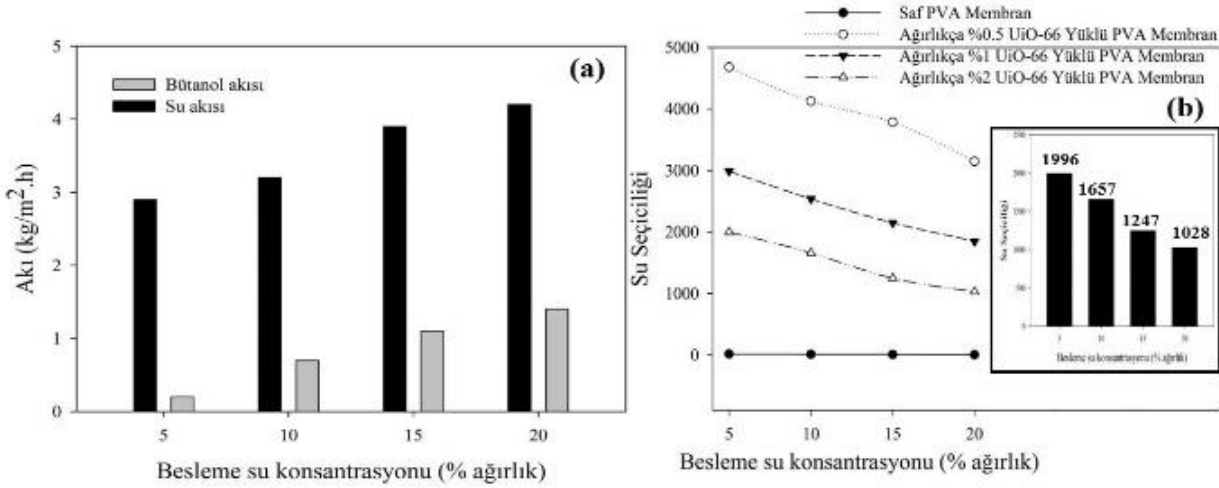
UiO-66 miktarı arttıkça PVA ve UiO-66 arasında kurulan hidrojen bağları ile ilgili olarak membranın sertliği ve dayanımı artmaktadır. PVA'ya ilave edilen UiO-66 membranın hidrofilitasını artırarak Bölüm 3.2'de de belirtildiği gibi yüksek su tutma kapasitesi gösterir. Ancak membranın şişerek zayıf özellik göstermemesi UiO-66'nın suya dirençli bir yapıya sahip olması nedeniyle UiO-66 ilavesinin membranın mekanik dayanımını da arttırdığını

göstermektedir (Liu vd. 2015; Miyamoto vd. 2017). Ancak yapılan su tutma testleri ile ve yapılan literatür araştırmalarına göre, PVA'ya yüksek miktarda UiO-66 yüklemesinin aglomerasiyona neden olacağı ve bunun membranın sertliğini azaltıp, şişmeyi daha fazla arttıracığı öngörülmüştür (Wu vd. 2018). Bu sebeple membrana maksimum %2 oranında UiO-66 eklenmiştir. UiO-66 yükleme oranı membran çözeltisi içerisindeki PVA miktarının ağırlığı

temel alınarak hesaplanmıştır. Ağırlıkça %95 bütanol içeren bütanol/su karışımında membranların gösterdiği ayırma performansı Şekil 5'te görülmektedir. Saf PVA membran 0.24 kg/m².h su akısı ve 16 seçicilik değerine sahipken, UiO-66 yüklü karma matris membranların akı ve seçicilik değerleri her oranda saf membrandan daha yüksek elde edilmiştir. Ağırlıkça %0.5, %1 ve %2 UiO-66 yüklü karma matris membranların akı değerleri sırasıyla 1.3, 2.1, 2.9 kg/m².h iken

seçicilik değerleri 4679, 2987 ve 1996 olarak elde edilmiştir (Wang vd., 2017). Seçicilik değeri membranın şişmesine bağlı olarak zamanla azalmasına rağmen saf PVA membrana göre oldukça yüksek değerdedir.

Besleme su konsantrasyonunun akı ve seçiciliğe etkisi Şekil 6'da gösterilmiştir. Deneyler 40°C sıcaklıkta, ağırlıkça %2 UiO-66 yüklü membran ile gerçekleştirilmiştir.



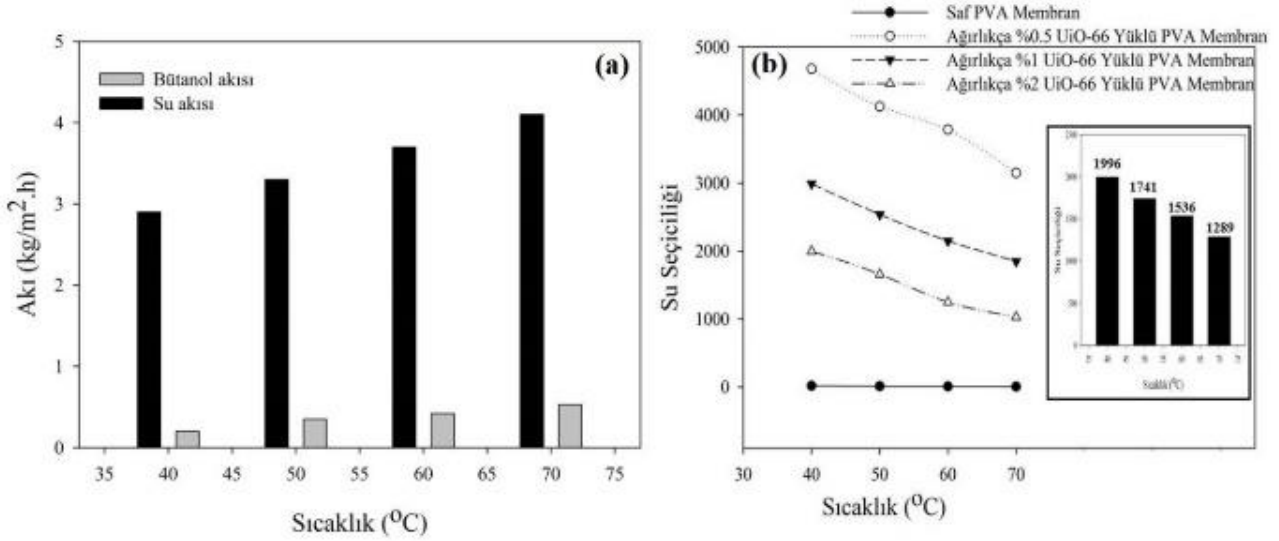
Şekil 6. Besleme su konsantrasyonunun (a) akı (40°C, ağırlıkça %2 UiO-66 yüklü membran) ve seçiciliğe etkisi (40°C)

Besleme su konsantrasyonu arttıkça kısmi su akısı ile birlikte bütanolün akısı da artmaktadır. Besleme su konsantrasyonu ile akı ilişkisi membrandaki polimer molekülleri ile geçen akıdaki moleküller arasındaki etkileşim ile açıklanmaktadır. Başka bir deyişle PVA hidroksil gruplara sahip hidrofilik bir polimerdir. Bu yüzden yüksek polariteye sahiptir ve suyla hidrojen bağı yaparak güçlü etkileşimler kurar. Yüksek besleme su konsantrasyonunda çok sayıda su molekülü membran ile temas eder. Bu yüzden daha fazla su molekülü membrana sorulanır. Bu da membranda yüksek şişme derecesi ile sonuçlanır. Şişmiş membran daha fazla su molekülünün difüze olmasına izin verir ve suyun geçiş akısı, besleme su içeriği arttıkça artar. Bütanolün akısı da besleme su konsantrasyonunun artması ile artış gösterir. Suyun polimerik membran üzerinde plastikleştirme etkisi sonucu artan serbest hacim, membrandan bütanolün de difüzyonunu artırır ve bu durum bütanol akısının da artması ile sonuçlanır. Ancak bütanolün akı değeri suyun akı değerinin yanında her zaman daha düşüktür. Bu durum membranın hidrofilik yapısı ile ilgilidir. PVA hidrofilik bir membran olduğundan suya daha fazla ilgi gösterir. Membran sentezinde kullanılan polimerik malzemeler ile bileşenler arasındaki ilgiyi

tanımlamak için en basit yaklaşım çözünürlük parametresidir. PVA'nın ve suyun çözünürlük parametresi sırasıyla 39.1 ve 47.9'dur. Bütanolün ise 16 olarak belirlenmiştir (Tsou vd., 2013). Çözünürlük parametresi teorisine göre bileşenlerin çözünürlük parametreleri değerleri birbirine ne kadar yakınsa, bu durum malzemelerin güçlü etkileşimde olduğunu gösterir. Bu nedenle suyun akı ve seçicilik değeri bütanole göre her zaman daha yüksektir. Su akısındaki artış ile kıyaslandığında bütanol akısının artışı, besleme su konsantrasyonunun artışı ile daha yavaş artış gösterir (Guo vd., 2004, Jalal vd., 2015). Ancak bütanolün akısındaki artış, seçicilik değerlerinde düşüş anlamına gelmektedir. Çünkü membran, asıl hedef olan su ile birlikte bütanolünde geçişine izin vermektedir. Bu nedenle besleme konsantrasyonu arttıkça bütanol geçişi artmış, suyun seçicilik değeri azalmıştır. Ağırlıkça %2 UiO-66 yüklü PVA karma matris membran kullanıldığında besleme su konsantrasyonu %5'ten %20'ye arttıkça suyun akı değeri 2.9 kg/m².h'ten 4.2 kg/m².h'e artarken seçicilik değeri 1996'dan 1028'e düşüş göstermiştir. Farklı UiO-66 yükleme oranlarındaki membranlar kıyaslandığında ise en yüksek seçicilik değeri %0.5 UiO-66 yüklü membranda 3147 olarak elde edilmiştir.

Sıcaklığın membranın ayırma performansına etkisini incelemek için ağırlıkça %2 UiO-66 yüklü PVA karma matris membran ile %5 besleme konsantrasyonundaki biyobütanolün pervaporas-

yon ile dehidrasyonu deneyleri yapılmıştır. Şekil 7'de sıcaklıkla akı ve seçicilik değerlerinin değişimi görülmektedir.



Şekil 7. Sıcaklığın (a) akı (ağırlıkça %5 besleme su konsantrasyonu, ağırlıkça %2 UiO-66 yüklü membran) ve seçiciliğe etkisi (ağırlıkça %5 besleme su konsantrasyonu)

Sıcaklığın ayırma performansına etkisini yorumlamak için sıcaklıkla membranın yapısal özelliklerinde meydana gelen değişim ile birlikte sıcaklığın itici güce etkisi de incelenmelidir. Sıcaklığın artışı, beslemedeki bileşenlerin doymuş buhar basınçlarını hızlı bir şekilde artırır. Bu durum, karışımdaki su ve bütanolün membrandan geçiş miktarını artırır. Bu yüzden su ve bütanolün sıcaklıkla birlikte akılarında görülen artış, itici güçte meydana gelen artış ile açıklanabilir. Bununla birlikte sıcaklığın artması, polimer zincirlerinin hareketinin artması ile polimer matrisinde ulaşılabilir daha fazla serbest hacim yaratır ve moleküllerin difüzyonu artar. Suyun difüzyonundaki artış ile birlikte membranın şişme derecesinin artmasına bağlı olarak bütanolünde geçişi artar ve sıcaklık arttıkça bütanolün akısı da artış gösterir. Sıcaklık 40°C'den 70°C'ye arttıkça suyun akısı 2.9 kg/m².h'ten 4.1 kg/m².h'ye artarken, bütanolün akısı da 0.2 kg/m².h'ten 0.53 kg/m².h'ye artar. Sıcaklık artışı ile bileşenlerin akı değerlerinde artış gözlenirken seçicilik azalır. Membranın seçiciliği, difüzyon seçiciliği ve çözünürlük seçiciliğinden oluşur. Seçicilik değerleri de sıcaklıkla değişim gösterir. Hidrofilik karma matris PVA membran kullanılması dolayısıyla membran, suya yüksek çözünürlük ve difüzyon seçiciliği göstermektedir. Ancak sıcaklık polimer zincirlerinin hareketini arttırdıkça, membran su ve bütanol için daha fazla serbest hacim, daha geniş difüzyon yolu sağlar. Bu

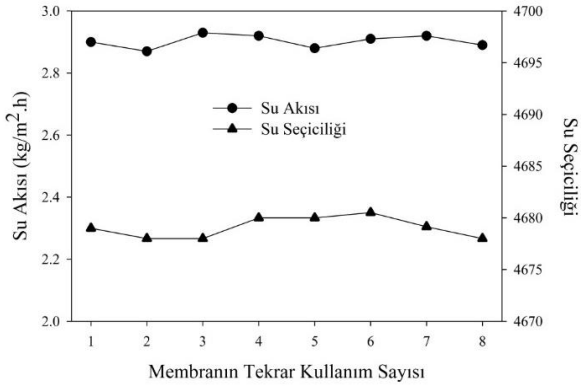
durum, kinetik çapı daha büyük olan bütanolün (suyun kinetik çapı: 2.6 ve bütanolün kinetik çapı: 5.1 Å) membrandan transferini kolaylaştırır. Sıcaklık artışı suyun çözünürlük seçiciliğini arttırsa da, su ile birlikte bütanolünde membrandan transfer olması difüzyon seçiciliğini azaltır. Bu iki etkiye bütünü ile bakıldığında membran seçiciliğinin sıcaklıkla azaldığı görülmektedir (Guo vd., 2004, Jalal vd., 2015). Sıcaklık 40°C'den 70°C'ye arttıkça suyun seçicilik değerinin 1996'dan 1289'a düştüğü görülmüştür. Sıcaklık arttıkça her UiO-66 yükleme oranında da suyun seçicilik değerinin azaldığı görülmüştür. Çünkü polimer matrisi artan sıcaklıkla esneklik kazanırken, UiO-66 ilavesi de suyun çözünürlüğünü artırarak membrandan suyun transferini kolaylaştırmıştır. Artan su transferi ve polimer zincirindeki elastikiyet polimerik membranın şişme derecesini artırarak difüzyon kanallarını genişleteceğinden su ile birlikte bütanolünde membrandan taşınımı gerçekleşir. Bu nedenle seçicilik azalma göstermektedir. 60°C'de ağırlıkça %0.5 UiO-66 yüklü membranda su seçiciliği değeri 3785 iken %2 UiO-66 yüklü membranda bu değer 1247'dir. Bu belirgin düşüş yukarıda ifade edilen çifte etkinin sonucudur.

3.4. Membranın Tekrar Kullanılabilirliği

Membranın ayırma performansında tekrar kullanılabilirliğinin etkisi en yüksek ayırma

performansının elde edildiği, ağırlıkça %0.5 UiO-66 yüklü membran ile %5 besleme su konsantrasyonunda, 40°C sıcaklıkta incelenmiştir. Tekrar deneyleri sonucunda elde edilen su akışı ve su seçiciliği değerleri Şekil 8'de gösterilmiştir.

UiO-66 yüklü membran, ayırma işlemi sonucu membran hücresinden çıkarılmış; aynı koşullar altında 8 kez tekrar kullanılmıştır. Her kullanımdan sonra saf su ile yıkanmış, 60°C'de etüvde kurutulmuştur. İlk kullanımdan 8. kullanıma kadar benzer su akışı ve su seçiciliği değerleri elde edilmiştir. İlk kullanım sonrasında 2.9 kg/m².h su akışı ve 4679 su seçiciliği değeri elde edilirken, membranın tekrar kullanımı sonrasında da bu değerler çok fazla değişim göstermemiş, Şekil 8'den de görüleceği üzere birbirine oldukça yakın değerler elde edilmiştir.



Şekil 8. Membranın tekrar kullanılabilirliği (40°C, ağırlıkça %5 besleme su konsantrasyonu, ağırlıkça % 0.5 UiO-66 yüklü PVA membran)

Elde edilen bu sonuçlar membranın kararlı bir ayırma performansına sahip olduğunu göstermiştir. Bu nedenle kullanılan membranın, mekanik ve kimyasal olarak kararlı ve tekrar kullanılabilir olduğu sonucuna varılmıştır.

3.5. Literatür Karşılaştırması

UiO-66 yüklü karma matris PVA membran kullanılarak bütanolün dehidrasyonunda elde edilen akı ve seçicilik değerleri, literatürde pervaporasyon ile ayırma deneylerinde kullanılan UiO-66 yüklü membranların ayırma performansları ile karşılaştırılmıştır. Literatürde, UiO-66 yüklü karma matris PVA membranın bütanolün dehidrasyonunda kullanıldığı çalışmaya rastlanılmamıştır. Literatürde bütanolün zenginleştirilmesi için yapılmış çok sayıda çalışma var iken, hidrofilik membranlarla dehidrasyonu için yapılan çalışma sayısı oldukça azdır. Tablo 1'de bütanolün dehidrasyonunda kullanılan farklı membranların pervaporasyon deneyleri sonucunda elde edilen akı ve seçicilik değerleri verilmiştir.

