



Bitlis Eren Üniversitesi
Fen Bilimleri Dergisi

Bitlis Eren University
Journal of Science

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

Cilt / Volume: 8

Sayı / Number: 4

Yıl / Year: 2019

Yazışma Adresi

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

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

Yayın Kurulu / Editorial Board

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

Danışma Kurulu / Advisory Board

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

Hakem Kurulu / Reviewer Board

Prof. Dr. Abdulkadir ŞENGÜR	Fırat Üniversitesi
Prof. Dr. Ali TANGEL	Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Arzu CANSARAN	Amasya Üniversitesi
Prof. Dr. Bekir YALÇIN	Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi
Prof. Dr. Beyza ERSOY ALTUN	İskenderun Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Dilek ÖZEN	Işık Üniversitesi
Prof. Dr. Hacı Halil BIYIK	Aydın Adnan Menderes Üniversitesi
Prof. Dr. Hüseyin BAYRAKÇEKEN	Afyon Kocatepe Üniversitesi
Prof. Dr. İzzet KARA	Pamukkale Üniversitesi
Prof. Dr. Mehmet Ali GÜNGÖR	Sakarya Üniversitesi
Prof. Dr. Murat BAYDOĞAN	İstanbul Teknik Üniversitesi
Prof. Dr. Rasim BEHÇET	İnönü Üniversitesi
Prof. Dr. Recep KÜRKÇÜ	Amasya Üniversitesi
Prof. Dr. Sefa KAZANÇ	Fırat Üniversitesi
Prof. Dr. Sibel AKAR	Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Prof. Dr. Tamer KEÇELİ	Çankırı Karatekin Üniversitesi
Prof. Dr. Tülay BÜYÜKOĞLU	Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Doç. Dr. Bahadır YÜZBAŞI	İnönü Üniversitesi
Doç. Dr. Ersan KARA	Alanya Alaaddin Keykubat Üniversitesi
Doç. Dr. Feyza AKARSLAN	Süleyman Demirel Üniversitesi
Doç. Dr. Gülin TABAKAN	Aksaray Üniversitesi
Doç. Dr. Gülşah ÇAKMAK	Fırat Üniversitesi
Doç. Dr. Hacer KARACAN	Gazi Üniversitesi
Doç. Dr. Hasan ÖKTEM	Kocaeli Üniversitesi
Doç. Dr. Hatice BOYLAN	İstanbul Üniversitesi
Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ	Siirt Üniversitesi
Doç. Dr. Murat ESKİL	Aksaray Üniversitesi
Doç. Dr. Murat KARAKAŞ	Bitlis Eren Üniversitesi
Doç. Dr. Murat KURŞAT	Bitlis Eren Üniversitesi
Doç. Dr. Murat YABANLI	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi
Doç. Dr. Nazlı YILDIZ İKİKARDEŞ	Balıkesir Üniversitesi
Doç. Dr. Onur CANDAN	Ordu Üniversitesi
Doç. Dr. Savaş DİLİBAL	İstanbul Gedik Üniversitesi
Doç. Dr. Sinan İNCE	Afyon Kocatepe Üniversitesi
Doç. Dr. Tamer ERYİĞİT	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Tolga KANKILIÇ	Aksaray Üniversitesi
Doç. Dr. Tolga TANER	Aksaray Üniversitesi
Doç. Dr. Tuncay TUNÇ	Mersin Üniversitesi
Doç. Dr. Uğur GÜVENÇ	Düzce Üniversitesi
Doç. Dr. Yasa EKŞİOĞLU ÖZOK	Altınbaş Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ali Özhan AKYÜZ	Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Cem KOŞAR	Gaziantep Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Deniz EKŞİ	İstanbul Yeni Yüzyıl Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Derya ARSLAN	Bitlis Eren Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Dilara BAŞAT DERELİ	Bitlis Eren Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Emrullah Fatih YETKİN	Kadir Has Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Engin YILMAZ	Bitlis Eren Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Erdiñ AVAROĞLU	Mersin Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Faruk ORAL	Bitlis Eren Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Fatih Cemal CAN	İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Haşim ÇAYIR	Giresun Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Humar KAHRAMANLI	Selçuk Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi İbrahim DEMİR	Bitlis Eren Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Kazım HANBAY	Bingöl Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Mahire BAYRAMOĞLU AKKOYUN	Siirt Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Mesut HÜSEYİNOĞLU	Dicle Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Metin ERTAŞ	Hakkâri Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Bora AKIN	Çankırı Karatekin Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Talat SARIAYDIN	Selçuk Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Murat ÇELTEK	Trakya Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Nurettin ÇETİNKAYA	Konya Teknik Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Oğuz Ayhan KİREÇCİ	Bitlis Eren Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Okan ORAL	Akdeniz Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Oktay AY TAR	Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Orhan ARPA	Dicle Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ömer Faruk CAN	Dicle Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Özal YILDIRIM	Munzur Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Özge SÜRÜCÜ	Atılım Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Pınar ERECEVİT SÖNMEZ	Munzur Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Rabia Mehtap TUNCA Y	Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Sinan KUTLUAY	Siirt Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Süleyman EKEN	Kocaeli Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Vedat ADIGÜZEL	Kafkas Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Yavuz ERDEN	Bartın Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Ulaş ACARÖZ	Afyon Kocatepe Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Halil YALÇIN	Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Dr. Recep ÖNLER	Gebze Teknik Üniversitesi
Araş. Gör. Elif EKER KAHVECİ	Sakarya Üniversitesi
Araş. Gör. Fidan KAYA	Kocaeli Üniversitesi
Araş. Gör. Tayfun ABUT	Muş Alparslan Üniversitesi
Öğr. Gör. Emrah DÖNMEZ	İnönü Üniversitesi
Öğr. Gör. Recep YETİŞ	Bitlis Eren Üniversitesi
Öğr. Gör. Zeynep GÖRÇEK	Bitlis Eren Üniversitesi

Dergi Hakkında / About Journal

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

Araştırma Makaleleri (Temel Bilimler) / Research Articles (Basic Science)		
1.	Lorentziyan Düzlem Hareketinde İkinci Eğrilik Merkezi <i>Secondary Center of Curvature in a Lorentzian Planar Motion</i> K. Eren	1154-1161
2.	Sıçan Böbrek Dokusunda Bakırın Neden Olduğu Oksidatif Stres ve DNA Hasarlarına Karşı Astaksantin Etkisi <i>Effect of astaxanthin against oxidative stress and DNA damage caused by copper in rat kidney tissue</i> A.Ş. Bengü, H.T. Akkoyun, M. Bayramoğlu Akkoyun, M.S. İzgi	1162-1168
3.	Dicle Nehri'nin Belirli İstasyonlarında <i>Unio tigridis</i> Türü ve Su Örneklerinde Ağır Metal Birikiminin İncelenmesi <i>Investigation of Heavy Metal Accumulation in the Species of <i>Unio tigridis</i> and Water Samples in the Specific Stations of the Tigris River</i> Ç.K. Abay, G. Canbolat	1169-1176
4.	Semiparametric EIV Regression Model with Unknown Errors in all Variables <i>Tüm Değişkenleri Bilinmeyen Hatalı Yarı Parametrik Regresyon Modeli</i> S. Yalaz, M. Tez	1177-1183
5.	Bir Kesikli Sistemde <i>Posidonia oceanica</i> (L.) Deniz Çayırları Kullanılarak Hg^{2+} nin Sulu Çözeltilerden Biyosorpsiyonu: Denge ve Kinetik Modelleme <i>Biosorption of Hg^{2+} From Aqueous Solutions by <i>Posidonia Oceanica</i> (L.) Seagrass in a Batch System: Equilibrium and Kinetic Modeling</i> D. Yıldız, A. Demirak	1184-1193
6.	Investigation of Thermodynamic Properties of $Ni_{30}Ti_{50}Cu_{20}$ Shape Memory Alloy <i>Şekil Hatırlamalı $Ni_{30}Ti_{50}Cu_{20}$ Alaşımının Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi</i> E. Ercan, F. Dağdelen, M. Kök, E. Balcı	1194-1202
7.	3/2 Ağırlıklı Hecke Eigenformlar Üzerine <i>On Hecke Eigenforms of Weight 3/2</i> İ. İnam, E. Cıvgın	1203-1208
8.	Denizli İlinin Peyzaj Bitkileri Üzerinde Taksonomik Bir Çalışma <i>A Taxonomic Study on Landscape Plants Used in Denizli</i> F. Öztürk, A. Acar	1209-1217
9.	<i>Pistacia vera</i> L.'nin Dış Kabuğunun Antimikrobiyal Etkisi <i>Antimicrobial Effect of <i>Pistacia vera</i> L.'s Outer Shell</i> Ş. İnci, S. Kırbağ	1218-1222
10.	(p, q)-Baskakov Operatörleri <i>(p, q)-Baskakov Operatörleri</i> N.D. Aral	1223-1232
11.	The Effect of Pressure to the Crystallization and Glass Transition Temperature of Liquid PdSi Alloy Modelled with Quantum Sutton-Chen Potential <i>Quantum Sutton-Chen Potansiyeli ile Modellenen Sıvı PdSi Alaşımının Kristalizasyon ve Camı Geçiş Sıcaklığına Basıncın Etkisi</i> S. Kazancı, C. Aksu Canbay	1233-1242
12.	Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Zenginleştirildikten Sonra Ponceau 4R'nin Şurup ve Meyve Şekerinde Spektrofotometrik Tayini <i>Spectrophotometric Determination of Ponceau 4R in Syrup and Fruit Candy after Enrichment with Cloud Point Extraction</i> T. Güray, Ş. Alper	1243-1249
13.	Hakkâri Ekolojik Koşullarında Bazı Kuru Fasulye (<i>Phaseolus vulgaris</i> L.) Çeşitlerinin Verim ve Verim Özelliklerinin Belirlenmesi <i>Determination of Yield and Yield Characteristics of Some Dry Beans (<i>Phaseolus vulgaris</i> L.) Varieties in The Hakkâri Ecological Conditions</i> N. Bildirici, S. Demir	1250-1257

14. **Sıvı Pd₂₅Ni₇₅ Nanoparçacıklarının Katılaşma Süreci Üzerine Soğutma Oranının Etkisinin Moleküler Dinamik Benzetişim Yöntemiyle İncelenmesi** 1258-1268
Investigation of the effect of cooling rate on the solidification process of liquid Pd₂₅Ni₇₅ nanoparticles by molecular dynamics simulation
Ü. Dömekeli, M. Çeltek, S. Şengül
15. **Bazı Odun Sirkelerinin Bitki Patojeni Bakteriler Üzerine Antibakteriyel Etkisinin Araştırılması** 1269-1275
Investigation of Antibacterial Effect of Some Wood Vinegars on Plant Pathogen Bacteria
E. Öğün, İ. Koç
16. **Plücker Konoidi ile İlgili Bir Nevi Işın Kongrüanslarının Simetri Özellikleri** 1276-1280
Symmetry Properties of Some Kind of Line Congruences Related to Plucker Conoid
M.Z. Temel
17. **NaBr-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O Su-Tuz Sistemindeki İletkenliğin 273,15 ve 298,15 K'de İncelenmesi** 1281-1287
Investigation of the Conductivity in the NaBr-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O Ternary Water-Salt System at 273,15 and 298,15 K
H. Erge
18. **Approximation of Conformal Mappings via Bieberbach Polynomials inside Regions with Cusps** 1288-1295
Sıfır Açılı Bölgelerin içinde Bieberbach Polinomları ile Konform Dönüşümlerin Yaklaşımı
C. Koşar
19. **Determination of Degrees of Oxidative Stress and Some Antioxidant Enzyme Activities in Basketball Players** 1296-1301
Basketbol oyuncularında oksidatif stres düzeyi ve bazı antioksidant enzim aktivitelerinin saptanması
M. Bilici, M. Atlı
20. **Determination of Biogenic Amine Formation and Microbiological Changes in Carp (Cyprinus carpio L., 1758) During Frozen Storage** 1302-1315
Dondurulmuş Halde Muhafaza Edilen Sazan Balığında (Cyprinus carpio L., 1758) Biyojen Amin Oluşumu ve Mikrobiyolojik Değişimlerin Belirlenmesi
T. Çakmak, Y.C. Sancak

Araştırma Makaleleri (Mühendislik) / Research Articles (Engineering)

21. **Av Tüfeklerinde Bulunan Kilit Parçasının Tasarım Optimizasyonu ve Malzeme Özelliklerinin İyileştirilmesi** 1316-1326
Design Optimization of Lock Part of Shotgun and Improvement of Material Properties
H. Varol Özkavak, M.R. Usal
22. **Monthly Soil Temperature Modeling Using Gene Expression Programming** 1327-1337
Gen İfade Programlama Kullanılarak Aylık Toprak Sıcaklığının Modellenmesi
E. Dikmen, K. Kumaş, A. Şencan Şahin
23. **Modified Gravitational Search Algorithm for Energy Demand Estimation of Turkey** 1338-1348
Türkiye'nin Enerji Talebi Tahmini için Modifiye Yerçekimi Arama Algoritması
M. Beşkirli, M.F. Tefek, H. Uğuz
24. **Ağırlıklandırılmış Çizgelerde Tf-Idf ve Eigen Ayrışımı Kullanarak Metin Sınıflandırma** 1349-1362
Text Classification Using Tf-Idf and Eigen Decomposition in Weighted Graphs
T. Uçkan, C. Hark, E. Seyyarer, A. Karıcı
25. **Armoni Araması Yöntemi ile Elektrik Dağıtım Sistemlerinin Yeniden Yapılandırılması: Elektrikli Araçların Etkisi** 1363-1372
Reconfiguration of Electrical Distribution Systems by Harmony Search Method: Impact of Electrical Vehicles
O. Ceylan
26. **Temperature Control of a Small Volume-Thermal System in Heating and Cooling Processes with Arduino** 1373-1383
Temperature Control of a Small Volume-Thermal System in Heating and Cooling Processes with Arduino
A. Bayram, S.A. Mohammed
27. **Multi-Source Energy Harvesting Architecture With A Common Control Circuit** 1384-1391
Bir Ortak Kontrol Devresi ile Çok Kaynaklı Enerji Hasadı Tasarımı
R. Umaz

28. **LSTM tabanlı Derin Sinir Ağı ile Ayak Taban Basınç Verilerinden VKİ Durumlarının Sınıflandırılması** 1392-1398
Classification of BMI States from Foot Base Pressure with LSTM-based Deep Neural Network
A.A. Süzen, Z. Yıldız, T. Yılmaz
29. **Namlu Stabilizasyonunun Kayan Kipli Kontrol Yöntemi Desteği İle Dört Bacaklı Bir Robot Üzerinde Uygulanması** 1399-1414
Application of the Gun Barrel Stabilization on a Four-Legged Robot with the aid of Sliding Mode Control Method
A.B. Tatar, O. Yakut
30. **Elektrokoagülasyon ile Sulardan Renk Giderimine Elektrotlar Arası Mesafe ve Potansiyel Farkı Değişiminin Etkisi** 1415-1421
The Effect of Distance Between Electrodes and Change of Potential Difference on Color Removal from Water by Electrocoagulation
O.T. Can, L. Gazigil
31. **Ulusal Enerji Tüketiminin Değerlendirmesi ve İstatistiksel Tahmini** 1422-1431
National Energy Consumption Assessment and Statistical Forecast
C.B Aktaş
32. **Benzen Uçucu Organik Bileşiminin Badem Kabuğundan Üretilen Char Üzerine Gaz Fazı Adsorpsiyonu: Kinetik, Denge ve Termodinamik** 1432-1445
Gas Phase Adsorption of Benzene Volatile Organic Compound onto Char Produced from Almond Shells: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics
S. Kutluay
33. **Cell-Based Experimental Analysis of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)** 1446-1457
Proton Değişim Membran Yakıt Hücresinin (PDMYH) Hücre Bazlı Deneysel Analizi
A. Yılmaz, S. Şevik, R. Yakut
34. **Kompozit Fren Balatasında Bakır Oranının Frenleme Karakteristiğine Etkisi** 1458-1465
The Effect of Copper Ratio on Braking Characteristics of Composite Brake Pads
İ. Sugözü
35. **Farklı İş Yükleri Altında NoSQL Sistemlerinin Performans Analizi** 1466-1477
Performance Analysis of NoSQL Systems Under Different Workloads
Y. Daşdemir, B.C. Kara
36. **Enerji Tüketim ve CO₂ Salınım Değerlerinin Analizi; Bir Gıda Fabrikası Örneği** 1478-1488
Analysis of Energy Consumption and CO₂ Emission Values; A Case Study of a Food Factory
S. Ener Ruşen, M. Koç
37. **Kırklareli İlinin Hayvansal Atık Potansiyelinin Biyogaz Üretimi Çerçevesinde Değerlendirilmesi ve Güncel Yapının Yorumlanması** 1489-1497
Investigation of Manure Potential of City of Kırklareli in Respect of Biogas Production and Evaluation of Current Structure
E. Kalaycı, G. Türker, E. Çağlarlar
38. **Otitis Media İçin Evrimsel Sinir Ağlarına Dayalı Bütünleşik Bir Tanı Sistemi** 1498-1511
An Integrated Diagnosis System Based on Pretrained Deep Convolutional Neural Networks for Otitis Media
Z. Cömert
39. **Bir Mobilya Fabrikasındaki Doğal Gaz Yakıtlı Kazanın Ekserji Analizi** 1512-1517
Exercise Analysis of Natural Gas Fuel Boiler of a Furniture Plant
A. Güneş, G. Çakmak
40. **Comparison of heat gain values obtained for building structures with real and constant properties** 1518-1532
Gerçek ve sabit özellikli bina yapıları için elde edilen ısı kazanç değerlerinin karşılaştırılması
Z. Argunhan, H. Oktay, R. Yumrutaş
- Bitlis Katı Atık Tesisi Çevresindeki *Hypericum scabrum* L., *Achillea vermicularis* Trin, *Anchusa azurea* Miller var. *azurea* Gard. Dict. Bitkilerinin Ağır Metal İçeriklerinin Belirlenmesi** 1533-1544
*Determination of Heavy Metal Contents of *Hypericum scabrum* L., *Achillea vermicularis* Trin, *Anchusa azurea* Miller var. *azurea* Gard. Dict. Plants Around Bitlis Solid Waste Landfill*
Ş. Hayta, N. Avcil

Derleme Makaleleri / Review Articles (Basic Science)

42. **Adli Bilimlerde DNA Parmak İzine Adli Genetik ve Adli Antropolojik Bakış** 1545-1556
Forensic Genetics and Forensic Anthropological Perspective on DNA Fingerprints in Forensic Sciences
E. Çetli, D. Tatar, V. Özkoçak
43. **Yumuşak kabuklu kaplumbağa evrimi: Akdeniz'deki tek tür, *Trionyx triunguis*** 1557-1571
*Evolution of soft-shell tortoise: the only species in the mediterranean, *Trionyx triunguis**
Ö. Güçlü, D. Keskin
44. **Şanlıurfa'da Yapılmış Floristik Çalışmalara Genel Bir Bakış** 1572-1609
An Overview of Floristic Studies in Şanlıurfa
Ö.F. Kaya, A. Karataş

Derleme Makaleleri / Review Articles (Engineering)

45. **Katmanlı İmalat ile Üretilen Metal Malzemelerin Kaynak Kabiliyeti** 1610-1620
Welding Capability of Metal Materials Produced by Additive Manufacturing
K. Aydın, M. Karamolla
-

Araştırma Makalesi / Research Article

Lorentziyan Düzlem Hareketinde İkinci Eğrilik Merkezi

Kemal EREN*

*Sakarya Üniversitesi, Matematik Bölümü, Sakarya
(ORCID:0000-0001-5273-7897)*

Öz

Bu çalışmanın amacı Lorentziyan düzlem hareketinde bir noktanın takip ettiği yörüngenin için ikinci eğrilik merkezini bulmak ve yorumlamaktır. Bunun için Lorentziyan düzlem kinematığının temel prensipleri ve [9] tarafından tanımlanan Lorentziyan ani invaryantlar göz önüne alınarak bu hareket boyunca keyfi bir noktanın takip ettiği yörüngenin birinci ve ikinci eğrilik merkezleri bulundu. Ayrıca birinci ve ikinci eğrilik merkezleri ile ilgili özel durumlar araştırıldı ve geometrik yorumlar yapıldı. Bu özel durumları karakterize eden teoremler ifade ve ispat edildi ve ilgili örnekler verildi.

Anahtar kelimeler: Lorentziyan Düzlem Hareketi, Lorentziyan Ani İnvaryantlar, İkinci Eğrilik Merkezi.

Secondary Center of Curvature in a Lorentzian Planar Motion

Abstract

The aim of this manuscript is to find and interpret the second center of curvature for the trajectory of a point in the Lorentzian planar motion. For this purpose, the first and second curvature centers of the trajectory of an arbitrary point along the motion have been found under the consideration of the basic principles of Lorentzian planar kinematics and Lorentzian instantaneous invariants defined by [9]. In addition, special cases related to the first and second curvature centers have been investigated and geometric interpretations have been given. The theorems characterizing these special cases have been expressed and proved.

Keywords: Lorentzian Planar Motion, Lorentzian Instantaneous Invariants, Secondary Center of Curvature.

1. Giriş

Reinhold Müller, 1890-1910 yılları arasında düzlem kinematığı alanında önemli çalışmalar yaparak bu alandaki birçok problemin çözümünde rol almıştır. Daha sonraki zamanlarda Müller'in çalışmaları farklı dillere çevrilerek kinematik alanında evrensel boyut kazanmıştır [1]. Müller çalışmalarında hareketli bir düzlemdeki noktanın yörüngesinin birinci ve ikinci eğrilik merkezlerini bulmuş ve bu yörünge ile eğrilik merkezleri arasındaki bağıntıları incelemiştir [2]. Diğer taraftan Bottema tarafından hareketli katı bir cisme ait herhangi bir noktanın yörüngesini karakterize eden ani invaryantlar tanımlanmış ve bu invaryantlar hem düzlemsel hem de uzaysal kinematik analizde kullanılmıştır [3-5]. Veldkamp Bottema'nın ani invaryantlarını B-invaryantlar olarak adlandırmış ve [6] çalışmasında eğrilik teorisinin uygulamalarında B-invaryantlara yer vermiştir. Ayrıca [7]'de Bottema tarafından ani invaryantlar kullanılarak hareketli düzlemdeki bir noktanın yörüngesi için ikinci eğrilik merkezi incelenmiştir.

Literatürde Öklidyen düzlemsel ya da uzaysal hareketler için çok sayıda araştırma var olmak birlikte Öklidyen olmayan düzlemsel kinematik araştırmalar yakın zamanda hız kazanmıştır. Özellikle Lorentz ya da Afin-Cayley Klein düzlemlerinin hareketi boyunca herhangi bir noktanın yörüngesini karakterize eden ani invaryantlara başvuran incelemeler [8-11] çalışmalarında yapılmıştır. Ancak bu çalışmalarda da ikinci eğrilik merkezi irdelenmemiştir. Dolayısıyla, bu çalışmalar neticesinde elde edilen bazı veriler kullanılarak Lorentz hareketli düzlemdeki bir noktanın yörüngesi için ikinci eğrilik

*Sorumlu yazar: kemaleren52@gmail.com

Geliş Tarihi: 08.02.2019, Kabul Tarihi: 10.09.2019

merkezinin bulması ve Lorentz hareketli düzlemdeki nokta ve birinci, ikinci eğrilik merkezleri arasındaki bağıntıların yorumlanması hedeflenmektedir.

2. Temel Kavramlar

R^2 standart reel vektör uzayı üzerinde $u = (u_1, u_2)$ ve $w = (w_1, w_2)$ vektörleri için $\langle u, w \rangle = u_1 w_1 - u_2 w_2$ biçiminde tanımlı Lorentz iç çarpımı alınır. R^2 afin uzayı Lorentz düzlemi isimlendirilir. L Lorentz düzlemini göstermek $u \in L$ vektörü $\langle u, u \rangle < 0$ ise timelike vektör, $\langle u, u \rangle > 0$ veya $u = 0$ ise spacelike vektör ve $\langle u, u \rangle = 0$, $u \neq 0$ ise lightlike (veya null) vektör olarak adlandırılır. $u \in L$ vektörünün normu ise $\|u\| = \sqrt{|\langle u, u \rangle|}$ şeklindedir. L Lorentz düzleminde u ve w vektörleri için $\langle u, w \rangle = 0$ ise bu vektörlere diktir denir.

L_m ve L_f birbirine göre hareket eden hareketli ve sabit Lorentz düzlemleri olsun. Lorentz düzleminde hareketi tanımlamak üzere L_m ve L_f Lorentz düzlemlerinin Kartezyen koordinat sistemleri sırasıyla XOY ve xoy ile gösterilsin. L_m hareketli Lorentz düzleminin L_f sabit Lorentz düzlemine göre hareketi,

$$\begin{aligned} X &= x \cosh \varphi + y \sinh \varphi + a(\varphi) \\ Y &= x \sinh \varphi + y \cosh \varphi + b(\varphi) \end{aligned} \quad (1)$$

denklemleri ile verilir. Herhangi bir A noktasının L_m hareketli Lorentz düzlemine ve L_f sabit Lorentz düzlemine göre koordinatları sırasıyla (x, y) ve (X, Y) olsun. Ayrıca L_m hareketli Lorentz düzleminin $(0, 0)$ noktası L_f sabit Lorentz düzleminin koordinat sistemine göre koordinatları (a, b) ile temsil edilsin. L_m hareketli Lorentz düzleminin L_f sabit Lorentz düzlemine göre dönme açısı φ olup aynı zamanda $d\varphi/dt$ açısal hızının sıfırdan farklı durumu incelenecektir. Burada t keyfi parametre olmak üzere φ , a ve b değerleri t parametresine bağlı fonksiyonlardır ve $\varphi = \varphi(t)$, $a = a(t)$, $b = b(t)$ şeklinde gösterilir. Ayrıca genelliği bozmayacak şekilde t parametresi için hareketin $\varphi = 0$ anındaki konumuna ise sıfır pozisyonu denir. Bu çalışmada herhangi bir $f(\varphi)$ fonksiyonu için $\varphi = 0$ pozisyonunda $(d^n f / d\varphi^n)$ ifadesi f_n ile gösterilecektir.

Bu çalışmada amacımız Lorentz kinematığında herhangi bir noktanın yörüngesinin ikinci eğrilik merkezini bulmak ve özel durumlara göre yorumlamaktır. Bunun için öncelikle Lorentz hareketinin kanonik sistemi ve ani invaryantları verilmelidir. Daha önceki [8,9,10,11] çalışmalarında da görüldüğü üzere Lorentz hareketinin kanonik sistemi $a_0 = b_0 = a_1 = b_1 = a_2 = 0$ ve $b_2 \neq 0$ olmak üzere,

$$\begin{aligned} X_0 &= x, & X_1 &= y, & X_2 &= x, & X_3 &= y + a_3, & X_4 &= x + a_4, & \dots \\ Y_0 &= y, & Y_1 &= x, & Y_2 &= y + b_2, & Y_3 &= x + b_3, & Y_4 &= y + b_4, & \dots \end{aligned} \quad (2)$$

denklemleriyle verilir. Burada a_n ve b_n ifadeleri verilen pozisyonda hareketin n . mertebeden ani invaryantlarıdır.

Lorentz hareketinin üçüncü mertebeden özelliklerini b_2 , a_3 ve b_3 değerleri vermektedir. L_m hareketli Lorentz düzleminde (x, y) noktasının L_f sabit Lorentz düzlemindeki yörünge eğriliği ise,

$$\kappa = \frac{X'Y'' - X''Y'}{\left| (X')^2 - (Y')^2 \right|^{\frac{3}{2}}}$$

şeklinde verilir [8-10].

3. Lorentziyen Düzlemsel Harekette Yörünge Eğrilik Merkezleri

L_m hareketli Lorentz düzlemde bir $A(x, y)$ noktasının L_f sabit Lorentz düzleminde takip ettiği yörünge koordinatları (X, Y) olsun. O zaman bu noktanın L_f sabit Lorentz düzlemdeki yörüngesi de φ parametre olmak üzere $X(\varphi), Y(\varphi)$ değerleri ile k eğrisi olarak verilebilir. (1)'de verilen hareket denklemi ile k eğrisi timelike eğri olur. Bu çalışmada fonksiyonların φ 'ye göre türevini ifadelerin üzerindeki nokta ile gösterelim.

L_m hareketli Lorentz düzlemdeki Lorentziyan büküm çemberi üzerinde olmayan ($\kappa \neq 0$ yani $\dot{X}\ddot{Y} - \ddot{X}Y \neq 0$ olan) bir $A(x, y)$ noktasının yörünge eğrilik merkezi $A'(\xi, \eta)$ ile gösterilirse bu koordinatlar,

$$\xi = X - \frac{(\dot{X}^2 - \dot{Y}^2)\dot{Y}}{\dot{X}\ddot{Y} - \ddot{X}Y}, \quad \eta = Y - \frac{(\dot{X}^2 - \dot{Y}^2)\dot{X}}{\dot{X}\ddot{Y} - \ddot{X}Y} \quad (3)$$

şeklinde dir. Burada

$$S = (\dot{X}^2 - \dot{Y}^2), \quad N = \dot{X}\ddot{Y} - \ddot{X}Y \quad (4)$$

olmak üzere (3) denklemini

$$\xi = X - \frac{S\dot{Y}}{N}, \quad \eta = Y - \frac{S\dot{X}}{N} \quad (5)$$

formunda da gösterilir. (5) denklemi dikkate alındığında A noktası k eğrisinin büküm noktası olmadığından $N \neq 0$ olduğu görülür. Ayrıca (5) denklemi φ değeri için k eğrisinin k' evolutünün denklemidir ve k' spacelike bir eğridir çünkü Lorentziyen düzlemsel bir eğrinin evolutü eğrilik merkezinin geometrik yeri olduğundan k' eğrisi Lorentz düzleminde spacelike eğri belirtmektedir.