Tablo 1'de verilen sonuçlara bakıldığında, bu çalışmada kullanılan UiO-66 yüklü karma matris membranların literatürde kullanılan membranlara göre daha yüksek ayırma performansı sergilediği görülmüştür. UiO-66 yüklü karma matris membranların, biyoyakıt bütanolün dehidrasyonunda etkili olduğu, farklı dehidrasyon çalışmalarında da kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Tablo 1. Akı ve seçicilik değerlerinin literatür ile karşılaştırılması

Membran	Besleme su konsantrasyonu (wt.%)	Sıcaklık (°C)	Ak ₁ (kg/m ² .h)	Su seçiciliği	Referans
Pervap®2510	5	80	0.8	7	Guo vd., 2004
PVA PERVAP 2510	10	60	0.5	3500	Gallego vd., 2002
GO/mPAN	10	70	4.34	1791	Tsou vd., 2013
PVA-SA	10	45	0.59	606	Pfromm vd., 2010
PVA/seramik	5	80	1	450	Liu vd., 2011
PVA-sitrik asit	10	30	0.082	171	Scharnagl vd., 1996
UiO-66/PVA	5	40	2.9	4679	Bu çalışma

4. Sonuçlar

Bu çalışmada biyoyakıt bütanolün pervaporasyon prosesi ile dehidrasyonu için saf ve UiO-66 yüklü karma matris PVA membranlar sentezlenmiştir. UiO-66 yüklü karma matris membranların ayırma performansının saf membrana göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Membrandaki UiO-66 miktarı arttıkça membranın su tutma kapasitesi artarken alkol tutma kapasitesi azalmıştır. Bu da membrandaki UiO-66 miktarı arttıkça su seçiciliğinin artması demektir. UiO-66 partiküllerinin membrandaki varlığı, suyun difüzyonunu ve çözünürlüğünü arttırdığı için UiO-66 yüklü karma matris PVA membranlarda akı ve seçicilik değeri daha yüksek elde edilmiştir. Besleme su konsantrasyonundaki artış, membranın şişme derecesini arttırarak serbest hacmi arttırırken, sıcaklıktaki artış polimer zincirlerin hareketliliğini arttırarak bileşenlerin difüzyonunu kolaylaştırmıştır. Bu da su ve bütanolün akı değerlerinin artmasına neden olmuştur. Suyun akısı yüksek bir artış gösterirken, bütanolün akısı suya göre daha düşük bir artış göstermiştir. Ancak su ile birlikte bütanolün akısında meydana gelen bu artış, membranın su seçicilik değerlerinin düşmesine neden olmuştur. Membran en yüksek ayırma performansını 2.9 kg/m² h akı değeri ve 4679 su seçiciliği değeri ile ağırlıkça %0.5 UiO-66 yüklü membran ile %5 besleme su konsantrasyonunda, 40°C sıcaklıkta göstermiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda UiO-66 yüklü karma matris PVA membranın biyoyakıt bütanolün pervaporasyon prosesi ile dehidrasyonunda oldukça başarılı bir performans sergilediği ve etkili ve seçici bir ayırmanın gerçekleştirilmesi için umut vaat eden bir membran olduğu sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından 182N04 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması

Bu makalede olası bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Kaynaklar

Baker, R.W., 2000. Encyclopedia of Separation Science, In Wilson, I.D., Adlard E.D., Cooke M., Poole C. F. (Eds.), Academic Press.Germany. Pp. 205-205.

- Basile, A., De Falco M., Centi, G. ve Iaquaniello, G., 2016. Membrane Reactor Engineering: Applications for a Greener Process Industry, Wiley, United Kingdom, 344 p.
- Dey, C., Kundu, T., Biswal, B.P., Mallick, A. ve Banerjee, R., 2013. Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. Acta Crystallographica Section B, 70, 3-10.
- Dong, Z., Liu, G., Liu, S., Liu, Z. ve Jin, W., 2014. High performance ceramic hollow fiber supported PDMS composite pervaporation membrane for bio-butanol recovery. Journal of Membrane Science, 450, 38-47.
- Furukawa, H., Cordova, K.E., O'Keeffe, M. ve Yaghi, O.M., 2013. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. Science, 341, 1230444.
- Gallego, L.T., Edwards, E., Lobiundo, G. ve Freitas dos Santos, L., 2002. Dehydration of water/t-butanol mixtures by pervaporation: comparative study of commercially available polymeric, microporous silica and zeolite membranes. Journal of Membrane Science, 197(1-2), 309-319.
- Guo, W.F., Chung, T.S. ve Matsuura, T. 2004. Pervaporation study on the dehydration of aqueous butanol solutions: a comparison of flux vs. permeance, separation factor vs. selectivity. Journal of Membrane Science, 245(1-2), 199-210.
- Hua, D., Ong, Y.K., Wang, Y., Yang, T. ve Chung, T.S., 2014. ZIF-90/P84 mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol. Journal of Membrane Science, 453, 155-167.
- Huang, A., Bux, H., Steinbach, F. ve Caro, J., 2010. Molecular-Sieve Membrane with Hydrogen Permselectivity: ZIF-22 in LTA Topology Prepared with 3-Aminopropyltriethoxysilane as Covalent Linker. Angewandte Chemie International Edition, 49, 4958-4961.
- Huang, B., Liu, Q., Caro, J. ve Huang, A., 2014. Iso-butanol dehydration by pervaporation using zeolite LTA membranes prepared on 3-aminopropyltriethoxysilane-modified alumina tubes. Journal of Membrane Science, 455, 200-206.
- Jalal, T.A., Bettahalli, N.M.S., Le, N.L. ve Nunes, S.P., 2015. Hydrophobic Hyflon AD/Poly(vinylidene fluoride) Membranes for Butanol Dehydration via Pervaporation. Industrial & Engineering Chemistry Research, 54(44), 11180-11187.

- Jin, H., Mo, K., Wen, F. ve Li, Y., 2019. Preparation and pervaporation performance of CAU-10-H MOF membranes. *Journal of Membrane Science*, 577, 129-136.
- Liu, S., Liu, G., Zhao, X. ve Jin, W., 2013. Hydrophobic-ZIF-71 filled PEBA mixed matrix membranes for recovery of biobutanol via pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 446, 181-188.
- Liu, X., Demir, N.K., Wu, Z. ve Li, K., 2015. Highly Water-Stable Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66 Membranes Supported on Alumina Hollow Fibers for Desalination. *Journal of the American Chemical Society*, 137(22), 6999-7002.
- Liu, X., Li, Y., Liu, Y., Zhu, G., Liu, J. ve Yang, W., 2011. Capillary supported ultrathin homogeneous silicalite-poly(dimethylsiloxane) nanocomposite membrane for bio-butanol recovery. *Journal of Membrane Science*, 369(1-2), 228-232.
- Mao, H., Zhen, H.G., Ahmad, A., Zhang, A.S. ve Zhao, Z.P., 2019. In situ fabrication of MOF nanoparticles in PDMS membrane via interfacial synthesis for enhanced ethanol permselective pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 573, 344-358.
- Miyamoto, M., Hori, K., Goshima, T., Takaya, N., Oumi, Y. ve Uemiya, S., 2017. An Organoselective Zirconium-Based Metal-Organic-Framework UiO-66 Membrane for Pervaporation. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017(14), 2094-2099.
- Niemistö, J., Kujawski, W. ve Keiski, R.L., 2013. Pervaporation performance of composite poly(dimethyl siloxane) membrane for butanol recovery from model solutions. *Journal of Membrane Science*, 434, 55-64.
- Pfromm, P.H., Amanor-Boadu, V., Nelson, R., Vadlani, P. ve Madl, R., 2010. Bio-butanol vs. bio-ethanol: A technical and economic assessment for corn and switchgrass fermented by yeast or *Clostridium acetobutylicum*. *Biomass and Bioenergy*, 34(4), 515-524.
- Scharnagl, N., Peinemann, K.V., Wenzlaff, A., Schwarz, H.H. ve Behling, R.D., 1996. Dehydration of organic compounds with SYMPLEX composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 113(1), 1-5.
- Shi, G.M., Yang, T. ve Chung, T.S., 2012. Polybenzimidazole (PBI)/zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of alcohols. *Journal of Membrane Science*, 415-416, 577-586.
- Tang, W., Lou, H., Li, Y., Kong, X., Wu, Y. ve Gu, X., 2019. Ionic liquid modified graphene oxide-PEBA mixed matrix membrane for pervaporation of butanol aqueous solutions. *Journal of Membrane Science*, 581 (1), 93-104.
- Tsou, C.-H., An, Q.F., Lo, S.C., De Guzman, M., Hung, W.S., Hu, C.C., Lee, K.R. ve Lai, J.Y., 2015. Effect of microstructure of graphene oxide fabricated through different self-assembly techniques on 1-butanol dehydration. *Journal of Membrane Science*, 477, 93-100.
- Tu, T.N., Nguyen, M.V., Nguyen, H.L., Yulianto, B., Cordova K.E. ve Demir S., 2018. Designing bipyridine-functionalized zirconium metal-organic frameworks as a platform for clean energy and other emerging applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 364, 33-50.
- Wang, N., Zhang, G., Wang, L., Li, J., An, Q. ve Ji, S., 2017. Pervaporation dehydration of acetic acid using NH_2 -UiO-66/PEI mixed matrix membranes. *Separation and Purification Technology*, 186, 20-27.
- Wu, G., Li, Y., Geng, Y., Lu, X. ve Jia, Z., 2018. Adjustable pervaporation performance of Zr-MOFs/poly(vinyl alcohol) mixed matrix membranes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 94(3), 973-981.
- Xu, Y.M. ve Chung, T.S., 2017. High-performance UiO-66/polyimide mixed matrix membranes for ethanol, isopropanol and n-butanol dehydration via pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 531, 16-26.

Kuraklık Stresi ve Bitki Proteomiği

Drought Stress and Plant Proteomics

Mustafa YILDIZ^{*a}, Fadimana KAYA^b, Hakan TERZİ^c

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, 03100, Afyonkarahisar

• Geliş tarihi / Received: 21.05.2019 • Düzeltilecek geliş tarihi / Received in revised form: 11.10.2019 • Kabul tarihi / Accepted: 22.10.2019

Öz

Hayatta kalabilmek için bitkilerin stresle sürekli başa çıkmaları gerekir. Kuraklık bitki büyümesini, gelişimini ve ürün verimliliğini etkileyen ana abiyotik streslerden biridir. Bitki ıslahı çalışmaları kapsamında, kuraklık stresine karşı dayanıklı ve yüksek besin değerine sahip tarımsal bitki türlerinin geliştirilmesi genomik, transkriptomik, proteomik ve metabolomik gibi “omik” teknolojileri ile sağlanabilecektir. Proteomik, kuraklık stresi koşullarında bir hücredeki proteinlerin tanımlanması, ifade seviyelerinin belirlenmesi, transkripsiyon sonrası modifikasyonların ortaya konulması ve protein-protein etkileşimlerinin anlaşılması için güçlü bir yöntemdir. Farklı streslere maruz kalan bitkilerde protein ifade seviyesinde önemli değişiklikler meydana geldiğinden, proteomik yaklaşım stres koşulları altında proteinlerin stres toleransı ile ilişkisini aydınlatmak için oldukça önemlidir. Kuraklık stresi genellikle fotosentez, enerji metabolizması, stres savunma, protein metabolizması ve sinyal iletimi gibi yollarda fonksiyon gören proteinlerin ifade seviyelerinde değişime neden olmaktadır. Bitkilerde proteomik çalışmalarda fizyolojik ve moleküler sonuçların beraber değerlendirilmesi kuraklık toleransı için bazı potansiyel proteinler ya da metabolik yolların keşfedilmesine olanak tanımaktadır. Bu derlemede, bitkilerin kuraklık stresine vermiş oldukları protein seviyesindeki tepkiler hakkındaki son bilgiler tartışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Kuraklık Stresi, Kuraklık Toleransı, Proteomik, Savunma Mekanizmaları

Abstract

Plant need to overcome with stress to survive permanently. Drought is one of the major abiotic stresses that affect growing and developing of plants and productivity of crops. Within the scope of plant breeding studies, development of agricultural plant species which are resistant to drought stress and have high nutritional value will be provided by omics technologies such as genomics, transcriptomics, proteomics and metabolomics. Proteomics is a strong method for identification of proteins in a cell under drought stress conditions, determination of expression levels, introducing post-translational modifications, and understanding protein-protein interactions. Since there is a significant change in protein expression level in plants exposed to different stresses, the proteomics approach is quite important to elucidate the relationship of proteins to stress tolerance. Drought stress usually causes changes in expression levels of proteins that function in pathways such as photosynthesis, energy metabolism, stress defense, protein metabolism and signal transduction. Combination of physiological and molecular results in proteomic studies in plants allows the discovery of some potential proteins or metabolic pathways for drought tolerance. In this review, we discussed recent information on plant responses to drought stress at protein level.

Keywords: Drought Stress, Drought Tolerance, Proteomics, Defense Mechanisms

^{*a} Mustafa YILDIZ; mustafa_yildiz@yahoo.com, Tel: (0272) 228 18 02, orcid.org/0000-0002-6819-9891

^b orcid.org/0000-0003-3173-1706

^c orcid.org/0000-0003-4817-1100

1. Giriş

Fonksiyonel genomik ve transkriptomik analizler, bitkilerde kuraklığa duyarlı mekanizmaların moleküler temelini anlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır (Rasheed vd., 2016; Moschen vd., 2017). Kuraklık stresi ile ilişkili genler ozmotik basınç düzenleyici enzimleri, akuaporinleri, detoksifiye edici enzimleri, LEA (late embryogenesis abundant) proteinlerini, reaktif oksijen türlerini temizleyen enzimleri ve hücre zarlarının bütünlüğünü koruyan ve iyon taşınımı/dengesini sağlayan şaperonları kodlayan genlerdir. Ayrıca, gen ifadesi ve sinyal iletimini düzenleyen çeşitli transkripsiyon faktörleri ve protein kinazlar da kuraklık stresine yanıtta önemlidir (Wei vd., 2009; Rasheed vd., 2016). Kuraklık stresi, bitkilerin canlılıklarının sürdürülebilmesinde rol oynayan genlerin ifadesindeki değişimler, bitkilere zarar verebilen veya strese karşı tolerans sağlayacak bir mekanizmanın parçası olan proteinlerin üretimi ve degradasyonundaki değişimler ve kuraklık stresine tolerans sağlayabilen yeni metabolitlerin sentezi için metabolizmanın değiştirilmesi gibi etkileşimli modifikasyonlara neden olabilmektedir (Babita vd., 2010; Mohammadi vd., 2012; Batlang vd., 2013; Kumari vd., 2013). Kuraklık stresine adaptasyonda, stoma hareketlerinin düzenlenmesi, süberin sentezinin teşviki ve çiçek gelişiminde önemli rol oynayan MYB transkripsiyon faktörlerinin (Gao vd., 2014; Baldoni vd., 2015), primer ve sekonder metabolizma, gelişim ve farklı biyotik ve abiyotik streslere cevaptaki rolleri bilinmektedir (Gao vd., 2014; Kosma vd., 2014; Baldoni vd., 2015).

Bitki proteomiği, strese maruz kalan bitkilerde de bitki proteomunun ve proteinlerin biyolojik fonksiyonlarının araştırılmasına yönelik dinamik bir disiplindir. Son yıllarda, stres altındaki bitkilerin proteomundaki değişimleri konu alan çalışmaların sayısı giderek artmaktadır (Kosova vd., 2018). Strese maruz kalan bitkilerden elde edilen moleküler bilgiler, strese toleranslı bitkilerin genetik olarak geliştirilmesi için olası aday genlerin belirlenmesine olanak sağlamaktadır (Barkla vd., 2016). Farklı bitki türlerinde yapılan proteomik çalışmalar kuraklık stresine olan cevapların moleküler temellerinin anlaşılmasında önemli bilgiler sağlamıştır (Şekil 1) (Wang vd., 2016; Wang vd., 2017; Michaletti vd., 2018; Xin vd., 2018). Kuraklık stresinin proteom değişimleri üzerine etkisi bitki türlerine, genotiplere veya stresin şiddetine bağlı olarak farklılık göstermesine karşın, proteomik analizler karbohidrat ve enerji metabolizmasının yanı sıra

sinyal iletimi, reaktif oksijen türlerinin temizlenmesi, ozmotik düzenleme, protein sentezi ve işlenmesi, hücre yapısının düzenlenmesi ile ilişkili proteinlerin seviyelerinde önemli değişimler olduğunu göstermektedir. Bu derlemede, son yıllarda yapılan çalışmalar dikkate alınarak kuraklık stresinin bitki proteomunda neden olduğu değişimler tartışılmıştır.