A noktasının ikinci eğrilik merkezi $A''(X', Y')$ olsun. Yani A' noktasında k' spacelike eğrisinin eğrilik merkezi olsun. O zaman (3) denkleminde X ve Y ifadelerinin yerine sırasıyla ξ ve η yazıldığında,

$$X' = \xi - \frac{(\dot{\xi}^2 - \dot{\eta}^2)\dot{\eta}}{\dot{\xi}\ddot{\eta} - \ddot{\xi}\dot{\eta}}, \quad Y' = \eta - \frac{(\dot{\xi}^2 - \dot{\eta}^2)\dot{\xi}}{\dot{\xi}\ddot{\eta} - \ddot{\xi}\dot{\eta}} \quad (6)$$

ikinci eğrilik merkezinin koordinatları bulunur. (4) denkleminde S ve N değerleri için,

$$\rho = \dot{\xi}^2 - \dot{\eta}^2, \quad n = \dot{\xi}\ddot{\eta} - \ddot{\xi}\dot{\eta}$$

alındığında ve bazı cebirsel işlemler sonucunda,

$$\dot{\xi} = -P\dot{Y}, \quad \dot{\eta} = -P\dot{X} \quad (7)$$

ifadesi elde edilir. Burada

$$P = \frac{3N\dot{S} - 2S\dot{N}}{2N^2} \quad (8)$$

olup (7) denkleminde $\rho = P^2S$ ve $n = -P^2N$ bulunur. Yukarıda bulunan denklemler dikkate alındığında sonuç olarak eğrinin $A''(X', Y')$ ikinci eğrilik merkezinin koordinatları,

$$X' = X - \frac{S}{N}(\dot{Y} - P\dot{X}), \quad Y' = Y - \frac{S}{N}(\dot{X} - P\dot{Y}) \quad (9)$$

şeklinde de yazılabilir. (4) denkleminde $\varphi = 0$ için,

$$S_0 = X_1^2 - Y_1^2 = y^2 - x^2, \quad N_0 = X_1Y_2 - X_2Y_1 = y^2 - x^2 + b_2y \quad (10)$$

elde edilir. Üstelik (4) denkleminin türevi $\dot{S} = 2(\dot{X}\ddot{X} - \dot{Y}\ddot{Y})$, $\dot{N} = \dot{X}\ddot{Y} - \dot{Y}\ddot{X}$ olmak üzere

$$S_1 = 2(X_1X_2 - Y_1Y_2) = -2b_2x, \quad N_1 = X_1Y_3 - X_3Y_1 = -(a_3x - b_3y) \quad (11)$$

ifadeleri bulunur. (8) denkleminde ise $\varphi = 0$ için,

$$P_0 = \frac{F}{N_0^2}$$

bulunur ve burada,

$$F = -3b_2x(y^2 - x^2 + b_2y) + (y^2 - x^2)(a_3x - b_3y) \quad (12)$$

eşitliği vardır. Bu ifadelerin geometrik yorumu ile ilgili aşağıdaki sonucu verebiliriz.

Sonuç: $N_0 = 0$ eşitliği Lorentziyan büküm çember denklemini, $x = 0$ doğrusu pol normalini, $a_3x - b_3y = 0$ doğrusu O ve Ball noktasından geçen doğruyu, $F = 0$ eşitliği Lorentz düzleminde çembersel nokta eğrisini ifade etmektedir. $\varphi = 0$ için (5) denkleminde birinci eğrilik merkezinin koordinatları,

$$\xi = \frac{b_2xy}{y^2 - x^2 + b_2y}, \quad \eta = \frac{b_2y^2}{y^2 - x^2 + b_2y} \quad (13)$$

ve (9) denkleminde ikinci eğrilik merkezinin koordinatları,

$$X' = \frac{(y^2 - x^2)Fy + b_2xyN_0^2}{N_0^3}, \quad Y' = \frac{(y^2 - x^2)Fx + b_2y^2N_0^2}{N_0^3} \quad (14)$$

şeklinde bulunur. Hareketli Lorentz düzlemi üzerinde bir noktanın homojen koordinatları (x, y, z) ve sabit Lorentz düzlemi üzerinde bu noktanın birinci eğrilik merkezi ve ikinci eğrilik merkezinin homojen koordinatları sırasıyla (ξ, η, ζ) ve (X', Y', Z') ise (13) ve (14) denklemlerinden,

$$\xi = b_2xy, \quad \eta = b_2y^2, \quad \zeta = N_0 \quad (15)$$

ve

$$X' = (y^2 - x^2)Fy + b_2xyN_0^2, \quad Y' = (y^2 - x^2)Fx + b_2y^2N_0^2, \quad Z' = N_0^3 \quad (16)$$

elde edilir. Burada,

$$F = -3b_2xN_0 + (y^2 - x^2)(a_3x - b_3y) \quad (17)$$

$$N_0 = y^2 - x^2 + b_2yz$$

eşitliği vardır.

(16) denklemi dikkate alındığında aşağıdaki teoremler verilebilir.

Teorem 1. *A'' ikinci eğrilik merkez koordinatları A hareketli noktasının altıncı mertebeden polinomudur.*

(16) denkleminde görüldüğü gibi $X' = Y' = Z' = 0$ olması durumunda ise A'' ikinci eğrilik merkez koordinatları altıncı mertebeden polinom belirtmez. Ancak bu (16) denklemi $N_0 = a_3x - b_3y = 0$ veya $y^2 - x^2 = z$ olmasını gerektirir. Böylece A tekil noktaların O polü, Ball noktası ve izotropik noktalar olduğu görülmektedir.

4. Özel Durumlar

(16) denklemi dikkate alındığında A'' sonsuzdadır ancak ve ancak $N_0 = 0$ dır, yani A noktası Lorentziyan büküm çemberi üzerindedir. A noktası sonsuzda ise birinci eğrilik merkezi A' nün limit durumunda tanımlanır. Öyleyse $z \rightarrow 0$ durumunda birinci eğrilik merkezi hesaplanır. (15) denkleminde,

$$\xi = b_2xy, \quad \eta = b_2y^2, \quad \zeta = y^2 - x^2 \quad (18)$$

elde edilir. Burada x ve y yok edildiğinde,

$$\xi^2 - \eta^2 + b_2\eta\zeta = 0 \quad (19)$$

Lorentziyan çember denklemi bulunur. Buradan A noktası sonsuzda olduğunda A' eğrilik merkezinin geometrik yeri Lorentziyan cuspidal çemberini (pol teğetinde Lorentziyan büküm çemberinin yansıması) belirtir.

Benzer şekilde bu tanım ikinci eğrilik merkezi içinde yapılabilir. (16) ve (17) denklemlerinde $z = 0$ alındığında X' , Y' ve Z' ifadelerinin her birinde $(y^2 - x^2)^2$ faktörü vardır. Bu X' , Y' ve Z' ifadelerini daha sade olarak,

$$X' = (a_3 - 3b_2)xy - b_3y^2, \quad Y' = (a_3 - 3b_2)x^2 - b_3xy + b_2y^2, \quad Z' = y^2 - x^2 \quad (20)$$

biçiminde yazılabilir ve bu denklem ikinci derecededir. Buradan A'' eğrilik merkezinin geometrik yeri $y = mx$ olmak üzere,

$$X' = -b_3m^2 + (a_3 - 2b_2)m, \quad Y' = b_2m^2 - b_3m + (a_3 - 3b_2), \quad Z' = m^2 - 1 \quad (21)$$

denklemlerle ifade edilir. Bu denklem bir konik belirtir ve bu koniği C ile gösterelim Lorentz düzleminde koniklerle ilgili temel bilgiler [13,14,15] çalışmalarında mevcuttur. $Z' = 0$ olduğunda $m = \pm 1$ olup C koniğinin sonsuzdaki noktaları $(1, \pm 1, 0)$ izotropik noktalarıdır. Gerekli cebirsel işlemlerden sonra (21) denkleminde m değeri yok edildiğinde C koniğinin,

$$\left(X' + \frac{b_3}{2}\right)^2 - \left(Y' - \frac{a_3 - 4b_2}{2}\right)^2 = \frac{b_3^2 - (a_3 - 3b_2)^2}{4} \quad (22)$$

şeklinde Lorentziyan çemberi belirttiği görülür. A noktası sonsuzda olduğunda A'' eğrilik merkezinin geometrik yeri (22) denklemlerle verilen Lorentz çemberidir. Bu Lorentz çemberinin merkezi

$$\left(-\frac{b_3}{2}, -\frac{a_3 - 4b_2}{2}\right) \text{ ve yarıçapı } R = \frac{\sqrt{|b_3^2 - (a_3 - 3b_2)^2|}}{2} \text{ şeklinde bulunur. (22) denklemlerle verilen}$$

Lorentziyan çemberi $\left(0, \frac{-b_2}{2}\right)$ cuspidal polden ve $\left(-b_3, \frac{-b_2}{2}\right)$ noktasından geçer ve aynı zamanda

OY eksenini kesimi $H\left(0, \frac{2a_3 - 7b_2}{2}\right)$ noktasıdır.

Kabul edelim ki OX eksenini çakışmayan ve orijinden geçen d doğrusu üzerinde bir A noktası alalım. d doğrusunun denklemi $y = lx$, $l \neq 0$ olsun. (12) denklemlerden,

$$F = (l^2 - 1)(-3b_2 + a_3 - b_3l)x^3 - 3b_2^2lx^2$$

ve (10) denklemlerden

$$N_0 = (l^2 - 1)x^2 + lb_2x$$

bulunur. Bu denklemlerden ve (16) denklemlerden A'' eğrilik merkezinin geometrik yeri (x^3 faktörünü dâhil etmeden)

$$\begin{aligned} X' &= l(l^2 - 1)^2(-2b_2 + a_3 - b_3l)x^3 - l^2(l^2 - 1)b_2^2x^2 + l^3b_2^3x, \\ Y' &= (l^2 - 1)^2(-3b_2 + a_3 - b_3l + l^2b_2)x^3 + l(l^2 - 1)(2l^2 - 3)b_2^2x^2 + l^4b_2^3x, \\ Z' &= ((l^2 - 1)x + lb_2)^3 \end{aligned} \quad (23)$$

bulunur Buradan (23) denklemleri sonsuzda bir S cusp noktaya sahip rasyonel kübik bir timelike eğri olduğu söylenir. Bu eğri $x = 0$ için orijinden geçer ve O noktasında teğeti d doğrusu ile çakışır. O noktasından farklı $x = -\frac{lb_2}{l^2 - 1}$ ifadesine karşılık gelen noktalar d doğrusu ve Lorentz büküm çemberinin kesişimini vermektedir. Buradan sonuç olarak S cusp noktası orijinal pol doğrusu d 'ye dik doğru üzerindedir.

Özel olarak d doğrusu OX eksenini çakışırsa $l = 0$ için (23) denklemlerden $X' = 0, Y' = a_3 - 3b_2$ ve $Z' = -1$ elde edilir. Bu nokta ise önceden ifade edilen H noktasıdır.

A noktası $F = 0$ eğrisinin bir noktası ise (16) denkleminde,

$$X' : Y' : Z' = b_2 xy : b_2 y^2 : N_0$$

elde edilir ve (15) denklemini dikkate alındığında aşağıdaki teorem verilir.

Teorem 3. A noktası Lorentz düzleminde çembersel nokta eğrisinin bir noktası ise A' birinci eğrilik merkezi ile A'' ikinci eğrilik merkezi çakışır.

Ayrıca bu teoremden dolayı A' birinci eğrilik merkezinde k' evolütünün bir cusp noktasına sahip olduğu söylenebilir. (b_2, a_3, b_3) ani invaryantlarının belli şartları sağlaması durumunda başka özel bir durumla karşılaştırma yapılabilir. Bunun için aşağıdaki örnekler verilebilir.

Örnek 1. $2a_3 - 7b_2 = 0$ ise A'' eğrilik merkezinin geometrik yeri olan Lorentz çemberinin OY eksenini ile kesişimi olan H noktası O noktası ile çakışır.

Örnek 2. $a_3 = b_3 = 0$ olması durumunda Lorentz düzleminde eliptik hareket elde edilir. O halde Lorentz düzleminde eliptik hareketin olması durumunda (17) denkleminde

$$F = -3b_2 x N_0$$

ve (22) denkleminde C Lorentz çemberinin denklemini,

$$4X'^2 - 4Y'^2 - 16b_2 Y' - 7b_2^2 = 0$$

bulunur. Bu Lorentziyan çemberinin merkezi $(0, 2b_2)$ ve yarıçapı $4R^2 + 9b_2^2 = 0$ dır. A'' eğrilik merkezinin geometrik yeri olan Lorentz çemberinin OY eksenini ile kesişimi olan H noktası ise $\left(0, \frac{-7b_2}{2}\right)$ şeklinde bulunur.

Kaynaklar

- [1] Müller R. 1962. Papers on Geometrical Theory of Motion Applied to Approximate Straight Line Motion. Translated from the German by D. Tesar, Kansas State University Bulletin, Special Report 21, V+265pp.
- [2] Müller R. 1920. About the Curvature of the Path Evolutes of Rigid Plane Systems, I.e. 23-40. Translation of Über die Krümmung der Bahnevoluten bei Starren Ebenen Systemen, Z. Math. Physik, 36: 193-205, 1891. See M. Krause, Analysis der Ebenen Bewegung, Berlin-Leipzig, 111-122.
- [3] Bottema O. 1961. On Instantaneous Invariants, Proceedings of the International Conference for Teachers of Mechanisms. New Haven (Ct), Yale University, pp: 159-164.
- [4] Bottema O., Roth B. 1990. Theoretical Kinematics. Dover, New York.
- [5] Roth B. 2015. On the Advantages of Instantaneous Invariants and Geometric Kinematics. Mech. Mach. Theory, 89: 5-13.
- [6] Veldkamp G.R. 1963. Curvature Theory in Plane Kinematics. J.B. Wolters Groningen, PhD thesis.
- [7] Bottema O. 1981. Secondary Centres of Curvatures for the Point-Paths of a Planar Motion. Mechanism and Machine Theory, 16: 147-151.
- [8] Eren K., Ersoy S. 2018. Circling-Point Curve in Minkowski Plane. Conference Proceedings of Science and Technology, 1 (1): 1-6.
- [9] Eren K., Ersoy S. 2018. Cardan Positions in the Lorentzian Plane, Honam Mathematical J., 40 (1): 185-196.

- [10] Eren K., Ersoy S. 2019. A Comparison of Original and Inverse Motion in Minkowski Plane. *AAM Intern*, 5: 56-67.
- [11] Eren K., Ersoy S. 2018. Burmester Theory in Cayley–Klein Planes with Affine Base. *Journal of Geometry*, 109 (3): 45-57.
- [12] Cera M., Pennestrì E. 2018. Generalized Burmester Points Computation by means of Bottema's Instantaneous Invariants and Intrinsic Geometry. *Mechanism and Machine Theory*, 129: 316–335.
- [13] Fankhanel A. 2012. On Conics in Minkowski Planes. *Extracta Mathematicae*, 27 (1): 13–29.
- [14] Aceff-Sánchez F., Del Riego Senior L. 2007. Geometry of the Conics on the Minkowski Plane. <https://arxiv.org/abs/0712.2234v1> (Erişim tarihi: 13.12.2007).
- [15] Horváth Á.G. 2016. Constructive Curves in Non-Euclidean Planes (Plenary Lecture). 19-th Scientific-Professional Colloquium on Geometry and Graphics, 4-6 September, Abstract Book, 1s. Starigrad-Paklenica.

Araştırma Makalesi / Research Article

Sıçan Böbrek Dokusunda Bakırın Neden Olduğu Oksidatif Stres ve DNA Hasarlarına Karşı Astaksantin Etkisi

Aydın Şükrü BENGÜ^{1*}, H. Turan AKKOYUN², Mahire BAYRAMOĞLU AKKOYUN³,
Mehmet Sait İZGİ⁴

¹Bingöl Üniversitesi, Bingöl Üniversitesi Sağlık Hizmetleri MYO, Bingöl, 12000, Bingöl, Türkiye

²Siirt Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Fizyoloji ABD, 56100, Siirt, Türkiye

³Siirt Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Biyokimya ABD, 56100, Siirt, Türkiye

⁴Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, 56100, Siirt, Türkiye

(ORCID:0000-0002-7635-4855) (ORCID: 0000-0002-4547-8003)

(ORCID:0000-0001-5150-5402) (ORCID:0000-0003-3685-3219)

Öz

Sıçan böbrek dokusunda bakır (Cu^{+2}) ile oluşturulan oksidatif stres ve DNA hasarlarına karşı astaksantin'in (AST) koruyucu özelliği araştırıldı. 28 adet yetişkin wistar albino cinsi sıçan dört gruba ayrıldı. Kontrol grubu: %0.9 NaCl intraperitoneal (i.p.) , Bakır grubu 3 mg kg^{-1} (i.p.) Cu^{+2} , Astaksantin grubu 100 mg kg^{-1} AST (oral), Bakır+Astaksantin grubu: 3 mg kg^{-1} (i.p.) + 100 mg kg^{-1} AST (oral) uygulandı. 3. günün sonunda sıçanların böbrek dokuları alındı. Böbrek homojenatlarında önemli antioksidan enzimlerden SOD, CAT, GPx aktiviteleri ve 8-hidroksi-2'-deoksiguanozin (8-OHdG) düzeyi değerlendirildi. SOD aktivitesinin bakır uygulanan grupta ve bakır+AST uygulanan grupta kontrole oranla azaldığı ($p < 0.05$), gözlemlendi. GPx enzim aktivitesi ise bakır ($p < 0.001$) uygulanan ve bakır+AST ($p < 0.01$) uygulanan gruplarda kontrole göre azaldığı belirlendi. CAT aktivitesi, kontrol grubuna kıyasla bakır uygulanan grupta düşmenin ($p < 0.001$) olduğu tesbit edildi. 8-OHdG düzeyinde; kontrole oranla bakır+AST grubunda anlamlı bir artış ($p < 0.001$) belirlendi. Çalışma sonucunda elde edilen bulguların bu alanda yapılacak olan farklı çalışmalara kaynak olabileceği düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: Astaksantin, Böbrek, Bakır, DNA hasarı.

Effect of astaxanthin against oxidative stress and DNA damage caused by copper in rat kidney tissue

Abstract

The protective properties of astaxanthin (AST) against copper (Cu^{+2}) oxidative stress and DNA damage in rat kidney tissue were investigated. 28 adult wistar albino rats were divided into four groups. Control group: 0.9% NaCl intraperitoneal (ip), Copper group: 3 mg kg^{-1} (ip) $\text{Cu} + 2$, Astaxanthin group: 100 mg kg^{-1} AST (oral), Copper + Astaxanthin group: 3 mg kg^{-1} (ip) + 100 mg kg^{-1} AST (oral) was administered. At the end of day 3, kidney tissues of the rats were taken. SOD, CAT, GPx activities and 8-hydroxy-2'-deoxyguanosine (8-OHdG) levels which are important antioxidant enzymes in kidney homogenates were evaluated. SOD activity was reduce observed in the copper treated group and copper + AST group compared to control ($p < 0.05$). GPx enzyme activity was found to be decreased according to the control in the group treated with copper ($p < 0.001$) and copper + AST ($p < 0.01$). CAT activity was decreased in the copper treated group compared to the control group ($p < 0.001$). At 8-OHdG level; a significant increase in copper + AST group ($p < 0.001$) was determined compared to control. As a result of the study, it is thought that the findings can be a source for different studies to be done in this field.

Keywords: Astaxanthin, Kidney, Copper, DNA damage.

*Sorumlu yazar: abengu@bingol.edu.tr

Geliş Tarihi: 09/03/2019, Kabul Tarihi: 11/07/2019

1. Giriş

Bakır(Cu^{+2}); bir çok hücrel enzimlerin fizyolojik fonksiyonunu yerine getirebilmesi için gerekli eser elementlerden biridir [1]. Bu nedenle vücutta demir ve çinkodan sonra en fazla bulunan eser elementtir [2]. Bakır, mitokondri kaynaklı enerji üretiminde etkili olmanın yanı sıra, demir homeostazisi, serbest radikallerin detoksifikasyonu, kollojen ve elastinin çapraz bağ oluşturmaları, nörotransmitter sentezi gibi hücre fizyolojisi için önemli olan birçok enzimin kimyasında da rol alan katalitik bir kofaktördür [1]. Bakır insan metabolizmasında biyokatalizör olarak birçok görevde rol alan önemli temel elementlerden biridir. Bakır, demir emilimi ve hemoglobinin sentezi için gereklidir [3]. Bakır eksikliğine bağlı olarak insanda epilepsi, MS (Multipl Skleroz), deri ve saçlarda depigmentasyon görülmektedir. Fazla alınan bakır vücut için toksiktir. Fazla miktarda alınan bakır, vücuttaki bazı enzimlerin çalışmasını engeller. Aynı zamanda mukoza iltihaplanması, damar, karaciğer ve böbrek hastalıkları, depresyonla seyreden merkezi sinir sistemi irritasyonları görülebilir [4]. Bakır gibi geçiş metalleri reaktif oksijen türleri (ROS) üretimini önemli ölçüde artırır. DNA, oksidatif hasar görmesi muhtemel moleküllerden biridir. Urasil, timin glikoller, 8-oksoadenin, 8-oksoguanin ve 5-formamidipridin, bir ROS radikal saldırısından sonra DNA bozunmasının ürünleridir [5]. Vücutta en çok bakır içeren dokular; karaciğer, kalp, böbrek ve beyindir [2]. Karotenoidler, esas olarak bitkilerde bulunan yağda çözünen doğal pigment sınıfıdır. Kimyasal yapıları ve biyolojik etkileşimleri sebebiyle potansiyel antioksidan özelliklere sahiptirler. Diyetle bol miktarda bulunan karotenoidler; β -karoten, likopen, lutein, β -kriptoksantin, zeaksantin ve astaksantindir (AST) [6]. Ksantofil karotenoid olan AST, kimyasal olarak 3,3'-dihidroksi- β , β '-karoten-4,4'-dion olarak tanımlanır[7]. Aynı zamanda AST, deneysel çalışmalarında ortaya çıkan güçlü antioksidan ve anti-apoptoz etkileri olan denizel kaynaklı, bir ksantofilkarotenoiddir [8]. AST, mikroalg *Haematococcus pluvialis*'ten elde edilir [9]. AST, antiinflamatuar, antikanser ve kardiyoprotektif aktiviteler gibi çok çeşitli fizyolojik ve farmakolojik aktivitelere sahiptir [10-11]. Yapılan bir çalışmada astaksantin çeşitli böbrek hastalıkları üzerinde önleyici bir etkisi olduğunu kanıtlamıştır [8]. Son yıllarda 8-hidroksi-2'-deoksiguanozin (8-OHdG) oksidasyonu ve DNA mutasyonları ile ilgili yapılan çalışmalar çok ilgi görmüştür. Bu sebeple çalışmada; bakırın neden olduğu sıçan böbrek dokusunda oksidatif stres ve DNA hasarına karşı astaksantin etkisinin araştırılması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Çalışmanın deneysel prosedürleri Bingöl Üniversitesi Hayvan Deneyleeri Yerel Etik Kurul Komitesi tarafından(BUHADEK:4.10.2018-2018/08-08/02) onaylandı. Çalışmada 200-300 g ağırlığa sahip 28 adet yetişkin Wistar albino erkek sıçan kullanıldı. Sıçanlar 20 ± 2 °C sıcaklık ve onikişer (12h) saatlik aydınlık-karanlık siklusu sağlanan odada, kafeslerde muhafaza edilerek beslenmeleri sağlandı. Ortama uyumları sağlandıktan sonra sıçanlar randomize olacak şekilde 4 gruba ayrıldı. Kontrol grubu: % 0.9 NaCl intraperitoneal (i.p.) uygulandı. Bakır (Cu^{+2}) grubu: Cu^{+2} 3 mg/kg(i.p) enjekte edildi [12]. Astaksantin (AST) grubu: 100 mg/kg AST (oral) uygulandı [13]. Bakır (Cu^{+2})+Astaksantin (AST) grubu Cu^{+2} 3 mg/kg (i.p) ile 100 mg/kg AST (oral) uygulandı. 3.günün sonunda sıçanlar (60 mg kg^{-1} Ketaminehidroklorit+ 10 mg kg^{-1} dozunda Xylazinehidroklorit) ile anestezi altına alınarak böbrek doku örnekleri alındı. Alınan doku örnekleri analizlerin yapılacağı zamana kadar -80°C 'de muhafaza edildi.

2.1. Doku Örneklerinin Hazırlanması ve Enzim Aktivite Ölçümü

0.5 gr tartılarak alınan böbrek doku örneklerinin üzerine 5 mL pH değeri 7.4 olan tampondan eklendikten sonra bir homojenizatör yardımı ile parçalandı. Ardından ultrasonik homojenizatör kullanılarak daha ileri bir parçalanmaya tabi tutulan doku numuneleri soğutmalı santrifüj kullanılarak 30 dk boyunca santrifüjlendi. Elde edilen süpernatantlar ependorf tüplerine aktarılarak enzim aktivite ölçümleri için hazır hale getirildi. Çalışmada enzim aktivite ölçümleri spektrofotometrik olarak gerçekleştirildi. Süperoksit dismutaz (SOD) enzim aktivite ölçümü 560 nm dalga boyunda [14], Glutasyon peroksidaz (GPx) enzim aktivite ölçümü 340 nm dalga boyunda [15], son olarak Katalaz (CAT) enzimi aktivite ölçümü 240 nm dalga boyunda [16] belirlenen absorbans değişimlerine dayanılarak tesbit edildi. Protein miktarının belirlenmesinde ise Bradford [17] metodu kullanıldı.

2.2. 8-hidroksi-2-deoksiguanozin (8-OHdG) Düzeyinin Ölçümü

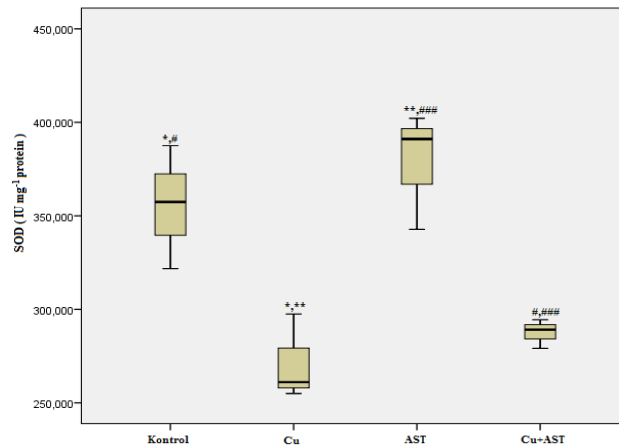
Böbrek doku örneklerinde 8-hidroksi-2-deoksiguanozin (8-OHdG) düzeyleri ticari ELISA kiti (SunRed DZE-201110032) kullanılarak belirlendi [18].

2.3. İstatistiksel Değerlendirme

Çalışmada istatistiksel analizler, SPSS yazılımı, Windows 20.0 sürümü kullanılarak hesaplandı. Sonuçlar ortalama \pm standart sapma olarak verildi. Gruplar arasındaki farklılıkları belirlemede ANOVA ve Tukey çoklu karşılaştırma testi kullanıldı.

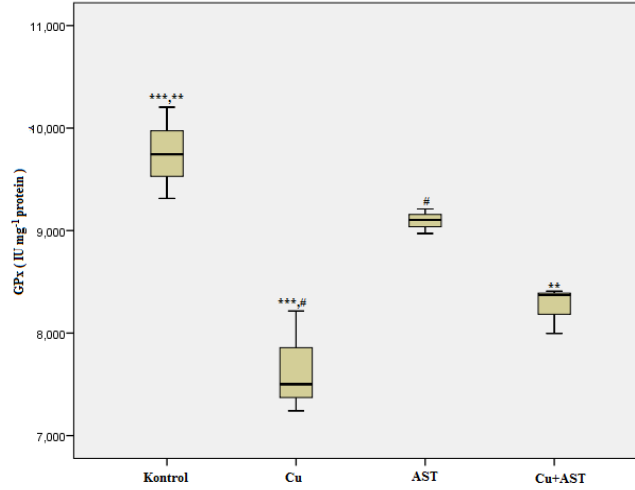
3. Bulgular ve Tartışma

DNA hasarı, kodlama özelliklerini değiştiren çoğaltma veya transkripsiyon gibi metabolizmayı engelleyen, DNA'nın yapısındaki herhangi bir modifikasyondur [19]. Oksidatif stres, reaktif oksijen türlerinin (ROS) konsantrasyonları ile antioksidan savunma mekanizmaları arasındaki dengesizliği belirtmek için yaygın olarak kullanılan bir terimdir [20]. ROS, biyolojik sistemlerde çok yüksek bir reaktivite ve dolayısıyla yüksek toksisite ile karakterize edilir. Özellikle çoklu doymamış yağ asitleri, fonksiyonel ve yapısal proteinleri ve lipitleri oksitleyebilirler [21]. Hücre içi ROS tarafından üretilen oksidatif hasar, DNA baz modifikasyonlarına, tek ve çift sarmal kırılmalarına ve çoğu toksik veya mutajenik olan apuridik/apirimidinik lezyonların oluşmasına neden olur. Bu nedenle, ROS sadece hastalık durumlarının etiolojisine dâhil edilmekle kalmaz, ayrıca ortaya çıkan DNA hasarı da zararlı biyolojik sonuçlara doğrudan katkıda bulunabilir [22]. Hücre içi reaktif oksijen türlerinin (ROS) ürettiği en yaygın lezyon 8-hidroksideoksi guanozindir (8-OHdG). Bu lezyon G:C'den T'ye: mutasyonlara neden olur ve yüksek oranda mutajenik olarak kabul edilir [23]. Antioksidan, enzimler sıklıkla oksidatif stresin belirteçleri olarak kullanılır ve bu biyobelirteçler arasında, süperoksit dismutaz (SOD), glutatyonperoksidaz (GPx) ve katalaz (CAT), normal hücre fonksiyonu için homeostazın korunmasında önemlidir [24]. SOD, peroksit anyon radikallerini temizleyen ve serbest radikallere bağlı olarak lipid peroksidasyonunu engelleyen önemli bir enzimdir [25]. Bu nedenle SOD'un etkisi, hücrelerin ve dokuların biyolojik bütünlüğünü, süperoksit serbest radikalının zararlı etkilerine karşı korumaktır [26]. SOD hücreleri oksidatif strese karşı koruyan serbest radikal temizleyici enzimdir [27]. Çalışmamızda SOD enzim aktivitesinin (Şekil I) kontrol grubuna oranla bakır uygulanan grupta ve bakır+AST uygulanan grupta önemli düzeyde azaldığı ($p<0.05$), bakır uygulaması yapılan gruba oranla AST uygulaması yapılan grupta ise enzim aktivite düzeyinde artışın ($p<0.01$) olduğu belirlendi. AST grubu ile kıyaslandığında Cu+AST uygulaması yapılan grupta SOD enzim aktivitesindeki azalışın anlamlı olduğu tespit edildi ($p<0.001$).