2. Kuraklık Stresi ve Proteomik

Kuraklık stresi sırasında, çeşitli savunma mekanizmaları fizyolojik, biyokimyasal ve moleküler seviyelerde düzenlenmektedir (Şekil 2). Kuraklık stresi fotosentez, solunum, translokasyon, iyon alımı, su potansiyeli, stoma kapanması, şeker ve besin metabolizması, antioksidan sistem ve ayrıca fitohormonlar gibi çeşitli fizyolojik ve biyokimyasal süreçleri etkileyerek bitki büyümesini etkilemektedir (Prasad vd., 2011). Kuraklığa cevap veren genlerin ekspresyon ürünleri esas olarak sinyal iletim yollarına ve transkripsiyonel regülasyona katılan proteinleri, hücrel membranları koruyan fonksiyonel proteinleri, absisik asit (ABA) biyosentezi ilişkili proteinleri ve LEA gibi diğer proteinleri içermektedir (Nakashima vd., 2014). Birçok proteomik çalışmada, bazı protein sınıflarının kuraklık stresine cevap olarak teşvik edildiği ve bu proteinlerin savunma ve uyum süreçlerinde önemli rol oynayabileceği gösterilmiştir (Khodadadi vd., 2017; Michaletti vd., 2018; Nematı vd., 2019).

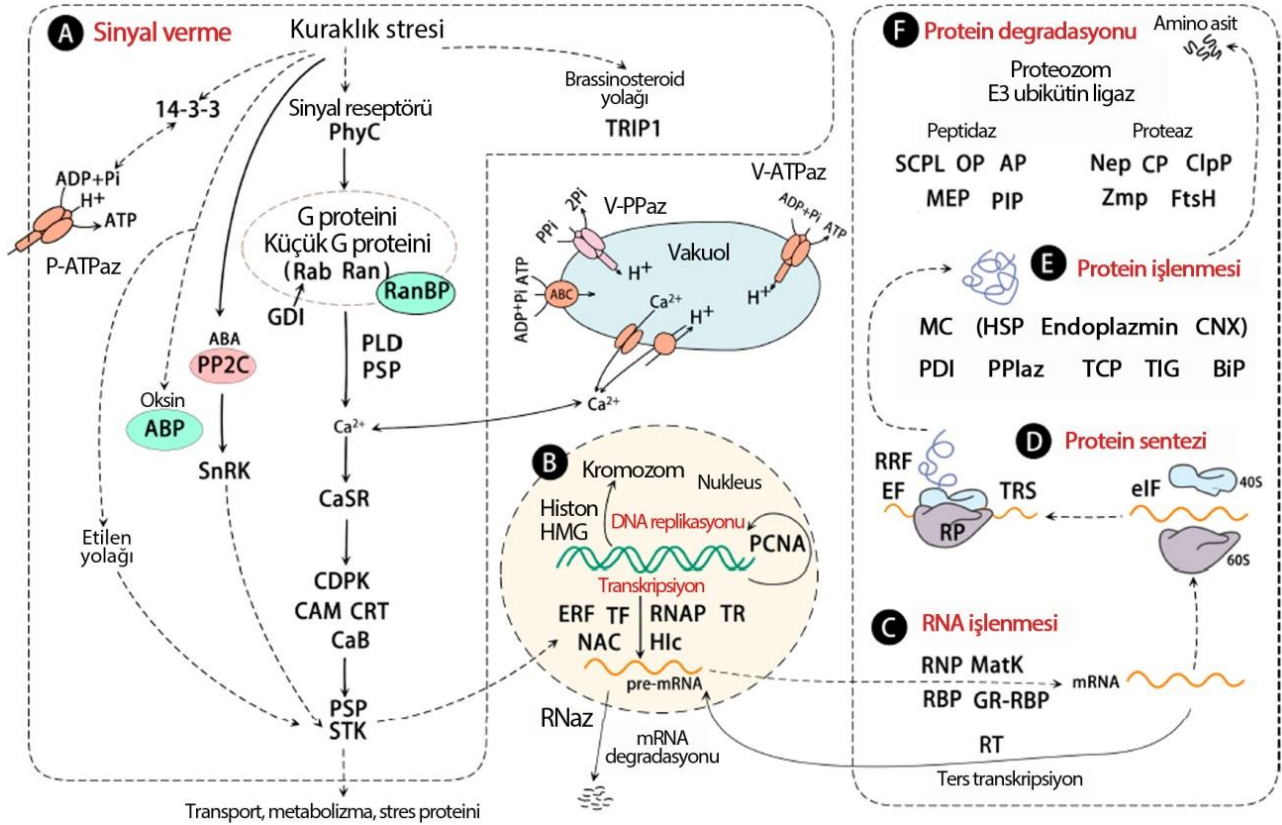
2.1. Fotosentez ile İlişkili Proteinler

Fotosentez doğrudan bitki verimliliği ve enerji kullanımı ile ilişkilidir ve kuraklık stresi gibi birçok abiyotik stres faktörü fotosentezi etkilemektedir (Kosova vd., 2011). Kuraklık stresi sırasında büyüme ve gelişimin sürdürülmesinin yollarından biri, fotosentez etkinliğini mümkün olduğu kadar yüksek tutmak ancak stresten kaynaklanan enerji ve iyon dengesizliklerini önlemektir. Bu dengesizlikler fotosentetik aygıtların aşırı uyarılmasına ve sonuç olarak foto-oksidatif hasara yol açabilir (Chaves vd., 2009). Bitkilerin olumsuz çevre koşullarına adaptasyonu, diğer süreçlerle birlikte bitki büyümesi ve gelişimini belirleyen fotosentezin plastisitesi ve esnekliği ile ilgilidir (Abreu vd., 2013). Fotosentetik bileşenlerin fonksiyonel olarak birbirleriyle ilişkili olduğu göz önüne alındığında, herhangi bir fotosentetik bileşenin zarar görmesi fotosentetik aktivitede genel bir azalmaya yol açabilmektedir (Chen vd., 2011). Elektron taşıma zinciri ve RuBisCO gibi karbon indirgenme

döngüsünün önemli enzimlerinin kuraklık stresine bağlı olarak ifade seviyelerinin azaldığı ve bu azalmanın fotosentetik aktivitedeki inhibisyon ile ilişkili olduğu bildirilmiştir (Khodadadi vd., 2017).

RuBisCO'nun yanı sıra karbon indirgenme reaksiyonlarında fonksiyon gören fruktoz-1,6-bifosfat aldolaz, gliseraldehit-3-fosfat dehidrogenaz, sedoheptuloz-1,7-bifosfataz ve

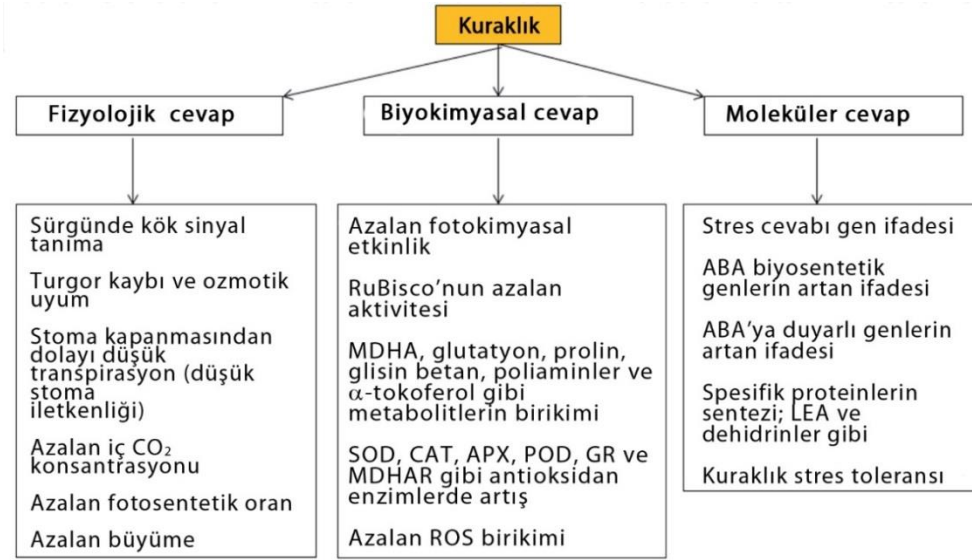
fosforibulokinaz gibi birçok enzimin ifade seviyelerindeki azalmalar kuraklık stresi altındaki birçok bitki türünde belirlenmiştir (Wang vd., 2017; Michaletti vd., 2018; Xin vd., 2018). Diğer taraftan, Calvin döngüsü enzimlerinin kuraklığa toleranslı yerfıstığı yapraklarında arttığı, hassas varyete de ise azaldığı ve düşük bolluktaki bu proteinlerin oksidatif strese neden olarak fotosentetik aygıtlara zarar verdiği belirtilmiştir (Katam vd., 2016).



Şekil 1. Kuraklığa duyarlı proteinlerin sinyalleme, gen ifadesinin düzenlenmesi, protein sentezi ve parçalanması ile ilgili şematik gösterimi. Kesintisiz çizgi tek aşamalı reaksiyonları, kesikli çizgi reaksiyonun ara basamaklarını belirtir. (A) Sinyalleme; (B) DNA replikasyonu ve transkripsiyonu; (C) RNA işleme; (D) Protein sentezi; (E) Protein işleme; (F) Protein parçalanması. 14-3-3: 14-3-3 proteini; Nep: aspartik proteinaz; ClpP: ATP bağımlı Clp proteaz; ABP: oksin bağlayıcı protein; BiP: endoplasmik retikulum-lümenal bağlayıcı protein; CaB: kalsiyum iyonu bağlayıcı protein; CaSR: kalsiyum algılama reseptörü; CDPK: kalsiyum bağımlı protein kinazı; CAM: kalmodulin; CNX: kalneksin; CRT: kalretikulin; CP: sistein proteinaz; EF: uzama faktörü; ERF: etilen ile tepki veren transkripsiyon faktörü; GDI: GDP ayrışma önleyicisi; GR-RBP: glisin bakımından zengin RNA bağlayıcı protein; HSP: ısı şoku proteini; HMG: yüksek mobilite grup proteini; HOP: Hsp70-Hsp90 organize edici protein; AP: lösin aminopeptidaz; MatK: maturaz K; MEP: metalloendopeptidaz; MC: moleküler koruyucu; OP: oligopeptidaz A-benzeri; PPlaz: peptidil-prolil cis-trans izomeraz; PLD: fosfolipaz D; PhyC: fitokrom C; PCNA: çoğalan hücre nükleer antijen; PIP: prolin iminopeptidaz; PDI: protein disülfür izomeraz; PP2C: protein fosfataz 2C; RanBP: Ran-bağlayıcı protein; RT: retrotranspozon protein; RNaz: ribonükleaz; RNP: ribonükleoprotein; RP: ribozomal protein; RBP: RNA bağlayıcı protein; Hlc: RNA helikaz; RNAP: RNA polimeraz; SCPL: serin karboksipeptidaz benzeri protein; STK: serin/treonin kinaz; PSP: serin/treonin-protein fosfataz; SnRK: sükroz fermentasyon önleyici 1 protein kinaz; TCP: T kompleksi proteini; TRIP1: TGF-β reseptör etkileşen protein 1; TF: transkripsiyon faktörü; TR: transkripsiyon regülatörü; TIG: tetikleyici faktör benzeri protein; V-PPaz: vakuolar H⁺-pirofosfataz; V-ATPaz: vakuolar H⁺-ATPaz; Zmp: çinko metaloproteazı (Wang vd., 2016'dan değiştirilerek).

Ribuloz-1,5-bifosfatın yenilenmesinde fonksiyon gören enzim olan fosforibulokinaz enziminin kuraklığa hassas şeker pancarı (*Beta vulgaris* L.) yapraklarında azalan yönde düzenlendiği bildirilmiştir (Wang vd., 2017). Bununla birlikte, RuBisCO'nun aktif bölgesinden inhibitör şeker fosfatın uzaklaştırılmasından sorumlu ATP bağımlı bir enzim olan RuBisCO aktivaz da kuraklık stresi tarafından azalan yönde düzenlenmektedir (Kausar vd., 2013). Kuraklık stresi altında stoma kapanmasına bağlı olarak

hücre içi CO₂ konsantrasyonunun azalması ribuloz-1,5-bifosfatın oksijenasyonunu ve dolayısıyla fotorespirasyonu arttırmaktadır. Bununla birlikte, kuraklık stresi koşullarında fotorespirasyon ile ilişkili proteinlerin artan yönde düzenlenmesi fotorespirasyonun su stresi tarafından düzenlendiğini göstermektedir. Fotorespirasyon, zarar görmüş FSII'nin onarılmasında önemli olan D1 proteininin sentezinin inhibe olmasını önleyebilmektedir (Takahashi vd., 2007).



Şekil 2. Bitkilerde kuraklık stresi toleransının fizyolojik, biyokimyasal ve moleküler temelleri (Onaga ve Wydra 2017'den değiştirilerek).

Kuraklık stresinin fotoinhibisyona neden olarak fotosentezin biyokimyasal reaksiyonlarını sınırladığı (Jhová vd., 2016) ve fotosistemlerin zarar görmesinin ATP ve indirgeyici moleküllerin oluşma kapasitesini azalttığı bildirilmiştir. Işık yakalama kompleksi, fotosistem II'nin kararlılığını sağlayan önemli proteinlerin (CYP38 ve HCF136) ve bazı ATP sentaz altbirimlerinin kuraklık stresi altındaki bitki türlerinde azalan yönde düzenlendiği bildirilmiştir (Khodadadi vd., 2017; Michaletti vd., 2018). Diğer taraftan, FSII'nin reaksiyon merkezinde suyun parçalanmasından sorumlu bir protein olan OEE2 (oxygen-evolving enhancer 2) proteininin kuraklık toleranslı şeker pancarı yapraklarında artan yönde düzenlendiği bildirilmiştir (Wang vd., 2017). Gliserat-3-fosfat, NADPH molekülünden elektronları alarak FSII'nin reaktif oksijen türlerine karşı korunmasını sağlamaktadır. Gliserat-3-fosfat dehidrogenaz proteininin kuraklığa toleranslı çeltik çeşidinde artan yönde düzenlendiği ve FSII'nin korunmasında bu enzimin bir role sahip olduğu bildirilmiştir (Chintakovid vd., 2017). LHCb (light-harvesting

chlorophyll a/b-binding proteins) ailesine ait proteinlerin azalan yönde düzenlenmesinin stoma bekçi hücrelerinin ABA'ya karşı olan hassasiyetini azalttığı ve bu durumun kuraklık toleransında azalmaya neden olduğu bildirilmiştir (Xu vd., 2012; Urban vd., 2017). Ayrıca tiyoredoksin, demir-kükürt proteini, ferredoksin-NADP redüktaz ve NADH dehidrogenaz gibi proteinleri kuraklık stresi koşullarında azalmasının FSII ve FSI arasında elektron transferini baskıladığı belirtilmiştir (Xin vd., 2018).

2.2. Karbohidrat ve Enerji Metabolizması ile İlişkili Proteinler

Yeterli miktarda enerjinin ve dengeli karbohidrat üretiminin sürdürülmesi tüm bitkilerde en önemli olaylardır. Şekerler, enerjik fonksiyona hizmet etmenin yanı sıra birçok hücrel süreçte merkezi bir düzenleyici rol oynarlar ve bitki metabolizmasını ve gelişimini düzenleyen önemli sinyaller olarak kabul edilirler (Bilal vd., 2014). ATP metabolizması ile ilgili birçok enzimin

kuraklık stresi koşullarında farklı şekilde ifade olduğu belirlenmiştir (Vítámvás vd., 2015). ATP sentaz alt birimlerindeki artışlar ile ilgili çalışmalarda belirtildiği gibi, bitki stres tepkilerini hedef alan birçok proteomik çalışmada, evrensel bir enerji kaynağı olarak ATP'ye duyulan ihtiyaç bildirilmiştir (Vítámvás vd., 2012; Kausar vd., 2013; Michaletti vd., 2018).