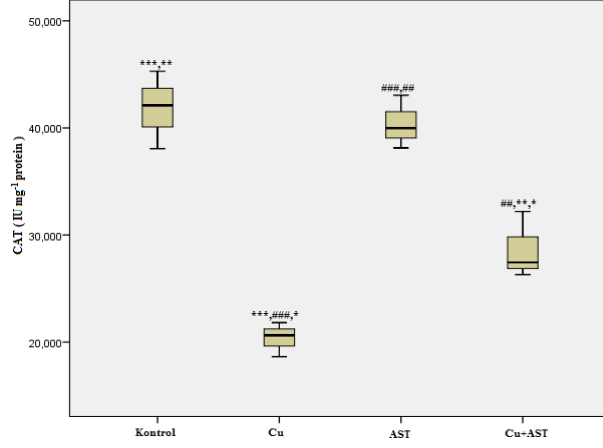
Şekil 1. Böbrek doku Süperoksit dismutaz aktivitesi
**p<0.01, *#p<0.05, ### p<0.001

Sıçanlarda cıva klorürün neden olduğu oksidatif stres ve böbrek fonksiyon bozukluğu üzerine astaksantin etkisiyle ilgili yapılan bir çalışmada biyokimyasal parametrelerden SOD aktivitesi değerlendirildiğinde, kontrol grubuna göre kıyaslandığında civaklorür uygulanan grupta enzim aktivitesinde düşmenin olduğunu tespit etmişlerdir [28]. Bu kapsamda yapılan başka bir çalışmada, akut böbrek yaralanmasına üzerine astaksantin etkisi değerlendirilmiş ve böbrek yaralanması üzerine astaksantin iyileştirici etkisi olduğunu belirtmişlerdir [29]. Glutasyonperoksidaz (GPx) hücrelerde oluşan hidroperoksitlerin uzaklaştırılmasından sorumlu sitozolik bir enzimdir [30]. Çalışmamızda GPx, enzim aktivite düzeyleri incelendiğinde ise; (Şekil 2) kontrol grubuna oranla bakır ($p<0.001$) ve bakır+AST($p<0.01$) uygulanan gruplarda düşme tesbit edildi. AST uygulaması yapılan grup bakır uygulanan grup ile kıyaslandığında bakır grubunda GPx enzim aktivitesinin azaldığı belirlendi ($p<0.05$).



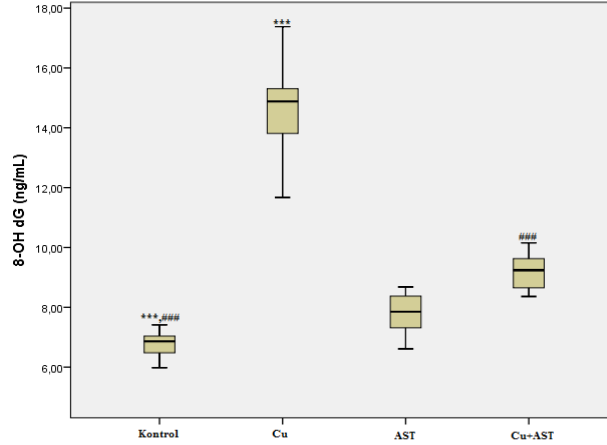
Şekil 2. Böbrek dokusu Glutasyon peroksidaz aktivitesi
***, $p<0.001$, **, $p<0.01$, #, $p<0.05$

Sıçanlarda astaksantin (AST), akut böbrek hasarı (CI-AKI) üzerindeki koruyucu etkisini ve SIRT1-p53 yolu ile astaksantin arasındaki ilişkiyi araştırmak için yapılan çalışmada biyokimyasal parametrelerden GSH-Px değerlendirilmiş AST uygulamasının enzim aktivitesi üzerine olumlu etkisinin olduğu tespit edilmiştir [31]. Sıçanlarda cıva klorürün neden olduğu oksidatif stres ve böbrek fonksiyon bozukluğu üzerine astaksantin etkisiyle ilgili yapılan çalışmada biyokimyasal parametrelerden GSH-Px değerlendirildiğinde, kontrol grubuna göre kıyaslandığında civaklorür uygulanan grupta düşmenin olduğunu tespit etmişlerdir [28]. Katalaz (CAT) serbest radikal birikimini ve lipid peroksidasyonunu önleyen önemli enzimler arasındadır [25]. Çalışmada önemli antioksidan enzimler içerisinde yer alan CAT enzim aktivite düzeyi incelendi (Şekil 3). Bakır uygulanan grupta CAT enzim aktivitesinin kontrole kıyasla azaldığı tesbit edildi ($p<0.001$). Yine kontrole oranla bakır+AST uygulanan gruptaki azalmanın anlamlı olduğu görüldü ($p<0.01$). Bakır grubuna oranla AST grubunda istatistiksel olarak anlamlı bir artış olduğu ($p<0.001$), AST grubuna oranla Cu+AST grubunda azalmanın olduğu tesbit edildi ($p<0.01$) Yapılan bir çalışmada arsenik ile oluşturulan böbrek hasarına karşı astaksantin koruyucu etkisi olduğu ve yine bu çalışmada biyokimyasal parametrelerden CAT değerlendirildiğinde kontrol grubuna oranla arsenik uygulanan grupta enzim aktivitesinde anlamlı azalma olduğu gözlenmiştir [32].



Şekil 3. Böbrek dokusu Katalaz aktivitesi
*p<0.05, **.*##p<0.01, ***.###p<0.001

8-Hidroksiguanin (8-OH-Gua), *Escherichia coli* ve memeli hücrelerinde esas olarak GC → TA transversiyonlarını indükleyen başlıca oksidatif DNA hasarı formudur [33-35]. Çalışmada, bakıra maruz kalan sıçanların böbreğinde, kontrole oranla 8-OHdG düzeyinde istatistiksel olarak anlamlı bir artış (p<0.001) belirlendi. Aynı zamanda kontrole oranla bakır+AST grubunda anlamlı bir artma görüldü (p<0.001) (Şekil 4). Bu kapsamda böbrek 8-OHdG düzeyinde hasarına neden olan arsenik üzerine astaksantin koruyucu etkisi ile ilgili yapılan bir çalışmada kontrol grubuna oranla arsenik uygulanan grupta artmanın olduğu gözlenmiştir [32].



Şekil 4. Böbrek doku 8-OHdG düzeyi
(***.###p<0.001) şeklinde gösterildi.

4. Sonuç ve Öneriler

Çalışmada elde edilen sonuçlara dayanılarak; oksidatif stres başta olmak üzere, antioksidan metabolizmada önemli yeri olan bakır uygulaması ile azalan enzim aktivitelerinin, astaksantin uygulamasından olumlu yönde etkilendiği söylenebilir. Antioksidan enzim aktivitelerindeki bu olumlu etki, DNA hasarının inhibisyonu ile desteklenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen bulguların bu alanda yapılacak olan farklı çalışmalara kaynak olabileceği düşünülmektedir.

Teşekkür

Çalışmamızda yardımlarını esirgemeyen Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvar Uygulama ve Araştırma Merkezinin idareci ve çalışanlarına teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Kabak Y.B., Gülbahar M.Y. 2013. Sıçanlarda deneysel bakır zehirlenmesinde karaciğer ve böbrek dokularında apoptozisin belirlenmesi. Ankara Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 60: 39-45.
- [2] Turgut S., Ercan M., Turgut G., Zencir M., Genç O. 2000. Yüksek bakır ile çinkonun böbrek ve kalp üzerine etkileri. Süleyman Demirel Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi, 7 (3): 35-42.
- [3] Akarsu T. 2013. Tokat ili Bölgesi Eser Elementleri (selenyum, çinko, bakır) Referans Aralıkları. Selçuk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Entitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 21s, Konya.
- [4] Güneş Ö.N. 2014. Hells Sendromlu Hastalarda Serum Çinko Ve Bakır Düzeyleri. Atatürk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 41s, Erzurum.
- [5] Cervantes-Cervantes M.P. Calderón-Salinas J.V., Albores A., Muñoz-Sánchez J.L. 2005. Copper Increases the Damage to DNA and Proteins Caused by Reactive Oxygen Species. Biological Trace Element Research, 103 (3): 229-248.
- [6] Turkez H., Geyikoglu F., Yousef M.I. 2013. Beneficial Effect of Astaxanthin on 2, 3, 7, 8-tetrachlorodi benzo-p-dioxin-induced Liver Injury in Rats. Toxicology and Industrial Health, 29 (7): 591-599.
- [7] Ekpe L., Inaku K., Ekpe V. 2018. Antioxidant Effects of Astaxanthin in Various Diseases—a Review. Journal of Molecular Pathophysiology, 7 (1): 1-6.
- [8] Gao D., Li W. 2018. Research Progress of Astaxanthin on Contrast Agent Induced Acute Kidney Injury. Journal Cardiol and Cardiovasc Sciences, 2 (3): 6-9.
- [9] Akca G., Eren H., Tumkaya L., Mercantepe T., Horsanali M.O., Deveci E., Yilmaz A. 2018. The Protective effect of Astaxanthin against Cisplatin-induced Nephrotoxicity in Rats. Biomedicine&Pharmacotherapy, 100: 575-582.
- [10] Akkoyun H.T., Bengü A.Ş., Ulucan A., Akkoyun Bayramoglu M., Ekin S., Temel Y., Çiftci M. 2018. Effect of Astaxanthin on Rat Brains Against Oxidative Stress Induced By Cadmium: Biochemical. Histopathological Evaluation, 8 (4): 33-39.
- [11] Zhou L., Gao M., Xiao Z., Zhang J., Li X., Wang A. 2015. Protective Effect of Astaxanthin Against Multiple Organ Injury in a Rat Model of Sepsis. Journal of Surgical Research, 195 (2): 559-567.
- [12] Irato P., Santon A., Ossi E., Albergoni V. 2001. Interactions between Metals in Rat Liver and Kidney: Localization of Metallothionein. The Histochemical Journal, 33 (2): 79-86.
- [13] Ohno M., Darwish W.S., Miki W., Ikenaka Y., Ishizuka M. 2011. Astaxanthin can Alter CYP1A-dependent Activities via Two Different Mechanisms: Induction of Protein Expression and Inhibition of NADPH P450 Reductase Dependent Electron Transfer. Food and Chemical Toxicology, (6): 1285-1291.
- [14] Sun Yi., Oberley L.W., Ying Li. 1988. A Simple Method for Clinical Assay of Superoxide Dismutase. Clinical Chemistry, 34(13): 497-500.
- [15] Donald E.P., Valentina W.N. 1967. Studies on the Quantitative Characterization of Erythrocyte Glutathione Peroxidase. Journal of Laboratory and Clinical Medicine, (70): 158-169.
- [16] Aebi H. 1984. Catalase in Vitro Assay Methods. Methods Enzymology, 105: 121-126.
- [17] Bradford M.M. 1976. AR rapid and Sensitive Method for the Quantation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye. Binding Analytical Biochemistry, 72: 248.
- [18] Özyurt H., Çevik Ö., Özgen Z., Özden A.S., Çadırcı S., Elmas M.A., Şener G. 2014. Quercetin protects radiation-induced DNA damage and apoptosis in kidney and bladder tissues of rats. Free radical research, 48 (10): 1247-1255.
- [19] Gonzalez-Hunt C.P., Wadhwa M., Sanders L.H. 2018. DNA Damage by Oxidative Stress: Measurement Strategies for Two Genomes. Current Opinion in Toxicology, 7: 87-94.
- [20] Sanda A., Gal A., Pintea A., Bedecan I., Arion A., Baba A.I. 2008. Influence of Astaxanthin Administration on Hepatic Oxidative Stress Markers in Rats Injected with Methylnitrosurea. Bulletin UASVM, 65: 1.
- [21] Gałazyn-Sidorczuk M., Brzóska M.M., Jureczuk M., Moniuszko-Jakoniuk J. 2009. Oxidative Damage to Proteins and DNA in Rats Exposed to Cadmium and/or Ethanol. Chemico-Biological Interactions, 180 (1): 31-38.

- [22] Salmon T.B., Evert B.A., Song B., Doetsch P.W. 2004. Biological Consequences of Oxidative Stress-Induced DNA Damage in *Saccharomyces cerevisiae*. *Nucleic Acids Research*, 32 (12): 3712-3723.
- [23] Du W., Rani R., Sipple J., Schick J., Myers K.C., Mehta P., Pang Q. 2012. The FA Pathway Counteracts Oxidative Stress Through Selective Protection of Antioxidant Defense Gene Promoters. *Blood*, 119 (18): 4142-4151.
- [24] Patlolla A.K., Barnes C., Yedjou C., Velma V.R., Tchounwou P.B. 2009. Oxidative Stress, DNA Damage, and Antioxidant Enzyme Activity Induced by Hexavalent Chromium in Sprague-Dawley Rats. *Environmental Toxicology: An International Journal*, 24 (1): 66-73.
- [25] Akkoyun H.T., Bengü A.S., Ulucan A., Bayramoglu-Akkoyun M., Arihan O. 2018. Protective Effect Of Ellagic Acid Against Carbon Tetrachloride (CCl₄) Induced Oxidative Brain Injury In Rats. *Fresenius Environmental Bulletin*, 27 (5): 3148-3155.
- [26] Otitoju O., Onwurah I.N., Otitoju G.T., Ugwu C.E. 2008. Oxidative Stress and Superoxide Dismutase Activity in Brain of Rats Fed with Diet Containing Permethrin. *Biokemistri*, 20 (2): 93-98.
- [27] Elguindy N.M., Yacout G.A., El Azab E.F. 2018. Amelioration of DNA-Induced Oxidative Stress in Rat Kidney and Brain by the Essential oil of *Elettaria Cardamomum*. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 7 (3): 299-305.
- [28] Augusti P.R., Conterato G.M.M., Somacal S., Sobieski R., Spohr P.R., Torres J.V., Emanuelli T. 2008. Effect of Astaxanthin on Kidney Function Impairment and Oxidative Stress Induced by Mercuric Chloride in Rats. *Food and Chemical Toxicology*, 46 (1): 212-219.
- [29] Jing C., Wenhua L., Nana L., Yaren Y., Zheng D. 2015. Effect of Astaxanthin Intervention on Contrast-Induced Acute Kidney Injury in Experimental Rats. *Chinese Journal of Nephrology*, 31 (8): 604-609.
- [30] Akkoyun H.T. 2012. Fötal Dönemde Nikotine Maruz Kalan Siçanlarda Oluşan Böbrek Hasarının Engellenmesinde Ellagic Asitin Koruyucu Etkilerinin İncelenmesi. Atatürk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 66s, Erzurum.
- [31] Gao D., Wang H., Xu Y., Zheng D., Zhang Q., Li W. 2019. Protective Effect of Astaxanthin Against Contrast-Induced Acute Kidney Injury via SIRT1-p53 Pathway in Rats. *International Urology and Nephrology*, 51 (2): 351-358.
- [32] Wang X., Zhao H., Shao Y., Wang P., Wei Y., Zhang W., Zhang Z. 2014. Nephroprotective Effect of Astaxanthin Against Trivalent Inorganic Arsenic-Induced Renal Injury in Wistar Rats. *Nutrition Research and Practice*, 8 (1): 46-53.
- [33] Kasai H., Nishimura S. 1993. Formation of 8-hydroxyguanine by Oxidative DNA Damage, its Repair and its Mutagenic Effects. In de Obe, G. (ed.) *Advances in Mutagenesis Research*. Springer-Verlag, Berlin, Germany, 4: 31-45.
- [34] Umemura T., Sai K., Takagi A., Hasegawa R., Kurokawa Y. 1990. Formation of 8 hydroxydeoxyguanosine (8-OH-dG) in Rat Kidney DNA After Intraperitoneal Administration of Ferric Nitrate (Fe-NTA). *Carcinogenesis*, 11: 345-347.
- [35] Cheng K.C., Cahill D.S., Kasai H., Nishimura S., Loeb L.A. 1992. 8-Hydroxyguanine, an Abundant form of Oxidative DNA Damage, Causes G→T and A→C Substitutions. *Journal of Biological Chemistry*, 267: 166-172.