Glikoliz, trikarboksilik asit döngüsü ve pentoz fosfat yolağı gibi enerji metabolizması ile ilişkili birçok proteinin ekspresyon düzeyi kuraklık stresi koşullarında azaldığı bilinmektedir (Xin vd., 2018). Fosfoglukomutaz karbohidrat metabolizmasında önemli bir enzimdir ve glukoz-1-fosfatın glukoz-6-fosfata dönüşümünü kataliz etmektedir. Fosfoglukomutaz proteinin azalan yönde düzenlenmesinin, stres hasarını hafifletmek için gerekli olan enerjiyi azalttığı ve ayrıca kuraklık stresi koşullarında koruyucu bir rol oynadığı bildirilmiştir (Zhang vd., 2009). Malatın oksaloasetata dönüşümünü kataliz eden malat dehidrogenaz trikarboksilik asit döngüsünün önemli bir enzimidir. Malat dehidrogenaz protein bolluğunun kuraklığa toleranslı şeker pancarı yapraklarında arttığı bildirilmiştir (Wang vd., 2017). Fosfogliserat kinaz glikoliz sırasında ATP üretiminde ve Calvin döngüsünde 1,3-bifosfogliseratın oluşumunda önemli rol oynamaktadır (Joshi vd., 2016). Fosfogliserat kinaz proteinin ifade seviyesinin kuraklığa toleranslı rezene genotipinde arttığı, buna karşın hassas genotipte azaldığı bildirilmiştir (Khodadadi vd., 2017). Fruktoz-bifosfat aldolaz; fruktoz-1,6-bifosfatın gliseraldehit-3-fosfata ve dihidroksiaseton fosfata dönüşmesini kataliz etmektedir. Bu proteinin bolluğundaki azalma kuraklık stresi altındaki kolza ve arpa gibi bitki türlerinde belirlenmiştir (Vitamvas vd., 2015; Urban vd., 2017). Glikolizde fonksiyon gören iki enzim olan enolaz ve fruktoz-1,6-bifosfat aldolazın kuraklık stresi altındaki buğday bitkilerinde azaldığı bildirilmiştir (Zhang vd., 2014). Sonuç olarak, kuraklık stresi koşullarında fotosentezin engellenmesine bağlı olarak bitkilerin karbonhidrat metabolizmasının olumsuz etkilendiği ve enerji tüketiminin azaldığı iyi bilinmektedir (Kosova vd., 2011). Bu sonuçlar, bitkilerde kuraklığa toleransın fotosentez ve enerji metabolizmasının düzenlenmesi ile ilişkili olabileceğini göstermektedir.

2.3. Antioksidan Savunma ile İlişkili Proteinler

Kuraklık gibi çevresel stresler, fotosentez, mitokondriyal solunum ve fotorespirasyon gibi süreçlere zarar vermekte ve reaktif oksijen

türlerinin üretimini artırmaktadır (Mittler, 2002). Normal koşullarda bitkiler reaktif oksijen türlerini programlanmış hücre ölümü, abiyotik stres cevapları ve patojenlere karşı savunma gibi çeşitli hücrel olaylarda sinyal molekülü olarak kullanmaktadır. Strese maruz kalan bitkilerde aşırı üretilen reaktif oksijen türleri lipitler, nükleik asitler ve proteinlerde oksidatif zarara neden olarak hücre ölümüne yol açmaktadır (Pitzschke vd., 2006). Reaktif oksijen türlerinin seviyelerini korumak için enzimatik ve enzimatik olmayan mekanizmaların kompleks dizilerini geliştirmiştir. Kuraklık stresine maruz kalan birçok bitki türünde süperoksit dismutaz (SOD), askorbat peroksidaz (APX), katalaz (CAT), peroksidaz (POD), tiyoredoksin peroksidaz, glutatyon S-transferaz (GST) gibi enzimlerin protein bolluklarının değişiklik gösterdiği bildirilmiştir (Faghani vd., 2015; Li vd., 2018; Xin vd., 2018). SOD, yüksek derecede toksik süperoksit anyonunu daha az toksik hidrojen peroksite dönüştürerek oksidatif hasara karşı ilk savunma hattı olarak bilinmektedir. SOD proteinin ifade seviyesindeki artış kuraklık stresi altındaki çeltik ve buğday gibi bitki türlerinde belirlenmiştir (Ji vd., 2012; Faghani vd., 2015). SOD enziminin abiyotik streslere tolerans kazandırılmasındaki önemi, bu enzimi kodlayan genleri aşırı ifade eden transgenik bitkiler kullanılarak ortaya çıkarılmıştır (Faize vd., 2011; Negi vd., 2015). Artan APX ifade seviyesi kuraklık stresi altındaki birçok bitki türünde belirlenmiş (Chmielewska vd., 2016; Wang vd., 2017) ve kuraklık stresi koşullarında artan askorbat-glutatyon döngüsü aktivitesinin toleranslı genotiplerde daha belirgin olduğu bildirilmiştir (Chmielewska vd., 2016; Wang vd., 2017). GST, tripeptid glutatyon ile ksenobiyotiklerin detoksifikasyonunda rol oynayan ve oksidatif stresi hafifleten önemli bir enzimdir (Marrs, 1996). Kuraklığa hassas buğday genotipinde GST ifadesinin azalan yönde düzenlendiği ve bu genotipin toksik molekülleri detoksifiye etmede başarısız olduğu bildirilmiştir (Michaletti vd., 2018). Benzer olarak, GST bolluğundaki artışın sadece kuraklığa toleranslı arpa genotiplerinde olduğu bildirilmiştir (Kausar vd., 2013; Chmielewska vd., 2016). Bununla birlikte, domates GST genini aşırı ifade eden transgenik Arabidopsis bitkilerinde kuraklık toleransının arttığı rapor edilmiştir (Xu vd., 2015).

Peroksiredoksinlerin (Prx), farklı türde biyotik ve abiyotik streslere maruz kalan bitkilerde elektron taşıma aktiviteleri sonucu üretilen reaktif oksijen türleriyle mücadelede önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Prx'lerin gelişim ve adaptasyon sırasında redoks sinyalinin düzenlediği ve DNA

hasarlarına karşı koruma sağladığı gösterilmiştir (Tripathi vd., 2009). Reaktif oksijen türlerini indirgeyen peroksidazların bir grubu olan 2-Cys Prx sülfidril rezidüellerinden peroksitlere elektronların transferini kataliz etmektedir. Prx-2E, tiyoredoksin sistemi aracılığıyla sağlanan detoksifikasyonda yer alır ve kloroplast redoks homeostazında rol oynayabilir (Baier ve Dietz, 1997). Farklı Prx proteinlerin kuraklık stresi altındaki bazı bitki türlerinde artan yönde düzenlendiği bildirilmiştir (Zhang vd., 2016; Urban vd., 2017; Xin vd., 2018). Sonuç olarak, bitki hücrelerinde kuraklık stresine karşı antioksidanların yüksek düzeyde ifade edilmesi, bitkilerin kuraklık toleransında önemli rol oynayabilir.

2.4. Protein Metabolizması İle İlişkili Proteinler

Moleküler şaperonlar olarak bilinen sıcaklık şoku protein (heat shock protein, HSP) ailesi, normal bitki büyüme süreçlerini düzenlemede rol oynamaktadır. Stres koşullarında reaktif oksijen türleri HSP70 üretimi ve birikiminin düzenlenmesine katılır (Piterkova vd., 2013). Birkaç şaperon kompleksi (HSP90) dokuya özgü ABA yanıtlarının düzenlenmesinde fonksiyon görebilmektedir (Clement vd., 2011). Protein katlanması için önemli bir moleküler şaperon olan HSP70, hücrelerin strese karşı korunmasına yardımcı olmaktadır. Tuzluluk, soğuk ve kuraklık gibi birçok abiyotik stres altında ekspresyon seviyelerini arttırdığı bildirilmiştir (Komatsu vd., 2013). HSP70'in artan yönde düzenlenmesi, hasarlı proteinlerin hızlı bozunması ve reaktivasyonu yoluyla korunmasını ve böylece kuraklık stresine toleransı artırmaya yardımcı olduğunu göstermektedir (Mohammadi vd., 2012; Xin vd., 2018). Kloroplastik HSP70 proteininin ifade seviyesinin kuraklığa toleranslı şeker pancarı yapraklarında arttığı buna karşın hassas genotipte azaldığı bildirilmiştir. Bu durumun, kuraklığa toleranslı genotipte kloroplastik HSP70'in ifade seviyesinin artmasının, FSII ve diğer önemli hücresel bileşenleri kuraklık stresi altındaki hasardan koruyabileceğini gösterdiği bildirilmiştir (Wang vd., 2017). Bununla birlikte, HSP70, şaperonin 60, protein disülfid izomeraz, şaperonin 21 ve siklofilin gibi protein metabolizması ile ilgili proteinlerin kuraklığa toleranslı yer fıstığı genotipinde artan yönde düzenlediği, hassas genotipte ise azalan yönde düzenlendiği bildirilmiştir (Katam vd., 2016).

HSP90 hücrelerde oldukça fazla miktarda bulunan bir proteindir ve toplam hücresel proteinin yaklaşık %1-2'sini oluşturmaktadır (Frydman,

2001). HSP90 protein katlanması yanı sıra sinyal iletimi, hücre döngüsünün kontrolü, protein degradasyonu ve protein trafiğinde fonksiyon görmektedir (Wang vd., 2004). HSP90'ın ifade seviyesinin birçok stres koşulunda artmakta ve Arabidopsis'in kuraklık toleransında rol oynayabileceği bildirilmiştir (Song vd., 2009). ATP bağımlı Clp proteazlar (HSP100) moleküler şaperonlar olarak işlevlerine ek olarak, yanlış katlanmış proteinlerin degradasyonunu sağlayarak hücresel homeostazın sürdürülmesinde rol oynamaktadır. Aşırı kuraklık stresine maruz bırakılan buğday fidelerinde Clp proteaz proteininin arttığı bildirilmiştir (Larkindale ve Vierling, 2008). Bu bağlamda, birçok stres koşulunda HSP'lerin protein metabolizmasında önemli rol oynadığı ve bu nedenle kuraklık toleransı ile yakından ilişkili olduğu ileri sürülebilir.

2.5. Sinyal İletimi İle İlişkili Proteinler

Bitkiler strese maruz kaldığında, genellikle stres sinyalleri özel reseptörler aracılığıyla algılanmakta ve daha sonra gen ifadesini düzenlemek için bu sinyaller sinyal iletim mekanizmasına gönderilmektedir (Yan vd., 2006). Protein fosfataz 2C (PP2C), absisik asit ve gibberellik asit gibi bitki hormonlarının yanı sıra kuraklık, tuz, yaralanma ve soğuk gibi çeşitli stresler tarafından aktive edilen sinyal yollarının genel bir düzenleyicisi olarak işlev görmektedir (Liu vd., 2009). Kuraklık stresi altındaki mısır fidelerinde PP2C proteininin azaldığı ve PP2C'nin kısa süreli kuraklık stresine karşı savunma için sinyal yollarının düzenlenmesine katkıda bulunduğunu ileri sürülmüştür (Xin vd., 2018). Yüksek oranda korunmuş asidik 14-3-3 protein ailesi sinyal iletimi ve apoptoz olmak üzere birçok fizyolojik süreçte 200'den fazla hedef protein ile etkileşime girebilmektedir (Mhaweche, 2005; Sun vd., 2011). 14-3-3 proteininin kuraklık stresine toleranslı buğday genotipinde artan yönde düzenlendiği bildirilmiştir (Hao vd., 2015). Diğer taraftan, 14-3-3 proteininin hassas buğday genotipinde kuraklık stresine cevap olarak azaldığı bildirilmiştir (Faghani vd., 2015). Shi vd. (2014), sinyal iletiminde yer alan 14-3-3 benzeri proteininin kuraklık stresi yanıtında önemli bir rol oynayabileceğini bildirmiştir. Ayrıca Arabidopsis 14-3-3 proteinini kodlayan geni aşırı ifade eden pamuk bitkilerinde kuraklık toleransının arttığı rapor edilmiştir (Yan vd., 2004). Sitoplazmik Ca⁺² bağlayıcı bir protein olan TCTP (translationally controlled tumor protein)'nin ifade seviyesinin kuraklık stresine yanıt olarak buğday fidelerinde

arttığı belirtilmiştir (Zhang vd., 2014). TCTP'nin strese maruz kalan bitki hücrelerinde Ca^{+2} homeostazının korunmasında rol oynaması mümkündür, çünkü biyotik ve abiyotik stres gibi hücre dışı sinyaller, bitkilerde Ca^{+2} hücresi konsantrasyonundaki değişikliklere yol açabilmektedir (Luan vd., 2002). Sinyal iletiminde fonksiyon gören diğer bir protein olan aneksinlerin bitkilerin tuz ve kuraklık stresi ile ilişkili olabileceği bildirilmiştir (Konopka-Postupolska vd., 2009; Sobhanian vd., 2010). Zıt olarak, aneksin proteininin kuraklığa hassas fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) bitkilerinde artan yönde düzenlendiği ve aneksin proteininin kuraklık toleransı ile ilişkili olmadığı bildirilmiştir (Zadraznıka vd., 2013). Kuraklık stresine tolerans ile ilişkili olarak sinyalin algılanması ve iletiminin anlaşılması bakımından yeterli çalışma bulunmamaktadır. Kuraklık stresi yanıtlarının genom ve proteom düzeyindeki analizleri, kuraklık stresi sinyal ağlarına ışık tutabilir ve kuraklık toleransı mekanizmalarının aydınlatılmasında önemli veriler sağlayabilir.

2.6. Kuraklık Stresi İle İlişkili Diğer Proteinler

Kuraklık dahil olmak üzere birçok çevresel stres, muhtemelen elektron taşıma zincirinin azalmasına bağlı olarak bitki hücrelerinde serbest amino asit ve aminlerin artmasına neden olmaktadır (Reggiani vd., 2000). Bu amino asitler ve aminler ozmoprotektan, ozmotik düzenleyici veya reaktif oksijen türlerinin temizleyicileri olarak işlev görebilmektedir. Prolin ve glisin betain (GB) gibi ozmoprotektanların sentezinde rol oynayan proteinlerin düzenlenmesi bitkilerin stres toleransında önemli bir rol oynamaktadır (Alam vd., 2010). Glutamin sentetaz (GS) azot metabolizmasında önemli bir rol oynamakta ve bitkilerde prolin seviyesinin düzenlenmesinde fonksiyon gördüğü belirtilmiştir. Kuraklık stresi altındaki soya fasulyesinde GS proteininin artan bolluğunun yüksek prolin içeriği ile ilişkili olduğu ileri sürülmüştür (Alam vd., 2010). Glisin betain önemli bir osmoprotektandır ve iki aşamalı bir kolin oksidasyonu ile sentezlenmektedir. Kolin monooksijenaz (CMO), GB sentezi için hız sınırlayıcı bir basamak olarak düşünülen reaksiyonun ilk adımını katalize etmektedir (Luo vd., 2012). Kuraklığa hassas şeker pancarı genotipinde CMO proteininin seviyesinin azalmasının ve toleranslı genotipte bu proteinin seviyesindeki artışın, bu iki genotipin farklı tolerans seviyelerini açıklayabileceği ileri sürülmüştür (Wang vd., 2017). Bununla birlikte, şeker pancarı CMO genini plastidlerinde aşırı ifade eden tütün bitkilerinde tuz ve kuraklık

toleransının arttığı bildirilmiştir (Zhang vd., 2008).

LEA (Late-embryogenesis abundant) proteinleri, desikasyona toleranslı bitkilerde yüksek konsantrasyonda sentezlenen suda çözünebilir proteinlerdir (Alam vd., 2010). Kuraklık stresi altındaki soya fasulyesi bitkilerinde dehidrin ve ferritin proteinlerinin artan yönde düzenlendiği belirtilmiştir (Alam vd., 2010). Dehidrinler LEA proteinleridir ve reaktif oksijen türlerinin zararlı etkilerini azaltarak stres altında bitki gelişimini etkili bir şekilde arttırabilmektedirler (Hossain vd., 2013). *Medicago truncatula* bitkilerinde tespit edilen birçok proteinin LEA proteini olduğu ve bu proteinlerin kuraklık toleransı ile ilişkili olduğu rapor edilmiştir (Boudet vd., 2006).