Araştırma Makalesi / Research Article

Dicle Nehri'nin Belirli İstasyonlarında *Unio tigridis* Türü ve Su Örneklerinde Ağır Metal Birikiminin İncelenmesi

Çiğdem KAYMAK ABAY^{1*}, Gurbet CANPOLAT²

¹Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Bölümü, Diyarbakır

²Siirt Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Siirt

(ORCID: 0000-0002-4827-8488) (ORCID: 0000-0002-8014-7760)

Öz

Bu çalışmada, Dicle Nehri üzerinde Diyarbakır (I) ve Hasankeyf (II) olarak belirlenen iki istasyondan örneklenen *Unio tigridis* türünün iç organ kitlesi ve suda (Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Co) ağır metallerin birikimleri incelenmiştir. İstasyon sularının bazı fiziko-kimyasal parametreleri çalışma alanında, örneklerdeki ağır metal birikim oranı ise ICP-OES ile ölçülmüştür. Su örneklerinde iki istasyonda da en yüksek değerler Zn'da, en düşük değerler Cu'da tespit edilmiştir. Ni sadece I. istasyonda ölçülebilmişken Co, Cd ve Pb'da değerler ICP-OES'in analiz limitinin altında kalmıştır. *Unio tigridis* türünde istasyonlar arasındaki farklılık parametrik bir test olan t-test ile yapılmıştır. *Unio tigridis* 'te istasyonlar arasındaki ağır metal birikimine bakıldığında Ni, Cu ve Pb da en yüksek değerler I. istasyonda; Co ve Zn da ise II. istasyon da ölçülmüştür. Cu, Pb ve Zn yoğunluklarında istatistik açısından fark önemli bulunmuştur (p<0.05).

Anahtar kelimeler: Su, Dicle Nehri, Metal, *Unio tigridis*.

Investigation of Heavy Metal Accumulation in the Species of *Unio tigridis* and Water Samples in the Specific Stations of the Tigris River

Abstract

In this study, accumulation of heavy metals such as *Unio tigridis* species visceral mass and water (Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Co) sampled from two stations identified as Diyarbakır (I) and Hasankeyf (II) on the Tigris River were investigated. Some physicochemical parameters of station waters were measured in the study area and the heavy metal accumulation in the samples were measured with ICP-OES. Two stations in water samples, the highest value in Zn, the lowest values being detected in Cu. Ni can only be measured at I. station, while Co, Cd and Pb were below the ICP-OES analysis limit. Differences between stations in *Unio tigridis* species were done by t-test which is a parametric test. When the heavy metal accumulation between the stations in *Unio tigridis* was examined, the highest values of Ni, Cu and Pb were found in the I. station; Co and Zn also II. station was also measured. Statistically significant differences were found in Cu, Pb and Zn concentrations (p<0.05).

Keywords: Water, Tigris River, Metal, *Unio tigridis*.

1. Giriş

Teknolojik gelişmelere paralel olarak her geçen gün artan sorunlardan biri haline gelen çevre kirliliğinin temel nedenlerinden birini ağır metal kaynaklı kirleticiler oluşturmaktadır. Bu kirleticiler en fazla etkiyi sucul sistemlerde göstermektedir [1]. Bu yüzden sisteme dahil olan suyun ve sucul canlıların incelenmesi ağır metal varlığını ortaya koymak açısından oldukça önemlidir.

İçerisinde ağır metal bulunan sanayi ve kentsel atıklar su yardımıyla büyük sucul ortamlara ulaşabilmekte ve bu ortamda yaşayan canlı organizmaları tehdit etmektedir. Kirlenme sonucu canlı sistemlerde ağır metal birikimi olabilmektedir. Sucul ekosistemdeki canlıların maruz kaldığı bu kirliliğin canlılarda meydana getirdiği değişimler bazı çalışmalar ile desteklenmiştir [2, 3]. Bu canlılar metal kirliliği açısından gösterdikleri değişimlerden dolayı indikatör tür olarak kabul edilmektedirler.

*Sorumlu yazar: kaymakciydem@gmail.com

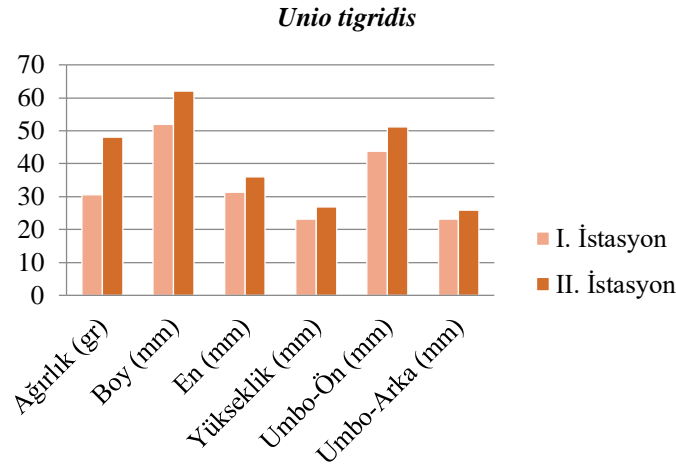
Geliş Tarihi: 11.03.2019, Kabul Tarihi: 11.07.2019

yapılarak 15 mL'ye tamamlanan çözeltiler analize hazır hale gelmiştir. Cu, Cd, Ni, Pb, Co için 0.025, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1, 1.5 mg/L, Zn için ise 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 mg/L yoğunluklarda standartlar stok çözeltiden (1 000 mg/L) seyreltme yapılarak hazırlanmıştır [9]. Midyenin iç organ kitlesinden elde edilen ağır metal sonuçları mg/kg yaş ağırlık dikkate alınarak sonuçlar hesaplanmıştır. ICP-OES'te ölçülen her bir element için kullanılan LOD, LOQ, r^2 ve $y=mx+n$ değerleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 1. *Unio tigridis* türüne ait ölçüm değerleri (Ortalama ± Std sapma, Min- Mak değerler)

İstasyonlar	Ağırlık (g)	Boy (mm)	En (mm)	Yükseklik (mm)	Umbo-ön (mm)	Umbo-arka (mm)
I. İstasyon (N=15)	30.46±8.05 (20-48)	52.027±4.5 (45-59)	31.38±2.28 (28-35)	23.087±2.7 (19-28)	43.8±4.52 (36-50)	23.19±2.15 (20-26)
II. İstasyon (N=15)	48.10±8.90 (30-63)	62.13±4.4 (53-69)	35.95±2.35 (32-42)	26.83±2.62 (22-30)	51.26±4.20 (43-58)	25.85±1.81 (23-29)
Total (N=30)	39.28±12.36 (20-63)	57.08±6.8 (45-69)	33.67±3.28 (28-42)	24.96±3.29 (19-30)	47.53±5.77 (36-58)	24.52±2.40 (20-29)

N: Çalışılan midye sayısı



Şekil 2. Türün ortalama ölçüm değerlerinin istasyonlar arasındaki farklılıkları

Tablo 2. ICP- OES'te ölçülen her bir element için kullanılan dalga boyu, LOD, LOQ, r^2 ve $y=mx+n$ değerleri

Metaller	Dalga boyu (λ) nm	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	r^2	$y=mx+n$
Cu	327.393	0.0169	0.0205	0.99983	$y=395187x-1967.3$
Ni	231.604	0.0133	0.0180	0.99995	$y=62607x+198.44$
Co	228.616	0.0098	0.0137	0.99998	$y=92711x-338.32$
Zn	206.200	0.0116	0.0165	0.99996	$y=34658x+242.28$
Cd	228.802	0.0120	0.0142	0.99998	$y=189076x-31.376$
Pb	220.353	0.0226	0.0349	0.99980	$y=9720.6x+35.958$

2.2. Su örneklerinin analize hazırlanması

Laboratuvara getirilen su örneklerinin üzerine ortamda oluşabilecek mikroorganizmaların ve bakterilerin biyolojik aktivitelerini durdurmak ve metallerin başka formlara dönüşmesini engellemek amacıyla % 2'lik nitrik asit (HNO₃) ilave edilerek ortam asitlendirilmiş [10,11] ve su örneklerinin tümü 15 ml'lik falkonlara alınarak analize hazır hale getirilmiştir. Ağır metal analiz işlemleri ICP-OES cihazı (Perkin Elmer Optima 2100 DV markalı) ile yapılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Su örneklerinde elde edilen veriler

Çalışma alanından 2013-2014 yılları arasında mevsimsel olarak alınan sularda ölçülen sıcaklık, oksijen, pH, iletkenlik değerlerinin istasyonlara göre mevsimsel değişimleriyle, ortalama ve std sapma verileri Tablo 3'te, istasyonlara göre değişim grafikleri ise Şekil 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Dicle Nehri'nin belirlenen istasyonlarından alınan su örneklerindeki sıcaklık, oksijen, pH, iletkenlik değerlerinin mevsimlere göre değişimi ve ulusal/uluslararası standartlarla karşılaştırılması

İstasyonlar	Mevsimler	Sıcaklık (°C)	Çözülmüş Oksijen (mg/L)	pH	İletkenlik (µS/cm)
I. İstasyon	Sonbahar-2013	21	7.64	7.27	332
	İlkbahar	31.1	8.01	7.98	463
	Yaz	28	7.44	8.37	379
	Sonbahar-2014	19.2	9.18	8.28	421
	Total	24.82± 5.64	8.06 ± 0.77	7.97 ± 0,49	398.75±56.18
II. İstasyon	Sonbahar-2013	20	7.63	8.15	381
	İlkbahar	25,6	8.26	8.34	490
	Yaz	28.3	6.74	8.12	445
	Sonbahar-2014	19.9	10.57	7.95	461
	Total	23.45 ± 4.18	8.30 ± 1.63	8.14 ± 0.15	444.2 ±46.09
Su Kalite sınıflarına göre olması gereken miktarlar	I. Kalite	25	8	6.5-8.5	--
	II. Kalite	25	6	6.5-8.5	--
	III. Kalite	30	3	6.0-9.0	--
	IV. Kalite	>30	<3	6.0-9.0 dışında	--
	Türk TSE	12-25	--	6.5-9.2	400-200
	Avrupa Birliği	12-25	--	6.5-8.5	400
	WHO	--	--	6.5-9.5	--
	EPA/USA	--	--	6.5-8.5	--

Dicle Nehri suyunun fiziko-kimyasal özelliklerini belirlemek için ölçülen sıcaklık, çözülmüş oksijen, pH ve iletkenlik değerleri mevsimsel ve istasyonlar arasında değişkenlik göstermektedir. Suyun fiziko-kimyasal değişimleri sucul organizmaların metal alımında rol oynadığı ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır [12,13]. Bu durumun Dicle Nehri'ndeki midye türlerinin ağır metal birikimlerinin değişiminde etkili olduğu düşünülmektedir.

İstasyon sularında yaptığımız analizlerin doğruluğunun teyidi için standart referans materyal olarak ERA-WasteWatR Trace Metals kullanılmış ve sonuçlar Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. ERA-WasteWatR Trace Metals ile ölçülen su değerleri

Metaller	Standart veri (mg/L)	Hesaplanan veri (mg/L)	Uyumları (%)
Cu	0.744	0.762	102
Ni	1.39	1.623	116
Co	0.255	0.299	117
Zn	1.52	1.32	86
Cd	0.184	0.217	117
Pb	0.631	0.688	109

Dicle Nehri su örneklerinde ölçülen ağır metal değerlerinin istasyonlara göre mevsimsel değişimleri ise Tablo 5'te verilmiştir. Yapılan çalışmada sudaki Cu birikimi incelendiğinde I. istasyonda yaz mevsiminde 0.03 mg/L yoğunlukta ölçülmüştür. II. istasyonda ise en büyük ölçüm sonbahar-2014 mevsiminde 0.029 mg/L, en düşük ölçüm yaz mevsiminde 0.026 mg/L olarak çıkmıştır. Diğer mevsimlerde ise iki istasyonda da Cu yoğunluğu cihazın analiz sınırının altında kaldığı için ölçülemezdir.

Sulardaki Ni birikimleri incelendiğinde sadece I. istasyonda sonbahar-2013 mevsiminde 0.114 mg/L olarak ölçülmüştür. Ni yoğunluğu diğer mevsim ve istasyonlarda ICP-OES cihazının analiz sınırının altında kalmıştır.

Sularda Zn birikimi incelendiğinde I. istasyonda en yüksek değeri yaz mevsiminde 0.066 mg/L, en düşük değeri ise ilkbahar mevsiminde 0.028 mg/L olarak ölçülmüştür. II. istasyonda ise 0.052 mg/L ile en yüksek değer yazın, 0.027 mg/L ile en düşük değer sonbahar-2014 te olduğu görülmüştür. Diğer iki mevsimde ise tespit edilememiştir.

Co, Cd ve Pb metalleri iki istasyonda da tüm mevsimlerde ICP-OES cihazının analiz sınırının altında kalmıştır.

Tablo 5. Dicle Nehri'nde çalışılan istasyon sularında ölçülen ağır metal miktarlarının mevsimlere göre değişimi (mg/L)

İstasyon	Mevsim	Cu	Zn	Cd	Ni	Pb	Co
I. İstasyon	Sonbahar-2013	ASA	0.056	ASA	0.114	ASA	ASA
	İlkbahar	ASA	0.028	ASA	ASA	ASA	ASA
	Yaz	0.03	0.066	ASA	ASA	ASA	ASA
	Sonbahar-2014	ASA	0.03	ASA	ASA	ASA	ASA
II. İstasyon	Sonbahar-2013	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA
	İlkbahar	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA
	Yaz	0.026	0.052	ASA	ASA	ASA	ASA
	Sonbahar-2014	0.029	0.027	ASA	ASA	ASA	ASA
Ulusal/Uluslararası Standartlara göre sularındaki ölçüm değerleri	I. Kalite	0.02	0.2	0.003	0.02	0.01	0.01
	II. Kalite	0.05	0.5	0.005	0.05	0.02	0.02
	III. Kalite	0.2	2	0.01	0.2	0.05	0.2
	IV. Kalite	>0.2	>2	>0.01	>0.2	>0.05	>0.2
	Türk/TSE	1	5	0.005	0.05	0.05	--
	Avrupa Birliği	--	--	0.005	0.05	0.01	--
	WHO	1	5	0.005	0.02	0.05	--
	EPA/USA	1	5	0.005	--	--	--

ASA: Veriler ICP-OES cihazının analiz sınırının altında. Bu değer Cu: 0.016, Ni: 0.013, Co: 0.009, Zn: 0.011, Cd: 0.012, Pb: 0.022 mg/L olarak bulunmuştur.