Kuraklık stresi altındaki bitkilerde amino asit metabolizması ile ilişkili birçok proteinin ifade seviyesinin farklı şekilde düzenlendiği bildirilmiştir (Khodadadi vd., 2017; Xin vd., 2018). Kuraklık stresi altındaki rezene bitkilerinde S-adenozil metiyonin sentezinden sorumlu bir enzim olan kobalamin bağımsız metiyonin sentaz protein bolluğunun hassas genotipte azaldığı, toleranslı genotipte ise arttığı bildirilmiştir (Khodadadi vd., 2017). Metiyonin sentaz, 5-metiltetrahidrofolattan bir metil grubunun homosisteine transferini katalize etmekte ve böylelikle etilen ve poliaminlerin öncüsü metiyonin sentezlenmektedir (González vd., 1992). Metiyonin sentaz ve kobalamin-bağımsız metiyonin sentaz enzimindeki artışlar, bitkilerin kuraklık stresinin üstesinden gelmeleri için metiyonin ve ozmotik düzenleyicilerin metabolizmasını artırabileceğini göstermektedir (Khodadadi vd., 2017). Bununla birlikte, metiyonin sentaz ve metil transferazlar lignin monomerlerinin biyosentezinde aktif metil grupları sağlamak ve böylece hücre duvarı bileşenlerini güçlendirmekte ve stres sırasında bütünlüklerini korumaktadır (Ravanel vd., 2004). Metiyonin sentaz bolluğunun kuraklığa toleranslı yer fıstığı genotipinde daha fazla olduğu bildirilmiştir (Katam vd., 2016). Aspartat aminotransferaz amino asit sentezinde önemli bir enzimdir ve karbon ve azot metabolizmasının düzenlenmesinde önemli rol oynamaktadır (Zhou vd., 2009). Bu enzimin azalan yönde düzenlenmesinin mısır fidelerinde amino asit sentezini olumsuz etkileyebileceği ileri sürülmüştür (Meyer vd., 2014; Xin vd., 2018). Alanin-2-oksoglutarat aminotransferaz (AlaAT), L-alanin ve 2-oksoglutarat arasındaki transaminasyon reaksiyonunu ve L-glutamat ve pirüvat arasındaki ters reaksiyonu kataliz

etmektedir. Bu enzim azot metabolizmasında ve yapraklardaki serin, sitrülün ve glisin içeriğinin düzenlenmesinde çok önemli bir rol oynamaktadır (Rocha vd., 2010). Kuraklığa bağlı ATP eksikliğinde, alanin ve glutamat yollarının düzenlenmesiyle ATP'ye bağımlı enzim olan GS ile AlaAT yer değiştirmesine izin vermektedir (Limami vd., 2008). Bu adaptasyon ATP'yi korur, NAD(+)’ı yeniden üretir ve karbonu alanin formunda saklar. AlaAT’nin bolluğundaki azalmanın, ATP’ye bağımlı hemen hemen tüm proteinlerin genel olarak düşük bolluğu ile ilişkili olduğu belirtilmiştir (Urban vd., 2017).

5. Sonuç

Kuraklık stresi, tarımsal alanların kullanılabilirliği ve kalitesini olumsuz etkilemesinin yanı sıra bitkiler üzerinde fizyolojik, biyokimyasal ve moleküler düzeyde olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Kuraklık stresine cevap olarak metabolik değişimler, kuraklık toleransında rol oynayan proteinler ve onları kodlayan genlerin belirlenmesinin yanı sıra stres sinyal yollarının aydınlatılması ıslah çalışmaları için önemli veriler sağlayacaktır. Proteomik, kuraklık stresi altındaki bitkilerde karmaşık sinyal ve metabolik ağları daha iyi anlamak için önemli bilgilerin elde edilmesini sağlamıştır. Günümüze kadar yapılmış olan proteomik çalışmaların çoğu kuraklık stresinin algılanması ve sinyal iletimi, reaktif oksijen türlerinin temizlenmesi, protein metabolizması, hücre yapısının modülasyonu ve enerji metabolizması ile ilişkili birçok aday proteinin belirlenmesini sağlamıştır. Proteomik analizler ve transkripsiyon sonrası modifikasyonların karakterizasyonu ile birlikte genomik bilgilerin kullanımı, yeni aday proteinlerin keşfedilmesini ve tolerans ile ilişkili dinamiklerin anlaşılmasını kolaylaştıracaktır. Sonuç olarak, gelecekte proteomik analiz teknolojilerinin geliştirilmesiyle birlikte kuraklık stresine cevapta önemli rolleri olan transkripsiyon sonrası protein modifikasyonları, protein-protein etkileşimleri ve moleküler ağların daha iyi anlaşılması, kurak bölgelerde kolaylıkla yetişebilecek yeni bitki genotiplerinin geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.

Kaynaklar

Abreu, I., Farinha, A., Negrao, S., Goncalves, N., Fonseca, C., Rodrigues, M., Batista, R., Saibo, N. ve Oliveira, M., 2013. Coping with abiotic stress, proteome changes for crop improvement. *Journal of Proteomics*, 93, 145–168.

Alam, I., Sharmin, S. A., Kim, K., Yang, J. K., Choi, M. S. ve Lee, B., 2010. Proteome analysis of

soybean roots subjected to short-term drought stress. *Plant and Soil*, 333, 491–505.

- Babita, M., Maheswari, M., Rao, L. M., Shanker, A.K. ve Rao, D.G., 2010. Osmotic adjustment, drought tolerance and yield in castor (*Ricinus communis* L.) hybrids. *Environmental and Experimental Botany*, 69, 243–249.
- Baier, M. ve Dietz, K.J., 1997. The plant 2-Cys peroxiredoxin BAS1 is a nuclear-encoded chloroplast protein: its expressional regulation, phylogenetic origin, and implications for its specific physiological function in plants. *The Plant Journal*, 12, 179–190.
- Baldoni, E., Genga, A. ve Cominelli, E., 2015. Plant MYB transcription factors: their role in drought response mechanisms. *International Journal of Molecular Sciences*, 16, 15811–15851.
- Barkla, B.J., Vera-Estrella, R. ve Raymond, C., 2016. Single-cell-type quantitative proteomic and ionic analysis of epidermal bladder cells from the halophyte model plant *Mesembryanthemum crystallinum* to identify salt-responsive proteins. *BMC Plant Biology*, 16, 110.
- Batlang, U., Baisakh, N., Ambavaram, M.M. ve Pereira, A., 2013. Phenotypic and physiological evaluation for drought and salinity stress responses in rice. *Methods in Molecular Biology*, 956, 209–225.
- Bilal, T., Bisma, P. ve Reiaz, M., 2014. Signaling in response to cold stress, in: I. Tahir, R.U. Rehman, K.R. Hakeem (Eds.), *Plant Signaling: Understanding the Molecular Crosstalk*, Springer India, pp. 193–226.
- Boudet, J., Buitink, J., Hoekstra, F. A., Rogniaux, H., Larré, C. ve Satour, P., 2006. Comparative analysis of the heat stable proteome of radicles of *Medicago truncatula* seeds during germination identifies late embryogenesis abundant proteins associated with desiccation tolerance. *Plant Physiology*, 140, 1418–1436.
- Chaves, M.M., Flexas, J. ve Pinheiro, C., 2009. Photosynthesis under drought and salt stress: regulation mechanisms from whole plant to cell. *Annals of Botany*, 103, 551–560.
- Chen, F., Zhang, S., Jiang, H., Ma, W., Korpelainen, H. ve Li, C., 2011. Comparative proteomics analysis of salt response reveals sex-related photosynthetic inhibition by salinity in *Populus cathayana* cuttings. *Journal of Proteome Research*, 10(9), 3944–3958.
- Chintakovid, N., Maipoka, M., Phaonakrop, N., Mickelbart, M.V., Roytrakul, S. ve Chadchawan, S., 2017. Proteomic analysis of

- drought-responsive proteins in rice reveals photosynthesis-related adaptations to drought stress. *Acta Physiologiae Plantarum*, 39(10), 1–13.
- Chmielewska, K., Rodziejewicz, P., Swarczewicz, B., Sawikowska, A., Krajewski, P., Marczak, Ł., Ciesiołka, D., Kuczynska, A., Mikołajczak, K., Ogrodowicz, P., Krystkowiak, K., Surma, M., Adamski, T., Bednarek, P. ve Stobiecki, M., 2016. Analysis of drought-induced proteomic and metabolomic changes in barley (*Hordeum vulgare* L.) leaves and roots unravels some aspects of biochemical mechanisms involved in drought tolerance. *Frontiers in Plant Science*, 7, 1–14.
- Clement, M., Leonhardt, N., Droillard, M. J. ve Reiter, I., 2011. The cytosolic/nuclear HSC70 and HSP90 molecular chaperones are important for stomatal closure and modulate abscisic acid-dependent physiological responses in *Arabidopsis*. *Plant Physiology*, 156, 1481–1492.
- Faghani, E., Gharechahi, J., Komatsu, S., Mirzaei, M., Khavarinejad, R.A., Najafi, F., Farsad, L.K. ve Salekdeh, G.H., 2015. Comparative physiology and proteomic analysis of two wheat genotypes contrasting in drought tolerance. *Journal of Proteomics*, 114, 1–15.
- Faize, M., Burgos, L., Faize, L.V., Piqueras, A., Nicolas, E., Barba-Espin, G., Clemente-Moreno, M.J., Alcobendas, R., Artlip, T. ve Hernandez, J.A., 2011. Involvement of cytosolic ascorbate peroxidase and Cu/Zn-superoxide dismutase for improved tolerance against drought stress. *Journal of Experimental Botany*, 62, 2599–2613.
- Frydman, J., 2001. Folding of newly translated proteins in vivo: the role of molecular chaperones. *Annual Review of Biochemistry*, 70, 603–647.
- Gao, S., Zhang, Y.L., Yang, L., Song, J.B. ve Yang, Z.M., 2014. AtMYB20 is negatively involved in plant adaptive response to drought stress. *Plant and Soil*, 376, 433–443.
- González, J.C., Banerjee, R.V., Huang, S., Sumner, J.S. ve Matthews, R.G., 1992. Comparison of cobalamin-independent and cobalamin-dependent methionine synthases from *Escherichia coli*: two solutions to the same chemical problem. *Biochemistry*, 31, 6045–6056.
- Hao, P., Zhu, J., Gu, A., Lv, D., Ge, P. ve Chen, G., 2015. An integrative proteome analysis of different seedling organs in tolerant and sensitive wheat cultivars under drought stress and recovery. *Proteomics*, 15, 1544–1563.
- Hossain, Z., Khatoon, A. ve Komatsu, S., 2013. Soybean proteomics for unraveling abiotic stress response mechanism. *Journal of Proteome Research*, 12, 4670–4684.
- Ji, K., Wang, Y., Sun, W., Lou, Q., Mei, H. ve Shen, S., 2012. Drought-responsive mechanisms in rice genotypes with contrasting drought tolerance during reproductive stage. *Journal of Plant Physiology*, 169, 336–344.
- Johnová, P., Skalák, J., Saiz-Fernández, I. ve Brzobohatý, B., 2016. Plant responses to ambient temperature fluctuations and water-limiting conditions: a proteome-wide perspective. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1864, 916–931.
- Joshi, R., Karan, R., Singla-Pareek, S.L. ve Pareek, A., 2016. Ectopic expression of Pokkali phosphoglycerate kinase-2 (OsPGK2-P) improves yield in tobacco plants under salinity stress. *Plant Cell Reports*, 35, 27–41.
- Katam, R., Sakata, K., Suravajhala, P., Pechan, T., Kambiranda, D.M., Naik, K.S. ve Basha, S.M., 2016. Comparative leaf proteomics of drought-tolerant and -susceptible peanut in response to water stress. *Journal of Proteomics*, 143, 209–226.
- Kausar, R., Arshad, M., Shahzad, A. ve Komatsu, S., 2013. Proteomics analysis of sensitive and tolerant barley genotypes under drought stress. *Amino Acids*, 44, 345–359.
- Khodadadi, E., Fakhri, B. A., Aharizad, S., Emamjomeh, A., Norouzi, M. ve Komatsu, S., 2017. Leaf proteomics of drought-sensitive and -tolerant genotypes of fennel. *Biochimica et Biophysica Acta - Proteins and Proteomics*, 1865(11), 1433–1444.
- Komatsu, S., Makino, T. ve Yasue, H., 2013. Proteomic and biochemical analyses of the cotyledon and root of flooding-stressed soybean plants. *PLoS ONE*, 8, e65301.
- Konopka-Postupolska, D., Clark, G., Goch, G., Debski, J., Floras, K. ve Cantero, A., 2009. The role of annexin 1 in drought stress in *Arabidopsis*. *Plant Physiology*, 150, 1394–410.
- Kosma, D. K., Murmu, J., Razeq, F. M., Santos, P., Bourgault, R. ve Molina, I., 2014. AtMYB41 activates ectopic suberin synthesis and assembly in multiple plant species and cell types. *The Plant Journal*, 80, 216–229.
- Kosova, K., Vitamvas, P., Prasil, I.T. ve Renaut, J., 2011. Plant proteome changes under abiotic stress – contribution of proteomics studies to understanding plant stress response. *Journal of Proteomics*, 74, 1301–1322.

- Kosová, K., Vítámvás, P., Urban, M.O., Prášil, I.T. ve Renaut, J., 2018. Plant abiotic stress proteomics: The major factors determining alterations in cellular proteome. *Frontiers in Plant Science*, 9, 1–22.
- Kumari, S., Roy, S., Singh, P., Singla-Pareek, S.L. ve Pareek, A., 2013. Cyclophilins: proteins in search of function. *Plant Signaling and Behavior*, 8(1), e22734.
- Larkindale, J. ve Vierling, E., 2008. Core genome responses involved in acclimation to high temperature. *Plant Physiology*, 146, 748–761.
- Li, J.W., Chen, X.D., Hu, X.Y., Ma, L. ve Zhang, S.B., 2018. Comparative physiological and proteomic analyses reveal different adaptive strategies by *Cymbidium sinense* and *C. tracyanum* to drought. *Planta*, 247(1), 69–97.
- Limami, A.M., Glevarec, G., Ricoult, C., Cliquet, J.B. ve Planchet, E., 2008. Concerted modulation of alanine and glutamate metabolism in young *Medicago truncatula* seedlings under hypoxic stress. *Journal of Experimental Botany*, 59, 2325–2335.
- Liu, L., Hu, X., Song, J., Zong, X., Li, D. ve Li, D., 2009. Over-expression of a *Zea mays* L. protein phosphatase 2C gene (*ZmPP2C*) in *Arabidopsis thaliana* decreases tolerance to salt and drought. *Journal of Plant Physiology*, 166, 531–542.
- Luan, S., Kudla, J., Rodriguez-Concepcion, M., Yalovsky, S. ve Gruissem, W., 2002. Calmodulins and calcineurin B-like proteins: calcium sensors for specific signal response coupling in plants. *Plant Cell*, 14, 389–400.
- Luo, D., Niu, X., Yu, J., Yan, J., Gou, X., Lu, B.R. ve Liu, Y., 2012. Rice choline monoxygenase (OsCMO) protein functions in enhancing glycine betaine biosynthesis in transgenic tobacco but does not accumulate in rice (*Oryza sativa* L. ssp. *japonica*). *Plant Cell Reports*, 31, 1625–1635.
- Marrs, K.A., 1996. The functions and regulation of glutathione S-transferases in plants. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 47, 127–158.
- Meyer, E., Aspinwall, M.J., Lowry, D.B., Palacio-Mejia, J.D., Logan, T.L., Fay, P.A. ve Juenger, T.E., 2014. Integrating transcriptional, metabolomic, and physiological responses to drought stress and recovery in switchgrass (*Panicum virgatum* L.). *BMC Genomics*, 15, 527.
- Mhaweck, P., 2005. 14–3–3 proteins—an update. *Cell Research*, 15, 228–236.
- Michaletti, A., Naghavi, M. R., Toorchi, M., Zolla, L. ve Rinalducci, S., 2018. Metabolomics and proteomics reveal drought-stress responses of leaf tissues from spring-wheat. *Scientific Reports*, 8(1), 1–18.
- Mittler, R., 2002. Oxidative stress, antioxidants and stress tolerance. *Trends in Plant Science*, 7, 405–410.
- Mohammadi, P.P., Moieni, A. ve Komatsu, S., 2012. Comparative proteome analysis of drought-sensitive and drought-tolerant rapeseed roots and their hybrid F1 line under drought stress. *Amino Acids*, 43, 2137–2152.
- Moschen, S., Di Rienzo, J. A., Higgins, J., Tohge, T., Watanabe, M., González, S. ve Heinz, R. A., 2017. Integration of transcriptomic and metabolic data reveals hub transcription factors involved in drought stress response in sunflower (*Helianthus annuus* L.). *Plant Molecular Biology*, 94(4–5), 549–564.
- Nakashima, K., Yamaguchi-Shinozaki, K. ve Shinozaki, K., 2014. The transcriptional regulatory network in the drought response and its crosstalk in abiotic stress responses including drought, cold, and heat. *Frontiers in Plant Science*, 5, 1–7.
- Negi, N.P., Shrivastava, D.C., Sharma, V. ve Sarin, N.B., 2015. Overexpression of CuZnSOD from *Arachis hypogaea* alleviates salinity and drought stress in tobacco. *Plant Cell Reports*, 34(7), 1109–1126.
- Nemati, N., Piro, A., Norouzi, M., Vaheda, M.M., Nisticò, D.M. ve Mazzuca, S., 2019. Comparative physiological and leaf proteomic analyses revealed the tolerant and sensitive traits to drought stress in two wheat parental lines and their F6 progenies. *Environmental and Experimental Botany*, 158, 223–237.
- Onaga, G. ve Wydra, K., 2016. Advances in plant tolerance to abiotic stresses, in: Abdurakhmonov, I.Y. (Ed.), *Plant Genomics*, IntechOpen, pp. 167–228.
- Piterkova, J., Luhova, L., Mieslerova, B., Lebeda, A. ve Petrivalsky, M., 2013. Nitric oxide and reactive oxygen species regulate the accumulation of heat shock proteins in tomato leaves in response to heat shock and pathogen infection. *Plant Science*, 207, 57–65.
- Pitzschke, A., Forzani, C. ve Hirt, H., 2006. Reactive oxygen species signaling in plants. *Antioxidants and Redox Signaling*, 8, 1757–1764.
- Prasad, P.V.V., Pisipati, S.R., Momčilović, I. ve Ristic, Z., 2011. Independent and combined effects of high temperature and drought stress during