3.2. *Unio tigridis* türünde elde edilen veriler

Referans materyal olarak köpekbalığı karaciğeri (NRC-CNRC DOLT-3) kullanılarak midye türünde yapılan çözüldürme ve analiz sonuçlarının doğruluğu teyit edilmiş [9] ve sonuçlar Tablo 6’te verilmiştir. Türün istasyonlar arasındaki farklılığı parametrik bir test olan t-test ile yapılmıştır.

Tablo 6. DOLT-3 ile bulunan veriler

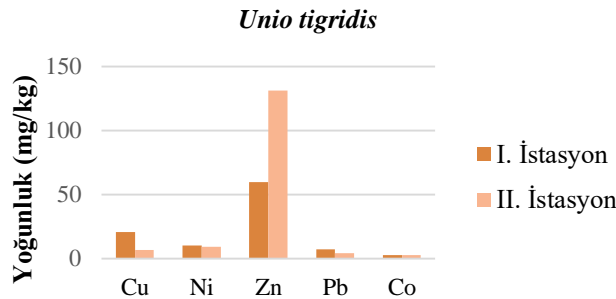
Ağır metaller	Standart veri (mg/kg)	Hesaplanan veri (mg/kg)	Uyumları (%)
Zn	86.6 ± 2.4	94.4±1.05	109
Cd	19.4 ± 0.6	16.25±0.19	83
Ni	2.72 ±0.35	2.42±0.007	89
Cu	31.2 ±1.0	30.53±0.22	97

Örnekleme alanlarından toplanan *Unio tigridis* türünde tespit edilen ağır metal yoğunlukları (ortalama, std sapma, min- mak değerleri ile istatistiksel farklılıkları) Tablo 7’de, metal yoğunluklarının istasyonlar arasındaki değişimi ise Şekil 3’deki grafik ile gösterilmiştir. *Unio tigridis* üzerinde yapılan çalışmada ağır metal birikimleri istasyonlar arasındaki farklılıkları şu şekilde yorumlanabilir. Cu, Ni ve Pb yoğunlukları I > II; Co ve Zn yoğunluğu II > I şeklinde bulunmuştur. Ni ve Co’nun ortalama yoğunluk değerlerinde istatistiki açıdan farklılık olmadığı ($p>0.05$); Zn, Pb ve Cu yoğunluklarında istatistiki açıdan farkın önemli olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). *Unio tigridis* türünde istasyonlarda ölçülen ağır metal yoğunluklarındaki bu fark şu şekildedir: Zn için $F=1.338$; $P= 0.000$, Cu için $F=3.646$; $P= 0.000$ ve Pb için $F= 0.650$; $P= 0.001$.

Tablo 7. *Unio tigridis*’te bulunan ağır metal yoğunluklarının istasyonlar arasındaki değişimi (Ortalama ± Std sapma, Min-Mak)

Tür sayısı		Cu	Cd	Ni	Pb	Zn	Co
15	I. İstasyon	20.75±10.86 ^a (10.28-50.2)	ASA	10.20±6.41 ^a (4.58-29.2)	7.33±2.12 ^a (4.28-11.7)	59.75±28.73 ^a (40.6-155.5)	2.49±1.12 ^a (1.33-5.1)
15	II. İstasyon	6.95±4.59 ^b (3.65-21.76)	ASA	9.11±10.04 ^a (2.05-40.1)	4.05±2.49 ^b (2.32-12.6)	131.38±34.4 ^b (72.6-195.8)	2.69±2.78 ^a (1.08-6.8)

Unio tigridis’te aynı sütunda yer alan farklı harfler istasyonlar arasındaki farkın istatistiki açıdan önemli olduğunu göstermektedir ($p< 0.05$). ASA: Veriler ICP-OES’in analiz sınırının altında çıkmıştır. Sınır değer Cd=0.012 mg/L’dir.



Şekil 3. *Unio tigridis*’te ölçülen ağır metal yoğunluklarının istasyonlar arasındaki değişimi

Karakaya Baraj Gölü’nde Şahin ve arkadaşları [14]’nın *Unio* cinsi midye türünde yaptıkları ağır metal çalışmasında referans istasyon Arguvan ve kirliliğe maruz kalan Battalgazi bölgesinde yaptıkları ölçümlerde, ağır metal miktarı düzeylerini canlıların kas kütlelerinde Arguvan’da Cd, Pb, Ni, Zn ve Cu

sırasıyla 0.146, 0.089, 2.67, 1.13 ve 0.22 mg/kg, Battalgazi’de Cd, Pb, Co, Ni, Cu, Zn metallerinde sırasıyla 0.136, 0.062, 0.68, 2.31, 0.96, 0.34 mg/kg olarak ölçmüşlerdir. Aksu ve ark. [15]’nin Keban Baraj Gölü’nde *Unio* cinsi midye türünde yaptıkları çalışmada, doku örneklerinde ağır metal birikimlerini Cd (0.174 mg/kg), Cu (0.004 mg/kg) ve Pb (0 mg/kg) şeklinde ölçmüşlerdir. *Unio crassus* türü üzerinde çalışma yapan (Dipsiz Çine Çayı) Yılmaz [16], türün toplam metal yoğunluğunu mg/kg cinsinden Zn, Ni, Cu, Cd ve Pb’da sırasıyla 24.24, 1.32, 0.72, 0.23 ve 0.29 şeklinde ölçmüştür. Çalışmamızda ölçmüş olduğumuz değerler verilen literatür çalışmalarında tespit edilen değerlerden daha yüksek çıkmıştır. Buda bize Purina ve ark. [17]’in, Letonya’da 6 farklı göl ve akarsudan topladıkları *Anodonta* sp. ve *Unio* sp. türlerinde metalotiyonein konsantrasyonlarını analiz ederken ortaya koydukları yumuşakçaların fizyolojik durumuna göre ağır metal birikim oranlarının farklı olabileceği görüşünü desteklemektedir.

4. Sonuç ve Öneriler

Yapılan çalışmada su örneklerindeki ağır metal birikimi incelendiğinde Cu, Ni ve Zn metallerinde ölçüm yapılabildiği; Co, Cd ve Pb metallerinde ise ölçümler ICP-OES’in analiz sınırının altında çıktığı için hiçbir mevsimde belirlenmemiştir. Cu, Diyarbakır (I. istasyon) istasyonunda yaz mevsiminde en yüksek değerdeyken Hasankeyf (II. istasyon) suyunda 2014 yılının sonbahar mevsiminde en yüksek düzeyde ölçülmüştür. Ni sadece I. lokalitede 2013 yılının sonbahar mevsiminde tespit edilebilmiştir. İki istasyonda da en fazla ölçülen metal Zn olmuş ve en yüksek değer yaz mevsiminde olduğu görülmüştür.

Dicle Nehri’nde çalışılan istasyon sularında yapılan ağır metal analizleri sonucunda bulunan değerlerin (I. istasyon suyunda sonbaharda (2013) ölçülen Ni hariç) TSE, WHO, EC ve EPA-USA tarafından belirlenen limit değerlerinin altında olduğu belirlenmiştir.

Ülkemizde Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği ile [18] bivalvialarda Pb, Cd, Cu ve Zn gibi ağır metallerde sınır mg/kg yaş ağırlık olarak sırasıyla 1.5, 1, 20 ve 50 olarak belirlenmiştir. Ni ve Co ağır metallerinde ise sınırlayıcı bir bilginin olmadığı görülmüştür. Bu durum çalışmaların artırılması gerektiğini göstermektedir. Uluslararası kuruluşlardan biri olan EPA bivalvialarda ağır metal limit değerlerinin Cd, Co, Cu, Ni ve Zn da sırasıyla 1.4, 27, 54, 27 ve 410 mg/kg [19]; FAO ise yumuşakçalarda kuru ağırlık yoğunluk değerlerini Cd, Cu, Pb ve Zn için sırasıyla 10, 50-150, 5-30 ve 200-500 mg/kg olması gerektiğini belirtmiştir [20]. Çalışmamızda *Unio tigridis* türünde ölçülen ağır metal yoğunlukları t-test ile karşılaştırıldığında Cu (F=3.646; P=0.000), Zn (F=1.338; P=0.000), Pb (F=0.650; P=0.001) olarak anlamlı olduğu görülmüştür. I. istasyonda Zn (59.75 mg/kg) > Cu (20.75 mg/kg) > Ni (10.20 mg/kg) > Pb (7.33 mg/kg) > Co (2.49 mg/kg), II. istasyonda Zn (131.38 mg/kg) > Ni (9.11 mg/kg) > Cu (6.95 mg/kg) > Pb (4.05 mg/kg) > Co (2.69 mg/kg) şeklinde bir sıralama görülmüştür. Zn metali yoğunluğu en fazla II. istasyonda (131.38 mg/kg) ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar yönetmeliğimize göre kabul edilen değerlerin üstünde çıkarken, FAO ve EPA gibi kuruluşların belirlediği sınır değerlerin ise altında çıkmıştır.

Sonuç olarak hem sucul ortam canlıları hem de bölge halkı tarafından kullanılan su kaynaklarından biri olan Dicle Nehri önemli kirlilik etkenlerinden biri olan ağır metallerin etkisi altındadır. Ağır metaller buldukları ortamda yok olmadıkları gibi, çeşitli yollarla insanlara geçebilmekte ve sağlıklarını tehdit edebilecek tehlikeli boyutlara varabilmektedir [21]. Sucul ekosistemler için büyük öneme sahip bu tarz çalışmaların belirli aralıklarla yapılması sistemin geleceği açısından oldukça değerlidir.

Teşekkür

Doktora tezinden üretilmiş olan bu çalışmayı maddi olarak destekleyen (Proje No: 12-FF-85) Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı’na teşekkür ederim.

Kaynaklar

- [1] Kaya S., Pirinççi I., Bilgili A. 1998. Çevre Bilimi ve Çevre Toksikolojisi. Medisan Yayın Serisi, Yayın No: 36, 112s., Ankara.

- [2] Demirak A., Yılmaz F., Tuna A.L., Özdemir N. 2006. Heavy metals in water, sediment and tissues of *Leuciscus cephalus* from a stream in southwestern Turkey. *Chemosphere*, 63: 1451–1458.
- [3] Kır İ., Tekin-Özan S., Barlas M. 2006. Heavy metal concentrations in organs of Rudd, *Scardinius erythrophthalmus* L., 1758 populating Lake Karataş–Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 15 (1): 25–29.
- [4] Rayms Keller A., Olsan K.E., McGaw M., Oray C., Carlson J.O., Beaty B.J. 1998. Effect of heavy metals on *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae) larvae. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 39: 41-47.
- [5] Rashed M.N. 2002. Biomarkers as Indicator for Water Pollution with Heavy Metals in Rivers. Seas and Oceans. Egypt: South Valley University, <https://pdfs.semanticscholar.org/2865/29587dc2a86472cbcd24f90d21179e45.pdf> (Erişim Tarihi: 08.09.2016).
- [6] Topçuoğlu S., Kırbaçoğlu Ç., Güngör Ç. 2002. Heavy metals in organisms and sediments from Turkish coast of the Black Sea, *Environment International*, 27: 521-526.
- [7] Puente X., Villares R., Carral E., Carballeira A. 1996. Nacreous shell of *Mytilus galloprovincialis* as a biomonitor of heavy metal pollution in Galiza (NW SPAIN). *Science of the Total Environment*, 183: 205-211.
- [8] Jamil A., Lajtha K., Radan S., Ruzsa G., Cristofor S., Postolache C. 1999. Mussels as bioindicators of trace metal pollution in the Danube Delta of Romania. *Hydrobiologia*, 392: 143-158.
- [9] Kaymak Abay Ç. 2018. Dicle Nehri'nden Toplanan *Unio mancus* ve *Anodonta anatina* Türlerinde Ağır Metal Birikiminin Araştırılması. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8 (1): 53-60.
- [10] Ünlü E., Gümgüm B. 1993. Concentrations of copper and zinc in fish and sediments from the Tigris River in Turkey. *Chemosphere*, 26 (11): 2055-2061.
- [11] Karadede H., Ünlü E. 2000. Concentrations of some heavy metals in water, sediment and fish species from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), Turkey. *Chemosphere*, 41 (9): 1371-1376.
- [12] Rainbow P.S. 1995. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 31 (4): 183-192.
- [13] Boening D.W. 1999. An evaluation of bivalves as biomonitors of heavy metals pollution in marine waters. *Environmental Monitoring and Assessment*, 55 (3): 459-470.
- [14] Şahin A.G, Sünbül M.R, Küçükyılmaz M, 2016. Karakaya Baraj Gölü'ndeki tatlisu midyesi (*Unio elongatulus eucirrus* Bourguignat 1860)'nin ağır metal düzeylerinin belirlenmesi. *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 28 (1): 13-19.
- [15] Aksu Ö., Yabanlı M., Can E., Kutluyer F., Kehayias G., Can Seyhaneyıldız S., Kocabas M., Demir V. 2012. Comparison of heavy metals bioaccumulation by *Dreissena polymorpha* (Pallas, 1771) and *Unio elongatulus eucirrus* (Bourguignat, 1860) from Keban Dam Lake, Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 21 (7a): 1942-1947.
- [16] Yılmaz Ö. 2011. Dipsiz-Çine Çayı (Muğla, Aydın)'ndan alınan su, sediment ve *Unio crassus* (Bivalvia: Unionidae) örneklerinde ağır metal miktarlarının araştırılması. *Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 129s, Muğla.
- [17] Purina I., Barda I., Rimsa E., Poikane R., Jansons M. 2013. Concentrations of metallothionein in the bivalve molluscs *Anodonta* spp. and *Unio* spp. from Latvian Lakes with different anthropogenic pressure. *E3S Web of Conferences*, 1: 34005.
- [18] Anonim, 2011. Türk Gıda Kodeksi Bulaşanlar Yönetmeliği Yetki Kanunu. 5996 sayılı Resmi Gazete 29.12.2011-28157 (Erişim tarihi: 02.09.2016).
- [19] Anonim, 2005. EPA Region III RBC Table. Erişim: [<http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rbc/rbc0405>] (Erişim tarihi: 01.08.2016).
- [20] Wagner A., Boman J. 2004. Biomonitoring of trace elements in Vietnamese freshwater mussels. *Spectrochimica Acta Part B*, 59: 1125-1132.
- [21] Şeker E., Özmen H., Aksoy Ş. 1998. Investigation of heavy metal accumulation in *Capoeta capoeta umbla* (Heckel, 1843) caught in Elazığ Hazar Lake. *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10 (2): 13-20.