- grain filling on plant yield and chloroplast EF-Tu expression in spring wheat. *Journal of Agronomy and Crop Science*, 197, 430–441.
- Rasheed, S., Bashir, K., Matsui, A., Iida, K., Tanaka, M. ve Seki, M., 2016. Transcriptomic analysis of soil-grown *Arabidopsis thaliana* roots and shoots in response to a drought stress. *Frontiers in Plant Science*, 7, 1–21.
- Ravanel, S., Block, M.A., Rippert, P., Jabrin, S., Curien, G., Reelle, F. ve Douce, R., 2004. Methionine metabolism in plants: chloroplasts are autonomous for de novo methionine synthesis and can import S-adenosylmethionine from the cytosol. *Journal of Biological Chemistry*, 279, 22548–22557.
- Reggiani, R., Nebuloni, M., Mattana, M. ve Brambilla, I., 2000. Anaerobic accumulation of amino acids in rice roots: role of the glutamine synthetase/glutamate synthase cycle. *Amino Acids*, 18, 207–217.
- Rocha, M., Sodek, L., Licausi, F., Hameed, M.W., Dornelas, M.C. ve van Dongen, J.T., 2010. Analysis of alanine aminotransferase in various organs of soybean (*Glycine max*) and in dependence of different nitrogen fertilisers during hypoxic stress. *Amino Acids*, 39, 1043–1053.
- Shi, H., Ye, T. ve Chan, Z., 2014. Comparative proteomic responses of two bermudagrass (*Cynodon dactylon* (L.) Pers.) varieties contrasting in drought stress resistance. *Plant Physiology and Biochemistry*, 82, 218–228.
- Sobhanian, H., Razavizadeh, R., Nanjo, Y., Ehsanpour, A. A., RastgarJazii, F. ve Motamed, N., 2010. Proteome analysis of soybean leaves, hypocotyls and roots under salt stress. *Proteome Science*, 8, 1–15.
- Song, H., Zhao, R., Fan, P., Wang, X., Chen, X. ve Li, Y., 2009. Overexpression of AtHsp90.2, AtHsp90.5 and AtHsp90.7 in *Arabidopsis thaliana* enhances plant sensitivity to salt and drought stresses. *Planta*, 229, 955–964.
- Sun, G., Xie, F. ve Zhang, B., 2011. Transcriptome-wide identification and stress properties of the 14-3-3 gene family in cotton (*Gossypium hirsutum* L.). *Functional and Integrative Genomics*, 11, 627–636.
- Takahashi, Y., Kinoshita, T. ve Shimazaki, K., 2007. Protein phosphorylation and binding of a 14-3-3 protein in *Vicia* guard cells in response to ABA. *Plant and Cell Physiology*, 48, 1182–1191.
- Tripathi, B.N., Bhatt, I. ve Dietz, K.J., 2009. Peroxiredoxins: a less studied component of hydrogen peroxide detoxification in photosynthetic organisms. *Protoplasma*, 235, 3–15.
- Urban, M.O., Vašek, J., Klíma, M., Krtková, J., Kosová, K., Prášil, I.T. ve Vítámvás, P., 2017. Proteomic and physiological approach reveals drought-induced changes in rapeseeds: Water-saver and water-spender strategy. *Journal of Proteomics*, 152, 188–205.
- Vítámvás, P., Prášil, I. T., Kosová, K., Planchon, S. ve Renaut, J., 2012. Analysis of proteome and frost tolerance in chromosome 5A and 5B reciprocal substitution lines between two winter wheats during long-term cold acclimation. *Proteomics*, 12, 68–85.
- Vitamvas, P., Urban, M.O., Skodacek, Z., Kosova, K., Pitelkova, I., Vitamvas, J., Renaut, J. ve Prasil, I.T., 2015. Quantitative analysis of proteome extracted from barley crowns grown under different drought conditions. *Frontiers in Plant Science*, 6, 479.
- Wang, W., Vinocur, B., Shoseyov, O. ve Altman, A., 2004. Role of plant heat-shock proteins and molecular chaperones in the abiotic stress response. *Trends in Plant Science*, 9, 244–252.
- Wang, X., Cai, X., Xu, C., Wang, Q. ve Dai, S., 2016. Drought-responsive mechanisms in plant leaves revealed by proteomics. *International Journal of Molecular Sciences*, 17, 1706.
- Wang, Y., Fan, K., Wang, J., Ding, Z. tang, Wang, H., Bi, C. ve Sun, H., 2017. Proteomic analysis of *Camellia sinensis* (L.) reveals a synergistic network in the response to drought stress and recovery. *Journal of Plant Physiology*, 219, 91–99.
- Wei, W., Huang, J., Hao, Y.-J., Zou, H.-F., Wang, H.-W. ve Zhao, J.-Y., 2009. Soybean GmPHD-type transcription regulators improve stress tolerance in transgenic *Arabidopsis* plants. *PLoS ONE*, 4, e7209.
- Xin, L., Zheng, H., Yang, Z., Guo, J., Liu, T., Sun, L. ve Guo, L., 2018. Physiological and proteomic analysis of maize seedling response to water deficiency stress. *Journal of Plant Physiology*, 228, 29–38.
- Xu, Y.-H., Liu, R., Yan, L., Liu, Z.-Q., Jiang, S.-C., Shen, Y.-Y., Wang, X.-F. ve Zhang, D.-P., 2012. Light-harvesting chlorophyll a/b-binding proteins are required for stomatal response to abscisic acid in *Arabidopsis*. *Journal of Experimental Botany*, 63, 1095–1106.
- Xu, J., Xing, X.J., Tian, Y.S., Peng, R.H., Xue, Y., Zhao, W. ve Yao, Q.H., 2015. Transgenic *Arabidopsis* plants expressing tomato glutathione S-transferase showed enhanced

- resistance to salt and drought stress. PLoS ONE, 10(9), e0136960.
- Yan, J., He, C., Wang, J., Mao, Z., Holaday, S.A. ve Allen, R.D., 2004. Overexpression of the Arabidopsis 14-3-3 protein GF14 lambda in cotton leads to a “stay-green” phenotype and improves stress tolerance under moderate drought conditions. Plant and Cell Physiology, 45, 1007–1014.
- Yan, S.P., Zhang, Q.Y., Tang, Z.C., Su, W.A. ve Sun, W.N., 2006. Comparative proteomic analysis provides new insights into chilling stress responses in rice. Molecular and Cellular Proteomics, 5, 484–496.
- Zadražnika, T., Hollung, K., Egge-Jacobsen, W., Meglič, V. ve Šuštar-Vozlič, J., 2013. Differential proteomic analysis of drought stress response in leaves of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.). Journal of Proteomics, 78, 254–272.
- Zhang, J., Tan, W., Yang, X.-H. ve Zhang, H.-X., 2008. Plastid-expressed choline monooxygenase gene improves salt and drought tolerance through accumulation of glycine betaine in tobacco. Plant Cell Reports, 27, 1113.
- Zhang, S., Li, C. ve Cao, J., 2009. Altered architecture and enhanced drought tolerance in rice via the down-regulation of indole-3-acetic acid by TLD1/ OsGH3.13 activation. Plant Physiology, 151(4), 1889–1901.
- Zhang, H., Zhang, L., Lv, H. ve Yu, Z., 2014. Identification of changes in *Triticum aestivum* L. leaf proteome in response to drought stress by 2D-PAGE and MALDI-TOF/TOF mass spectrometry. Acta Physiologiae Plantarum, 36, 1385–1398.
- Zhang, H., Ni, Z., Chen, Q., Guo, Z., Gao, W., Su, X. ve Qu, Y., 2016. Proteomic responses of drought-tolerant and drought-sensitive cotton varieties to drought stress. Molecular Genetics and Genomics, 291(3), 1293–1303.
- Zhou, Y., Cai, H., Xiao, J., Li, X., Zhang, Q. ve Lian, X., 2009. Over-expression of aspartate aminotransferase genes in rice resulted in altered nitrogen metabolism and increased amino acid content in seeds. Theoretical and Applied Genetics, 118, 1381–1390.

1. KAPSAM ve GENEL BİLGİ

Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (GUFBED), Gümüşhane Üniversitesi'nin yayın organıdır. Dergi kapsamında bütün Fen, Teknoloji, Mühendislik, Tarım ve Mimarlık Alanlarında daha önce başka yerlerde yayınlanmamış, özgün, araştırma makaleleri, derlemeler ve editöre mektuplar yayınlanır (Anket çalışmaları dergimizin konu kapsamına uygun değildir). Dergi **bilimsel ve hakemli** bir dergi olup, Ocak, Nisan, Temmuz ve Ekim aylarında olmak üzere yılda dört kez çevrimiçi ortamda yayımlanır.

Derginin amacı araştırma ve geliştirme faaliyetlerinin bilimsel yayına dönüştürülmesi, ulusal ve uluslararası indekslere girerek evrensel bilime katkı sağlamaktır.

2. YAYIN DİLİ ve ANLATIM

Dergide yayınlanacak tüm yazılar için yayın dili 2018'den itibaren olmak üzere Türkçe ve İngilizce'dir. Anahtar kelimeler alfabetik sıralamaya uygun olarak verilir. İngilizce anahtar kelimeler (Keywords) ise yine bu sıralama dikkate alınarak yazılır.

Makale içerisinde yazar tarafından gerçekleştirilen çalışmalara yönelik (Deneysel çalışmalar, analizler vb) anlatımlarda **üçüncü şahıs kullanılmaya özen gösterilmelidir.**

3. ELEKTRONİK ORTAMDA BAŞVURU

Dergi ile ilgili **tüm yazışmalarda** DergiPark tarafından sağlanan arayüz kullanılmalıdır. Dergi **yazım kurallarına uygun olarak hazırlanmış** makaleler, basılı kopyaya gerek olmaksızın, Ulakbim Dergipark üzerinden <https://dergipark.org.tr/tr/pub/gumusfenbil/> adresi kullanılarak gönderilmelidir. Dergiye makale göndermek isteyen yazarların yazım kuralları ile birlikte "**Gönderi Kontrol Listesi**"ndeki her maddeyi de kontrol etmeleri gerekmektedir. Makaledeki bilgilerin doğruluğunun sorumluluğu yazar(lar)a aittir.

Yayınlanacak makalelerde, araştırma ve yayın etiğine uygunluk esastır. "**Makale Gönderimi ve Telif Hakkı Devir Formu**" doldurulup bütün yazarlar tarafından imzalanmalıdır. Yayın ile ilgili işlemler bu formun tesliminden sonra başlar. Bu formun farklı kopyaları başka şehirlerde yaşayan yazar(lar) tarafından ayrı ayrı imzalanıp gönderilebilir.

Hayvanların veya zararlı maddelerin kullanıldığı araştırmalarda "**Etik Kurul İzin Belgesi**"nin makaleye eklenmesi gerekir. İnsanların denek olarak kullanıldığı araştırma sonuçlarını içeren makalelerde yazar(lar), "insan denemeleri üzerinde yetkili kurul" etik standartlarına ve gözden geçirilmiş Helsinki bildirgesi 1983'e uygunluğunu belgelemeleri gerekir.

4. DEĞERLENDİRME SÜRECİ

Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi'ne iletilen yazılar öncelikle dergi baş editörünün yönlendireceği bölüm editörü tarafından konu başlığı ve anahtar kelimelere dayanılarak biçimsel açıdan değerlendirilir. Bu ön kontrol aşamasında öncelikle intihal tespit yazılımları kullanılarak benzerlik raporları oluşturulur. Aday yayının benzerlik raporu toplamda %30 dan az olmalı ve tek bir kaynaktan ise %5 oranından fazla olmamalıdır. Daha sonra incelenecek yayının dergi formatına uygun olup olmadığına karar verilir. "Makale Gönderimi ve Telif Hakkı Devir Formu" olmayan veya eksik olan aday yayınlar ile benzerlik oranı sınırlarını aşan aday yayınlar ön incelemeye alınmaz. Dergi yazım kurallarına uygun hazırlanmayan makaleler düzeltilmek üzere yazara geri gönderilir.

Formata uygun olarak hazırlanan yazılar dergi baş editörü tarafından inceleme sürecinin gerçekleştirilmesi için ilgili bölüm editörüne yönlendirilir.

Bölüm editörü bilimsel içerik bakımından değerlendirilmek üzere aday yayını, konusuna uygun olarak en az üç hakeme yönlendirir. Hakem seçiminde öncelikle konu ile ilgili dergi yayın danışma kurulu üyelerinden ya da alanında uzman başka bir bilim insanından yararlanılır. Hakemler değerlendirmeleri sonucunda, uygun, düzeltilerek yayınlanabilir, düzeltildikten sonra tekrar görmek isterim, istediğim düzeltmelerin kontrolünü derginin uzman bilimsel ekibi tarafından yapılması uygundur veya yayınlanamaz şeklinde kararları verebilirler.

Düzeltilme istenen yazılarla ilgili olarak yazar gerekli düzeltmeleri yapar. Ayrıca katılmadığı hususlarla ilgili olarak gerekçeli yazısını dergiye gönderir.

Hakem kurulu tarafından farklı türde değerlendirilen yazılar için bölüm editörü kendi görüşünü de ekleyerek değerlendirmenin sonuçlandırılması için baş editöre iletir. Değerlendirmede son karar baş editöre aittir. Baş editör gerekli görürse yeni bir hakem tayin eder veya yazı ile ilgili kararını sonuçlandırır.

Tüm değerlendirmeler sonucunda kabul ya da red kararı gerekçeleri ile birlikte DergiPark üzerinden yazışmadan sorumlu yazara iletir.

Değerlendirme sonucu kabul edilen makaleler dergi sekreteryası tarafından esasa bağlı kalınarak yayına uygun formata dönüştürülür.

Dergide yayımlanan makaleler başka hiç bir yerde yayımlanamaz veya bildiri olarak sunulamaz. Kısmen veya tamamen yayımlanan makaleler kaynak gösterilmeden hiçbir yerde kullanılamaz. Dergiye gönderilen makalelerin içerikleri özgün, daha önce herhangi bir yerde yayımlanmamış veya yayımlanmak üzere gönderilmemiş olmalıdır. Değerlendirmeye sunulacak çalışmaların bir başka dergiye gönderilmediği veya basılmadığı ön yazı ile belirtilmelidir.

Makale basım için kabul edilmezse “Makale Gönderimi ve Telif Hakkı Devir Formu” nun yasal bir önemi kalmaz ve hükümsüz olarak kabul edilir. Bu Form’un imzalanması ile yazarlar, makalenin “GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ” dergisi ve web sayfasında yayınlamasına ilaveten makalenin tamamı veya bir kısmının yasal olarak çoğaltılması ve dağıtılması hakkını Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’ne devrederek, kendi haklarından feragat etmektedirler.

5. MAKALE TÜRLERİ

Dergide yayınlanan farklı yayın formatları ile ilgili bilgiler ve yazı türlerine göre yazarların dikkat etmeleri gereken hususlar şu şekildedir:

5.1 Araştırma Makaleleri: Türkçe Başlık, İngilizce Başlık, Yazarlar, Adresler, Türkçe Öz, Türkçe Anahtar Kelimeler, İngilizce Öz, İngilizce Anahtar Kelimeler, Giriş, Amaç, Gereç ve Yöntem, Bulgular, Tartışma ve Sonuçlar, gerekli ise Etik konular, Katkı Belirtme ve Teşekkür, Kaynaklar, Şekil ve Tablolara ilgili açıklamalar içermelidir. Makale konunun uzmanları tarafından tekrarlanabilecek şekilde yeterli bilgiyi içermelidir. **Bu tür makalelerde ana metin 3500-4000 kelime arası olmalı, kaynak sayısı 40’ı aşmamalıdır.**

5.2 Derlemeler: Yazar(lar)ın uzmanlık alanında yapılmış eski araştırmaların derlenip eleştirel bir şekilde yorumlanıp ortaya yeni bir görüş ileri süren çalışmaları kapsamalıdır. **Bu tür makale öneren yazar(lar)ın en az 10 SCI-Expanded makalesi bulunmalı ve bunların en az 5 tanesi derleme yaptığı alanda olmalıdır.** Derlemeler, Türkçe Başlık, İngilizce Başlık, Yazarlar, Adresler, Türkçe Öz, Türkçe Anahtar Kelimeler, İngilizce Öz, İngilizce Anahtar Kelimeler, Giriş, Ana Bölümler, Alt Bölümler, Sonuç, Katkı Belirtme ve Teşekkür, Kaynaklar, Şekil ve Tablolara ilgili açıklamalar içermelidir. **Ana metin en fazla 5000 kelime olup kaynak sayısında bir kısıtlama yoktur.**

5.3 Editöre Mektup: Dergide yayınlanmış makaleler hakkında veya ilgili diğer konularda soru sormak, görüş bildirmek isteyenlerin yazıları bu türde değerlendirilir. Bu tür yazılarda kapsam ve etik kavramlar göz önünde bulundurulur. **Ana metin en fazla 1000 kelime olup kaynak sayısı 10’u geçmemelidir.**

6. MAKALENİN HAZIRLANMASI

•**Sayfa boyutu, sayısı ve kenar boşlukları:** A4 formatında, en fazla 15 sayfa olmalıdır. Tüm kenarlardan 2 cm boşluk bırakılmalıdır.

•**Sayfa numaraları:** Sayfa numaraları sayfa altında ve ortada verilmelidir. Sayfa numarası Times New Roman yazı tipinde ve 11 punto olmalıdır.

•**Satır numaraları:** Satır numaraları makalenin ilk sayfasından itibaren başlayarak ve “sürekli” olarak numaralandırılmalıdır (her sayfada yeniden başlat ve/veya her bölümde yeniden başlat özellikleri kullanılmamalıdır).

•**Satır boşlukları:** Bütün satır boşlukları Times New Roman karakterinde ve 11 punto olmalıdır.

• **Gövde Metni:** Ana metin “Times New Roman” karakterinde “11 punto” ile “iki yana yaslı” ve anahtar düzeyi “gövde metni” olarak ayarlanmalı, sağ ve sol satır girintisi olmamalı, metinden önceki ve sonraki aralık değerleri 0.5 olmalı ve satır aralık değeri tek (1) olarak yazılmalıdır. Noktalama işaretlerinden (nokta, virgül, noktalı virgül vb.) sonra bir karakter boşluk bırakılmalıdır. Her paragraf arasında bir satır boşluk bırakılmalı, paragraf başlarında içerden başlanmamalıdır (ilk satır girintisi veya Tab tuşu kullanılmamalıdır).

• **Makale başlığı (Türkçe ve İngilizce):** Sayfa başından 1 satır boşluk bırakıldıktan sonra, Türkçe başlık Times New Roman, 14 punto, koyu, tek satır aralıklı ve ortalı olarak yazılmalıdır. Türkçe başlıktan sonra 1 satır boşluk bırakılmalıdır. Daha sonra İngilizce başlık Times New Roman, 13 punto, italik, tek satır aralıklı ve ortalı olarak yazılmalıdır. Başlıklarda yer alan her kelimenin ilk harfi büyük olacak şekilde yazılmalı, otomatik başlık stilleri kullanılmamalıdır.

• **Yazar adı veya adları:** İngilizce başlıktan sonra 2 satır boşluk bırakılarak, unvan belirtilmeden, Adın ilk harfi büyük olacak şekilde tüm harfleri ve soyadın tamamı büyük harfle yazılmalıdır. Birden fazla yazarlarda aralarına virgül konularak, Times New Roman, 11 punto, kalın ve sayfaya ortalanarak yazılmalıdır. Sorumlu yazar isminde üst simge yıldız sembolü olmalıdır.

• **Yazarın/ların adresi/leri ve ORCID bilgisi:** Yazar adının hemen altına boşluk bırakılmadan, Times New Roman, 10 punto ve italik olarak yazılmalıdır. Adresleri aynı olan yazarlar için tek adres, farklı yazar adresleri alt alta boşluk bırakılmadan yazılmalıdır. Yayında yer alan tüm yazarların ORCID bilgileri mutlaka verilmelidir.

• **İletişim yazarının bilgileri:** Unvansız Ad soyad, e-mail adresi, telefon numarası (Tel: (xxx) xxx xx xx.) aralarına virgül konularak 1. sayfanın altına dipnot olarak, (*) sembolü ile belirtilmelidir, Times New Roman, 10 punto ile yazılmalıdır.

• **Türkçe Öz:** Adres/ler den 2 satır boşluk bırakıldıktan sonra, **Öz** kelimesi Times New Roman yazı karakterinde, 11 punto, **koyu** ve sola dayalı olarak yazılmalıdır. Özetin gövde metni ise Times New Roman yazı karakterinde, 11 punto, iki yana yaslı, tek satır aralıklı ve girinti olmadan yazılmalıdır. Özet metninin 250 kelimeyi geçmemesine özen gösterilmelidir. Öz başlığı ile özetin gövde metni arasında boşluk bırakılmamalıdır.

• **İngilizce Öz (Abstract):** Türkçe anahtar kelimelerin altına 2 satır boşluk bırakılarak, **Abstract**, kelimesi Times New Roman yazı karakterinde, 11 punto, **koyu**, italik, tek satır aralıklı ve sola dayalı olarak yazılmalıdır. Abstract gövde metni Times New Roman yazı karakterinde, 11 punto, tek satır aralıklı ve italik olarak yazılmalıdır. Abstract metninin 250 kelimeyi geçmemesine özen gösterilmelidir. Abstract kelimesi ile abstract metni arasında boşluk bırakılmamalıdır.

• **Anahtar kelimeler / Keywords:** “Anahtar kelimeler” Türkçe özetin altına bir satır boşluk bırakılarak Times New Roman, 11 punto ve tek satır aralıklı yazılmalıdır. En az 3 en fazla 6 adet anahtar kelime verilmeli, “Anahtar kelimeler” yazısı **koyu**, verilen diğer kelimeler ise koyu olmadan yazılmalıdır. Her kelimenin ilk harfi büyük ve aralarına virgül konularak verilmeli ve alfabetik sıralamaya uygun olarak sıralanmalıdır. “Keywords” kelimesi İngilizce özetin altına bir satır boşluk bırakılarak Times New Roman, 11 punto, tek satır

aralıklı, *italik* ve **koyu** yazılmalıdır. İngilizce anahtar kelimeler (Keywords), Türkçe anahtar kelimelerde verilen sıralama dikkate alınarak yazılmalı, kelimeler koyu olmamalıdır.

• **Ana başlıklar:** Ana Başlıklar sırasıyla numaralandırılmalıdır (**1. Giriş 2. Amaç, Gereç ve Yöntem** gibi). **Tüm başlıklar** sola dayalı Times New Roman, 11 punto **koyu** ve her kelimenin ilk harfi büyük yazılmalıdır. Ana başlıklardan önce ve sonra 1 satır boşluk bırakılmalıdır. **Alt başlıklar**, ana başlık numarasına uygun olarak numaralandırılmalıdır. **Tüm alt başlıklar** sola dayalı Times New Roman, 11 punto, **koyu** ve *italik* olarak her kelimenin ilk harfi büyük olacak şekilde yazılmalıdır (**2.1. Malzeme 2.2. Deneysel Numunelerinin Hazırlanması**, gibi). Alt başlıklardan önce ve sonra tek satır boşluk bırakılmalıdır. Başlıkları yazarken otomatik başlık stili, madde işaretleri, çok düzeyli liste gibi biçimler kullanılmamalı, düz metin şeklinde yazılmalıdır.

• **Şekiller, Resimler ve Fotoğraflar:** Sayfa sınırlarını aşmayacak şekilde ortalanarak, net ve okunaklı olmalıdır. Sıra ile numaralandırılmalıdır. Şekil no ve adları şeklin altında şeklin sol alt kenarına yaslanarak ve sadece ilk kelimenin ilk harfi büyük olarak verilmelidir. Şekiller ya bir çizim programı ile çizilmiş olmalı ya da en az 300 dpi çözünürlükte taranmış olmalıdır. Şekil olarak gösterilen grafik, resim ve metin kutularında yer alan yazı ve sayıların büyüklüğü makale içinde Times New Roman karakteri ile yazılmış 9 punto boyutundaki bir yazının büyüklüğünden az olmamalıdır. Şekilden önce, şekil adından önce ve sonra birer satır boşluk bırakılmalıdır. **Şekiller metin içine yerleştirilirken mutlaka şekilden önce atıfta bulunulmalıdır. Şekil yazılarında (metin içerisinde ve ilgili şekillerin altında) otomatik şekil yazısı stili kullanılmamalı, düz metin şeklinde yazılmalıdır.**

• **Tablolar:** Sayfa sınırlarını aşmayacak şekilde ortalanarak konulmalıdır. Sıra ile numaralandırılmalıdır. Tablo no ve adları, tablonun sol üstünde tek satır boşluk ile sadece ilk kelimenin ilk harfi büyük olacak şekilde yazılmalıdır. Tablo adı yazılırken üstte ve altta birer satır, tablodan sonra yine bir satır boşluk bırakılmalıdır. **Tablolara tablodan önce mutlaka metin içerisinde atıfta bulunulmalıdır.** Tablo satır ve sütunlarındaki rakam ve yazılar Times New Roman 11 punto ile yazılmalıdır. Ancak zorunlu kalınan durumlarda yazı boyutu yazı sınırlarını geçmeyecek şekilde en az 9 puntoya kadar düşürülebilir. **Tablo yazılarında (metin içerisinde ve ilgili tabloda) otomatik şekil yazısı stili kullanılmamalı, düz metin şeklinde yazılmalıdır.**

• **Denklemler:** Metin içerisine yazılacak denklemler, Word yazım programındaki denklem editörü veya MathType editörü ile sola dayalı olarak yazılmalı ve eşitliklere sağa dayalı olarak parantez içerisinde sıra ile numara verilmelidir.

• **Semboller:** Makale çok sayıda sembol içeriyor ya da makaledeki sembollerin açıklanması gerekiyorsa uluslararası standarda uygun olarak, semboller, kaynaklardan önce, Times New Roman 11 punto ile *italik* yazılmalıdır. Makalede ondalık gösterimde nokta kullanılmalı, binlikleri ayırırken virgöl kullanılmalıdır.

• **Kaynaklar:** Kaynaklar “soyadı ve tarih sistemine” göre yazılmalıdır. Her kaynak kendi orijinal dilinde verilmelidir. Kaynak eserin yazımının bir satırdan daha uzun olması halinde ikinci satır ve diğer satırlar, *değininilen ilk eserin yazar ilk adının baş harfi hizasından başlayarak yazılmalıdır (yazar soyadının uzun olması durumunda ikinci satır 1 cm içeriden başlamalıdır). Takip eden kaynaklar, ilk kaynağın ikinci satır hizasından başlamalıdır.* Dergi adları ise kısaltma yapılmadan yazılır. Kaynaklar aşağıda verilen yönergelere göre yazılmalıdır:

Metin içerisindeki atıflar aşağıda verilen yönergelere göre oluşturulmalıdır:

Atıflar aşağıda gösterilen mavi renkte verilmelidir. İngilizce hazırlanan makalelerde “ve” yerine “and”, “vd.” yerine “et al.” kullanılmalıdır.

Cümle içerisinde atıf verilen yazar ismine değinildiği durumlarda yıl parantez içerisinde yazılmalıdır. “Popüler bir çalışmada Harvey (1992) konu ile ilgili olarak”, “David ve Clifford’a (2003) göre ...”, “Matthews ve Jones (1997) yapmış oldukları çalışmalarda ...”

Cümle içerisinde atıf verilen ancak yazar ismine değinilmeyen durumlarda hem yazar ismi hem de yıl parantez içerisinde yazılmalıdır. “Daha yeni bir çalışma (Stevens, 1988) göstermiştir ...”.

Birden çok atıf verilmiş ise iki atıf arası noktalı virgül ile ayrılmalıdır. , “Doğu Pontidler, Kuzey Zon ve Güney Zon olmak üzere iki bölüme ayrılarak tanımlanmıştır (Özsayar vd., 1981; Güven, 1993).”

İki ve daha fazla atıf verilmiş ise sıralama yıl temel alınarak geçmişten günümüze doğru yazılmalıdır. “Eosen ve sonrası gelişmiş volkanik aktiviteler sonucu meydana gelmiştir (Adamia vd., 1977; Şengör ve Yılmaz, 1981; Akıncı, 1984; Arslan vd., 1997; Arslan ve Aslan, 2006; Aslan, 2010).”

Aynı yazarın birden fazla eserine atıf verilmiş ise, eserlerin yılı dikkate alınarak geçmişten günümüze doğru yazılmalıdır. “Derinoba ve Kayadibi granitleri (Kaygusuz vd., 2012a,b, 2013), Özdil Granitoyidi, Soğuksu ve Seslikaya granitleri (Kaygusuz vd., 2013, 2016) oluşturmaktadır.” “Birkaç yazar tarafından tartışıldığı gibi (Smith, 1993, 2003; Brown, 1995; Smith ve Jones, 1997; Green, 2004)...”

Metin içerisinde yazarı belli olmayan internet kaynaklarına atıf yapılırken, büyük harflerle URL-sıra numarası (.), yıl şeklinde yazılmalıdır. Örneğin: (URL-4, 2003), (URL 1 ve 2, 2003).

Kaynakların yazılması sırasında literatürde yaygın olarak bilinen periyodik dergilerin adları açık olarak yazılmalıdır. Örneğin: Mineralogy and Petrology, Journal of Geology and Mining Research, Journal of Food Engineering, Gondwana Research, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, vb.

Kaynaklar listesi aşağıda verilen yönergelere göre oluşturulmalıdır:

Eğer yazar yayını İngilizce dilinde hazırlamış ise kaynaklarda “ve” yerine “and” kullanılmalıdır.

Ulusal ve Uluslararası Makaleler:

Gücer, M.A., Arslan, M., Sherlock, S. ve Heaman, L.M., 2016. Permo-Carboniferous Granitoids with Jurassic High Temperature Metamorphism in Central Pontides, Northern Turkey. Mineralogy and Petrology, 110, 943-964.

Gücer, M.A., Aydınçakır, E., Yücel, C. ve Akaryalı, E., 2017. Tersiyer Yaşlı Altınpınar Hornblendli Andezitlerinin (Torul-Gümüşhane) Petrografisi, Mineral Kimyası ve P-T Kristalleşme Koşulları. Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi. 7(2), 236-267. doi: 10.17714/gumusfenbil.310263.

Le Breton, N. ve Thompson, A.B., 1988. Fluid-absent (Dehydration) Melting of Biotite in Metapelites in the Early Stages of Crustal Anatexis. Contributions to Mineralogy and Petrology, 99, 226-237.

Kaynak makalenin yayın dili İngilizceden farklı bir dilde verilmiş ise veya İngilizce çevirisi yazılmışsa, kaynağın sonuna parantez içerisinde orijinal dili verilmelidir.

Gedik, A., Ercan, T., Korkmaz, S. ve Karataş, S., 1992. Rize- Fındıklı-Çamlıhemşin Arasında (Doğu Karadeniz) Yer Alan Magmatik Kayaçların Petrolojisi ve Doğu Pontitler'deki Bölgesel Yayılımları. Geological Bulletin of Turkey, 35, 15-38 (in Turkish).

Sipahi, F., 2005. Mineralogy and Geochemistry of Hydrothermal Alterations in Zigana Mountain (Torul-Gümüşhane) Volcanics. PhD thesis, Karadeniz Technical University, Trabzon, Turkey (in Turkish with English Abstract).

Sipahi, F., 2017. Geochemistry and Petrogenesis of Kalınçam (Tonya-Trabzon, NE Turkey) Area Late Cretaceous Aged Volcanic Rock. Gümüşhane University Journal of Science and Technology Institute 7(2), 102-127 (in Turkish).

Kabul edilmiş ancak yayımlanmamış veya baskı aşamasındaki makaleler:

Çimen, O., Göncüoğlu, M.C., Simonetti, A. ve Sayıt, K., 2017. Whole Rock Geochemistry, Zircon U-Pb and Hf Isotope Systematics of the Çangaldağ Pluton: Evidences for Middle Jurassic Continental Arc Magmatism in the Central Pontides, Turkey. Lithos, doi: 10.1016/j.lithos.2017.06.020.

Hoffman, H.J. ve Masson, M., 1994. Archean Stromatolites from Abitibi Greenstone Belt, Quebec, Canada. Geological Society of America Bulletin, 106 (baskıda).

Kitaplar:

Burchfiel, B.C., Hodges, K.V. ve Royden, L.H., 1992. The South Tibetan Detachment System, Himalayan Orogen: Extension Contemporaneous With and Parallel to Shortening in a Collisional Mountain Belt: Geological Society of America, Special Paper, 269, 41p.

Hem, J.D., 1989. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Waters: USGS Professional Paper, 2254, US Gov. Print. Office, 263p.

Postel, S., 2000. Son Vaha, Su Sıkıntısıyla Karşı Karşıya, (çev: F. Şebnem Sözer), TÜBİTAK-TEMA VAKFI yayınları, ISBN 975-403-188-6, Ankara, 218s.

Twiss, R.J. ve Moores, E.M., 1992. Structural Geology: New York, W.H. Freeman and Company, 532 p.

Tezler:

Dağ, S., 2007. Çayeli (Rize) ve Çevresinin İstatistiksel Yöntemlerle Heyelan Duyarlılık Analizi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Trabzon, 241s.

Tezcan, L., 1993. Karst Akifer Sistemlerinin Tritiyum İzotopu Yardımıyla Matematiksel Modellemesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara, 125s.

Raporlar:

Akartuna, M., 1953. Çaycuma-Devrek Yenice-Kozcağız Bölgesinin Jeolojisi Hakkında Rapor: MTA Rap. No. 2059 (yayımlanmamış), Ankara.

Altun, İ.E., Şengün, M., Keskin, H., Akçaören, F., Sevin, M., Deveciler, E. ve Akat, M.U., 1990. 1/100.000 Ölçekli Açınsama Nitelikli Türkiye Jeoloji Haritaları Serisi, Kastamonu-B17 Paftası: MTA Gen. Müd. Jeoloji Etütleri Dairesi, Ankara.

Aslaner, M., 1972. Çayeli-Madenköy Cu-Pb-Zn Aramaları Hakkında Kısa Not, MTA Maden Etüd Rap. No. 118.

Baran, I. ve Kasparek, M., 1989. Marine Turtles of Turkey; Status Survey 1988 and Recommendations for Conservation and Management: WWF Report, Heidelberg, 123p.
IAEA, 1992. Statistical Treatment of Data on Environmental Isotopes, Technical Reports Series No.331, IAEA Vienna, 781p.

Editörlü Kitaplar:

Akıncı, Ö.T., 1984. The Eastern Pontide Volcano-sedimentary Belt and Associated Massive Sulphide Deposits, in: Dixon, J.E., Robertson, A.H.F. (Eds), The Geological Evolution of the Eastern Mediterranean: Geological Society, London, Special Publications 17(1), 415-428.
Aydın, M., Demir, O., Özçelik, Y., Terzioğlu, N. ve Satır, M., 1995. A Geological Revision of Inebolu, Devrekani, Ağlı and Küre Areas: New Observations in Paleotethys-Neotethys Sedimentary Successions, in: Erler, A., Ercan, T., Bingöl, E., Örcen, S. (Eds.), Geology of the Black Sea Region. MTA, Ankara, Special Publication, pp. 33-38.
Boynton, W.V., 1984. Cosmochemistry of the Rare Earth Elements; Meteorite Studies, in: Henderson, P. (Eds.), Rare Earth Element Geochemistry. Elsevier Science Publishing Co., Amsterdam, pp. 63-114.
Hippolyte, J.C., Müller, C., Kaymakçı, N. ve Sangu, E., 2010. Dating of the Black Sea basin: New Nannoplankton Ages from its Inverted Margin in the Central Pontides (Turkey), in: Stephenson, R.A., Kaymakci, N., Sosson, M., et al. (Eds). Sedimentary Basin Tectonics from the Black Sea and Caucasus to the Arabian Platform. Geological Society London Special Publications 340, 113-136.
Zuber, A., 1986. Mathematical Models for the Interpretation of Environmental Radioisotopes in Groundwater Systems. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Fritz, P. and Fontes, J.Ch. (Eds.), Elsevier, Amsterdam. pp. 1-59.

Bildiriler Kitabı:

Sualtı Günleri-1999, Türkiye’de Sualtı Görüntüleme, Belgeleme ve Arşivleme Çalışmalarının Günümüzdeki Durumu, 26-27 Şubat 1999, Bildiriler Kitabı (editörler: B. Akınoğlu, M. Draman), Sualtı Araştırmaları Derneği, Ankara, 84s.

Bildiri Özeti:

Akaryalı, E., Aydınçakır, E., Atay, U., Gücer, M.A. ve Türk, E., 2015. Mass Change Calculation of Hydrothermal Alteration in Kaletaş-Söğütağlı Area (Gümüşhane, NE Turkey). The World Multidisciplinary Earth Sciences Symposium (WMESS), Prague, Abstracts, p. 232.
Bayarı, C.S., Kurttaş, T. ve Tezcan, L., 1998b. Köyceğiz Gölü Karışım Dinamiği: Çevresel İzotoplar ve Üç Boyutlu Yerde Yoğunluk Ölçümleri. MTA Cumhuriyetin 75. Yıldönümü Yerbilimleri ve Madencilik Kongresi Bildirileri, 2-6 Kasım 1998, Ankara, s.104-106.
Gücer, M.A. ve Aslan, Z., 2011. Evaluation of diagenesis and metamorphism relationship by using clay mineral indices in the Yoncayolu (Üzümlü, Erzincan) area. International European Clay Conference, Antalya, Book of abstracts, s. 281.
Tezcan, L., Gunay, G., Hotzl, H., Reichert, B. ve Solomon, K., 1997. Hydrogeology of the Kirkgozler Springs, Antalya, Turkey. International Conference on Water Problems in the Mediterranean Countries, 17-21 November 1997, Near East Technical University, Nicosia, North Cyprus. p.76.

Tam Metni Basılı Bildiriler:

Hamarat, S., Ülkenli, H. ve Türe, G., 1998. Türkiye Kıyıları Aydınçık-Taşucu Deniz Mağaraları Sualtı Araştırmaları, Sualtı Bilim ve Teknoloji Toplantısı, Aralık 1998, İstanbul, Türkiye, s.105-111.

Aktüel Dergi ve Gazete Haberi:

Corliss, Richard, 1993. September 13, Pacific Overtures. Time 142(11), 68-70.

Feder, Barnaby J, 1993. December 18, For Job Seekers, a Toll-Free Gift of Expert Advice. New York Times 30 (late ed).

İnternet Kaynakları:

Başaran, A., Yıldırım, N. ve Gülal, Z. (2000, 14 Ekim). Depreme Karşı Nasıl Bir Bina Yapmalı? Cumhuriyet Bilim Teknik, <http://bilimteknik.cumhuriyet.com.tr/~w/b08.-html>.

OCMIP, 2000. Ocean Carbon-Cycle Model Intercomparison Project, IGBP, Global, Analysis, Interpretation And Modeling Task Force, <Http://www.Ipsl.jussieu.-fr/OCMIP>.

URL-1, www.tdk.gov.tr/TR/Genel/BelgeGoster. 05 Ağustos 2011.



- AYGÜN B;** Developed and Produced New Laterite Refractory Brick Samples Protective for Gamma and Neutron Radiation Using GEANT4 Code / *GEANT4 Kodunu Kullanarak Gama ve Nötron Radyasyonu için Koruyucu Yeni Laterit Tuğla Örneklerinin Geliştirilmesi ve Üretilmesi*.....1-6
- KIR H, APAY S;** Elektrolitik Yöntemle Sert Krom Kaplanan Yapı Çeliğinde Kaplama Parametrelerinin Taguchi Metodu ile Optimizasyonu / *Optimization of Coating Parameters in Hard Chrome Coated Structural Steel by Electrolytic Method with Taguchi Method*.....7-14
- EMİR E, BAHÇE E, GÜLER M S;** Diz Eklem Protezlerinde Kullanılan UHMWPE Insert Bileşeni için Aşınma Durumunun Diz Eklem Protezi Aşınma Test Simülatörü İle İncelenmesi / *Investigation of the Wear Condition for the UHMWPE Insert Component Used in Knee Joint Prosthesis with Knee Joint Prosthesis Wear Test Simulator*.....15-21
- TOPÇU E;** Serbest Duran ve Esnek MnO₂/Grafen Kağıt Elektrot: Dopamin Tayini İçin Yeni Tip Amperometrik Sensör / *Free-standing and Flexible MnO₂/Graphene Paper Electrode: A Novel Amperometric Sensor for Dopamine Detection*.....22-34
- KASIM Ö;** Blok Zinciri Mimarisi ile Elektronik Tıp Kayıtlarının Modellenmesi Üzerine Bir Araştırma / *A Survey on Modeling of Electronic Medical Records with Blockchain Architecture*.....35-42
- YÜKSEL F, YAVUZ B, BALTACI C;** Hindistan Cevizi Unu ile Zenginleştirilmiş Dut Pestillerinin Bazı Fizikokimyasal, Renk ve Duyusal Özelliklerinin İncelenmesi / *Investigation of Some Physicochemical, Color and Sensory Properties of Mulberry Pestils Enriched with Coconut Flour*.....43-50
- KOKSAL O K, CENGİZ E, TOZAR A, KARAHAN I H, APAYDIN G;** A Comprehensive Research on Gamma-Ray Attenuation Characteristics of The Metal-Doped Hap and Natural Animal Bone / *Metal Katkılı Hap ve Doğal Hayvan Kemığının Gamma-Işını Soğurma Özellikleri Üzerine Kapsamlı Bir Araştırma*.....51-59
- DAĞCI KIRANŞAN K;** Askorbik Asit'in Amperometrik Tayini için Esnek, Serbest Duran Nikel Sülfür Temelli Grafen Kağıt Elektrotun Geliştirilmesi / *Development of Flexible, Free-Standing Nickel Sulfide Based Graphene Paper Electrode for Amperometric Determination of Ascorbic Acid*.....60-75
- ŞENEL M C, GÜRBÜZ M;** Mikron Altı Boyutlu Alümina Katkısının ve Soğuk Deformasyon İşleminin Üretilen Alüminyum Kompozit Yapının Mekanik Özellikleri ve Mikroyapısına Etkisi / *Effect of Submicron-Sized Alumina Addition and Cold Working Process on Mechanical Properties and Microstructure of Aluminum Based Composite Structure*.....76-85
- KEKLİKÇİOĞLU ÇAKMAK N, TOPAL CANBAZ G;** TiO₂ Nanopartikülü ve TiO₂/Aktif Çamur Sentezi ile Sulu Çözeltilerden Cu (II) İyonlarının Adsorpsiyonu / *Removal of Cu(II) ions from Aqueous Solution by Synthesis of TiO₂ nanoparticles and TiO₂/Activated Sludge*.....86-98
- MAHMUTOĞLU Y, TÜRK K;** Sualtı Doğalgaz Boru Hatlarındaki Sızıntıların Eğri Uydurma Tabanlı Alınan Sinyalin Gücü Yöntemiyle Konumlandırılması / *Locating Leakages In The Underwater Natural Gas Pipelines Using Curve Fitting Based Received Signal Strength Method*.....99-108
- AYDIN M M, KÖFTECİ S;** Koridor Ortalama Hız İhlal Tespit Sistemlerinin (KOHİTS) Tasarımdan İşletmeye Genel Yapısı ve Çalışma Prensipleri Üzerine Bir Araştırma: Toprakkale Örneği / *An Investigation on General Structure and Working Principle of Corridor Average Speed Enforcement Systems (KOHİTS) from Design to Operation: Toprakkale Case*.....109-121
- AKYILDIZ E, SARAL A, KÖSE T, ÖZAD DÜZGÜN A;** Klinik *E.coli* İzolatlarında Virülans Faktör Genlerinin ve Genişlemiş Spektrumlu Beta Laktamazların Araştırılması / *Investigation of Virulence Factor Genes and Extended Spectrum Beta Lactamases in Clinical E.coli Isolates*.....122-127
- KADIOĞLU DALKILIÇ L, DALKILIÇ S, KORKMAZ İ;** Geleneksel Kahvaltılık Zahterin Antimikrobiyal Etkisi / *Antimicrobial Effect of Traditional Breakfast Zahter*.....128-133
- OĞUR O, DEMİR S;** Newtonyen Olmayan Lebesgue Ölçüsü / *Non-Newtonian Lebesgue Measure*.....134-139
- KARAHAN S, KARADEMİR A;** Kağıt Fabrikası Arıtım Suyu Çamurunun Diğer Atık Kağıtlarla Birlikte Ambalaj Kartonunu Üretiminde Değerlendirilmesi / *Evaluation of Paper Mill Treatment Water Sludge in Container Box Cardboard Production with Other Waste Papers*.....140-145
- KUMAŞ K, AYAN M, AKYÜZ A Ö, GÜNGÖR A;** Antalya İli Meteorolojik Verileri Yardımıyla Hava Sıcaklığının Yapay Sinir Ağları Metodu ile Tahmini / *Estimation of Air Temperature by Artificial Neural Networks with Meteorological Data for Antalya Province*.....146-154

İSRAEL İSRAİL L, KÖSEOĞLU K; Fosfojips Katkısının Duvar Karosu Opak Sır Fiziksel Özelliklerine Etkisi / <i>The Effect of Phosphogypsum Addition on Physical Properties of Wall Tile Opaque Glaze</i>	155-162
UZLU T, ŞAYKOL E; Evaluating a Player's Network Class in a Multiplayer Game with Fuzzy Logic / <i>Video Oyunlarında Bulanık Mantık ile Ağ Sınıfı Değerlendirilmesi</i>	163-173
BÜYÜKUTKU A, GEÇER A; Trakya Havzası Kuzeybatısında Hamitabat Formasyonu Denizaltı Yelpeze Kumtaşlarının Rezervuar Potansiyeli / <i>Reservoir Potential of the Hamitabat Formation Submarine Fan Sandstones, Northwest of Thrace Basin</i>	174-189
AKMAN GÜNDÜZ N E, MERCAN S, ÖZCAN Ö; Effect of Cadmium and Lead on Total Hemocyte Count of <i>Achroia grisella</i> Fabr. (Lepidoptera: Pyralidae) / <i>Kadmiyum ve Kurşunun Achroia grisella Fabr. (Lepidoptera: Pyralidae)'nin Toplam Hemosit Sayısına Etkisi</i>	190-194
DOĞAN H; Nem ve Frekansa Bağlı Olarak Kayısı ve Erik Yapraklarının Dielektrik Özelliklerinin Dalga Kılavuzu İletim Hattı Yöntemiyle Belirlenmesi / <i>Determination of Dielectric Properties of Apricot and Plum Leaves by Waveguide Transmission Line Method depending on Moisture Content and Frequency</i>	195-204
MERDAN M, ALTAY Ö, BEKİRYAZICI Z; Investigation of the Behaviour of Volterra Integral Equations with Random Effects / <i>Volterra İntegral Denklemlerinin Rastgele Etkilerle Davranışlarının İncelenmesi</i>	205-216
KAYA N; Konfokal Raman Mikroskobu ile Bilinmeyen Polimer Tabanlı Bir Kompozit Malzemenin Tanımlanması ve Kemometrik Yöntem Kullanarak Karışım Oranlarının Belirlenmesi / <i>Defining an Unknown Polymer Based Composite Material by Confocal Raman Microscopy and Determination of Mixing Ratios Using Chemometric Method</i>	217-223
HASANÇEBİ B, TERZİ Y, KÜÇÜK Z; Madde Güçlük İndeksi ve Madde Ayırt Edicilik İndeksine Dayalı Çeldirici Analizi / <i>Distractor Analysis Based on Item Difficulty Index and Item Discrimination Index</i>	224-240
YALÇIN F B, OKUR N; General Convexity of Multidimensional Functions and Related Hermite-Hadamard Type Integral Inequalities / <i>Çok Boyutlu Fonksiyonların Genelleştirilmiş Konveksliği ve İlgili Hermite-Hadamard Tipi İntegral Eşitsizlikleri</i>	241-250
ŞENYURT S, EREN K; Smarandache Curves of Spacelike Anti-Salkowski Curve with a Spacelike Principal Normal According to Frenet Frame / <i>Spacelike Asli Normalli Spacelike Anti-Salkowski Eğrisinin Frenet Çatsına Göre Smarandache Eğrileri</i>	251-260
KOYUNCU F, SOYLU A; Z= 122 İzotoplarının Alfa Bozunum Zincirleri ve Kendiliğinden Fisyon Yan-Ömür Hesapları / <i>Alpha Decay Chains and Spontaneous Fission Half-Life Calculations of Z=122 Isotopes</i>	261-267
ÖZYÜREK S; Investigation of Relationship between Udder Morphology, Lactation Traits and Milk Components in Morkaraman and Awassi / <i>Morkaraman ve İvesi Koyunlarında Meme Morfolojisi, Laktasyon Özellikleri ve Süt Bileşenleri Arasındaki İlişkinin Araştırılması</i>	268-274
ÜNLÜ D; Biyoyakıt Bütanolün Metal Organik Kafes (MOF) içeren Karışık Matrisli UiO-66/PVA Membranlar Kullanılarak Pervaporasyon Prosesi ile Dehidrasyonu / <i>Dehydration of Biofuel Butanol Using Mixed Matrix PVA/UiO-66 Membranes Containing Metal Organic Framework By Pervaporation Process</i>	275-285
YILDIZ M, KAYA F, TERZİ H; Kuraklık Stresi ve Bitki Proteomiği / <i>Drought Stress and Plant Proteomics</i>	286-297