Araştırma Makalesi / Research Article

Semiparametric EIV Regression Model with Unknown Errors in all Variables

Seçil YALAZ^{1*}, Müjgan TEZ²

¹Dicle Üniversitesi, İstatistik Bölümü, Diyarbakır

²Marmara Üniversitesi, İstatistik Bölümü, İstanbul

(ORCID: 0000-0001-7283-9225) (ORCID: 0000-0002-8633-1980)

Abstract

This paper develops a method for semiparametric partially linear regression model when all variables measured with errors whose densities are unknown. Identification is achieved using the availability of two error-contaminated measurements of the independent variables. This method is likened to kernel deconvolution method which relies on the assumption that measurement errors densities are known. However with this deconvolution method, convergence rates are very slow. Hence, estimating a regression function with super smooth errors is extremely difficult and in literature the authors only have studied the case that the errors are ordinary smooth. We could tackle this problem with the Fourier representation of the Nadaraya-Watson estimator, because this method can handle both of super smooth and ordinary smooth distributions. In literature studying asymptotic normality also has difficulty because of the same smoothing problem. With this study we could manage to show asymptotic normality of parametric part. Monte Carlo experiments demonstrated the performances of $\hat{\beta}$ and $\hat{g}_n(t)$ in the application part.

Keywords: Errors in variables, Kernel deconvolution, Partially linear model, Semiparametric regression, Monte-Carlo Simulation.

Tüm Değişkenleri Bilinmeyen Hatalı Yarı Parametrik Regresyon Modeli

Öz

Bu makale ile değişkenleri hatalı ölçülmüş yarı parametrik kısmi doğrusal regresyon modelinde hataların yoğunlukları bilinmediğinde kullanılabilecek bir yöntem geliştirilmektedir. Bağımsız değişkenlerin hata bulaşmış iki ölçümünün mevcudiyeti tanımlamayı sağlamak için kullanılır. Bu yöntem, ölçüm hataları yoğunluklarının bilindiği varsayımına dayanan kernel dekonvolüsyon yöntemine benzetilir. Bununla birlikte, bu dekonvolüsyon yönteminde, süper düzgün hataların varlığında bir regresyon fonksiyonunun tahmin edilmesi, yakınsama oranları çok yavaş olduğu için son derece zordur. Bu durum nedeniyle, literatürde yazarlar sadece hatanın olağan düzgün dağılıma sahip olduğu durumlarda çalışmışlardır. Bu problemi Nadaraya-Watson tahmin edicisinin Fourier temsiliyle çözebiliriz, çünkü bu yöntem hem süper düzgün hem de olağan düzgün dağılımların üstesinden gelebilir. Literatürde asimptotik normallik gösteriminde de aynı düzeltirme probleminden dolayı zorluk çekilmektedir. Bu çalışma ile parametrik kısmın asimptotik normalliğinin gösterimi de sağlanabilmiştir. Uygulama bölümünde, Monte Carlo simülasyon denemeleri ile $\hat{\beta}$ ve $\hat{g}_n(t)$ 'nin performansları incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Değişkenleri hatalı modeller, Kernel dekonvolüsyonu, Kısmi doğrusal model, Yarı parametrik regresyon, Monte-Carlo simülasyonu.

1. Introduction

Measurement error in predictors causes loss of information and biases and even misleading conclusions for inference [1]. Three main effects of measurement error are:

- It causes bias in parameter estimation for statistical models.

*Sorumlu yazar: syalaz@dicle.edu.tr

Geliş Tarihi: 18.03.2019, Kabul Tarihi: 04.11.2019

- It leads to a loss of power, sometimes profound, for detecting interesting relationship among variables.
- It masks the features of the data, making graphical model analysis difficult [2].

The bias resulting from the presence of measurement error in the explanatory variables is a common problem in regression analysis [3]. Although numerous solutions to this problem have been derived for parametric and nonparametric regression models, the corresponding problem in semiparametric specifications has remained relatively unexplored. In this paper a semiparametric partially linear regression model when possibly all variables measured with errors is considered. This study presents a new semiparametric estimator which expands the classic Nadaraya Watson kernel estimator to enclose the cases of all variables have errors and the error ridden regressors. In literature semiparametric regression model with errors in all variables are only studied when the error has a known function. Contrary to the popular estimators, our estimator do not require any knowledge about the distribution of the measurement error. Beside this, because estimating a regression function with super smooth errors is extremely difficult, as the convergence rates are very slow, the authors only have studied the case that the errors are ordinary smooth. We could tackle this problem with the Fourier representation of the Nadaraya-Watson estimator because this method can handle both of super smooth and ordinary smooth distributions. In literature studying asymptotic normality also has difficulty because of the same smoothing problem. With this study it could be seen that $\hat{\beta}_n$ and $\hat{\sigma}_n^2$ are asymptotically normal. The average values of 15 replicates of $\hat{\beta}_n$ and $\hat{\sigma}_n^2$ are handle with the simulation study through Monte Carlo experiments. The performances of the estimator $\hat{\beta}_n$ of β and the estimate \hat{g}_n of g are encouraging.

2. Material and Method

2.1. Construction of Estimators

In this section, we firstly consider semiparametric regression model for n observations.

$$y = X^T \beta + g(x^*) + \Delta y, \quad (1)$$

where $E[\Delta y|x^*] = 0$, X is a random vector, x^* is a random variable described in $[0, 1]$, $g(\cdot)$ is an unknown function and Δy is an error term which is independent from other variables and have zero mean.

Due to the nature of the environment or the measurement technique, sometimes variables X and X^* could be measured with errors. So X and X^* could be observed as follows:

$$\begin{aligned} X^+ &= X + \Delta x^+, \\ \chi &= X^* + \Delta \chi, \end{aligned} \quad (2)$$

where, Δx^+ and $\Delta \chi$ are random errors, Δx^+ , $\Delta \chi$ and $(X^T, X^*, \Delta y)^T$ mutually independent, X^* has an unknown density as $f(x^*)$, $\Delta \chi$ is an error function has an unknown distribution. Let us define a new model for the semiparametric regression function in the case of measurement errors in both the linear and nonparametric parts by using information of the probability of defining the density of this variable when the density of two error-contaminated measurements of an unobserved random variable is available. Then we can describe a semiparametric errors in all variables model for the variables Y, X and X^* as follows:

$$\begin{cases} y = X^T \beta + g(x^*) + \Delta y, \\ x^+ = x + \Delta x^+, \\ x^- = x + \Delta x^-, \\ \chi = x^* + \Delta \chi, \\ z = x^* + \Delta z. \end{cases} \quad (3)$$

Let us denote that (X^*, X, Y) is a triple of random vectors and assume

$$E(Y|X^*, X) = X^T \beta + g(x^*), \tag{4}$$

which shows the conditional expectation of the univariate Y given (X^*, X) , where X is p , X^* is 1 dimensional, β is an unknown $(p \times 1)$ dimensional parameter vector and $g(\cdot)$ is an unknown function.

Assumption 1: Δz and x^* are mutually independent;

$$\begin{aligned} E[\Delta y|x^*, \Delta z] &= 0, \\ E[\Delta x|x^*, \Delta z] &= 0. \end{aligned} \tag{5}$$

Assumption 2: $E[|x^*|]$, $E[\Delta x]$ and $E[|y|]$ are finite.

Assumption 3: $E[y^k h^{-1} K(h^{-1}(x^* - \tilde{x}^*))] < \infty$, for all \tilde{x}^* , any $h > 0$ and $k = 0, 1$.

Assumption 4: The Fourier transform of the kernel, $\kappa(\xi)$, is

- i. Bounded,
- ii. Compactly supported (without losing generality, we consider the support to be $[-1, 1]$).

Assumption 5: $E(\Delta x^+) = 0, Cov(\Delta x^+) = \Sigma_{\Delta x^+}, E(\Delta x^-) = 0, Cov(\Delta x^-) = \Sigma_{\Delta x^-}, E(\Delta y|X, X^*) = 0$ and $Var(\Delta y|X, X^*) = \sigma_{\Delta y}^2$ where $\sigma_{\Delta y}^2$ is unknown and $\Sigma_{\Delta x^+} > 0, \Sigma_{\Delta x^-} > 0$.

Assumption 6: Kernel function $K(x^*)$ provides following presentations for $\gamma_\kappa > 0$:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} K(x^*) dx^* &= 1, & \int_{-\infty}^{\infty} (x^*)^j K(x^*) dx^* & \begin{cases} = 0 & j = 1, \dots, \gamma_\kappa - 1 \\ \neq 0 & j = \gamma_\kappa \end{cases}, \\ \int_{-\infty}^{\infty} |x^*|^j |K(x^*)| dx^* &< \infty & j &= 1, \dots, \gamma_\kappa \end{aligned} \tag{6}$$

And Fourier transform of kernel is $\kappa(\xi) = 1$, provided $|\xi| < \bar{\xi}$ for some $\bar{\xi} > 0$.

Because the measurement error is in the both parametric and nonparametric part this problem is more complex. Firstly, serious boundary problem arising from the measurement error that occurs when generating the nonparametric estimator should be solved. Then, the parametric parts' measurement error, which has a very strong effect on estimation step of the nonparametric function g , should be considered.

3. Results and Discussion

3.1. Generation of the Estimators

Let us take

$$\begin{aligned} U(X^+, X^*) &= x^+ - E(X^+|X^*) = x - E(X|X^*) + \Delta x^+, \\ U(X^-, X^*) &= x^- - E(X^-|X^*) = x - E(X|X^*) + \Delta x^-, \\ U(X^\#, X^*) &= \frac{[U(X^+, X^*) + U(X^-, X^*)]}{2} = x - E(X|X^*) + \frac{[\Delta x^+ + \Delta x^-]}{2} \\ &= x - E(X|X^*) + \Delta x^\# \text{ and} \\ U(Y, X^*) &= y - E(Y|X^*) = [x - E(X|X^*)]^T \beta + \Delta y, \end{aligned}$$

where, $X^\#$ is the mean of X^+ and X^- which are the consecutive measurements of X . This variable is added to the model for convenience of presentation. Define the function $w(x^*) \geq 0$ which is in $[a, b]$,

where $0 < \inf_{a \leq x^* \leq b} f(x^*) \leq \sup_{a \leq x^* \leq b} f(x^*) < \infty$. This assumption plays an important role in avoiding the boundary problem arising from the denominator of the kernel estimator ([4]). Let us take

$$\begin{aligned}
 S_1 &= E \left[U(X^\#, X^*) U(X^\#, X^*)^T w(x^*) \right] \\
 &= E \{ [x - E(X|X^*)][x - E(X|X^*)]^T w(x^*) \} + E w(x^*) \Sigma_{\Delta x^\#} \\
 &\triangleq S + S_3 \Sigma_{x^\#}, \\
 S_2 &= E [U(X^\#, X^*) U(Y, X^*) w(x^*)] = S\beta, \\
 S_4 &= E \left[(\Delta y - \Delta x^{\#T} \beta)^2 w(x^*) \right],
 \end{aligned} \tag{7}$$

where, $S = E \{ [x - E(X|X^*)][x - E(X|X^*)]^T w(x^*) \}$, $S_3 = E(w(x^*))$. Let $f(y, x^\#, x^*)$ denote the density of $(Y, X^\#, X^*)$ and

$$\begin{aligned}
 g_1(x^*) &= E(Y|X^* = x^*), \\
 g_2(x^*) &= E(X^\#|X^* = x^*) \triangleq (g_{11}(x^*), \dots, g_{1p}(x^*))^T.
 \end{aligned}$$

Let us define S as a positive definite matrix ($S > 0$), then the formula of β , $g(x^*)$ and $\sigma_{\Delta y}^2$ are

$$\begin{aligned}
 \beta &= (S_1 - S_3 \Sigma_{\Delta x^\#})^{-1} S_2, \\
 g(x^*) &= g_1(x^*) - g_2(x^*)^T \beta, \\
 \sigma_{\Delta y}^2 &= \frac{S_4}{S_3} - \beta^T \Sigma_{\Delta x^\#} \beta.
 \end{aligned}$$

In this way estimations of β , g and $\sigma_{\Delta y}^2$ are turned to the estimation of S_1, S_2, S_3, S_4 and g_1, g_2 .

Suppose that

$$\left\{ \begin{aligned} X_j^\# &= (X_{j1}^\#, X_{j2}^\#, \dots, X_{jp}^\#)^T, Y_j, X_j^*, \\ &1 \leq j \leq n \end{aligned} \right\}$$

is a sample which size is n and is taking from model (3). Then the estimators of β , $\sigma_{\Delta y}^2$ and g are acquired by the following procedure:

Step 1: Estimator of $f(x^*)$ is defined as $\hat{f}(x^*) = \hat{M}_0(\tilde{x}^*, h_n)$, where h_n is bandwidth and,

$$M_0(\tilde{x}^*, h) = \frac{1}{2\pi} \int \kappa(h\xi) \phi_0(\xi) \exp(-i\xi \tilde{x}^*) d\xi$$

where $\phi_0(\xi) = \exp\left(\int_0^\xi \frac{im_x(\zeta)}{m_1(\zeta)} d\zeta\right)$, where $i = \sqrt{-1}$ and $m_a(\xi) = E[a \exp(i\xi z)]$ for $a = 1, \chi$.

Step 2: Joint density function estimator $f(y, x^\#, x^*)$ of $(Y, X^\#, X^*)$ can be defined as:

$$\hat{f}(y, x^\#, x^*) = \frac{1}{nh^{p+2}} \sum_{j=1}^n \prod_{k=1}^p K\left(\frac{x_k^\# - X_{jk}^\#}{h}\right) K\left(\frac{y - Y_j}{h}\right) \left[\int \frac{1}{2\pi} \kappa(h_n \xi) \exp[i\xi(x^* - \tilde{x}^*)] d\xi \right].$$

Step 3: Estimators of $g_1(x^*)$ and $g_2(x^*)$ defined as

$$\begin{aligned}
 \hat{g}_{1n}(\tilde{x}^*, h_n) &= \frac{\sum_{j=1}^n K_n((x^* - \tilde{x}^*)/h) Y_j}{\sum_{j=1}^n K_n((x^* - \tilde{x}^*)/h)} = \frac{E[y h^{-1} K(h^{-1}(x^* - \tilde{x}^*))]}{E[h^{-1} K(h^{-1}(x^* - \tilde{x}^*))]} = \frac{\hat{M}_1(\tilde{x}^*, h_n)}{\hat{M}_0(\tilde{x}^*, h_n)}, \\
 \hat{g}_{2n}(\tilde{x}^*, h_n) &= \frac{\sum_{j=1}^n K_n((x^* - \tilde{x}^*)/h) X_j^\#}{\sum_{j=1}^n K_n((x^* - \tilde{x}^*)/h)} = \frac{E[X_j^\# h^{-1} K(h^{-1}(x^* - \tilde{x}^*))]}{E[h^{-1} K(h^{-1}(x^* - \tilde{x}^*))]} = \frac{\hat{M}_2(\tilde{x}^*, h_n)}{\hat{M}_0(\tilde{x}^*, h_n)},
 \end{aligned}$$

where $\hat{M}_1(\tilde{x}^*, h_n) = \frac{1}{2\pi} \int \kappa(h\xi) \phi_1(\xi) \exp(-i\xi \tilde{x}^*) d\xi$, $\phi_1(\xi) = \phi_0(\xi) \frac{m_{y^*}(\xi)}{m_1(\xi)}$ and

$m_a(\xi) = E[a \exp(i\xi z)]$ for $a = 1, y^*$. Moreover, for $\phi_2(\xi) = \phi_0(\xi) \frac{m_{x_j^\#}(\xi)}{m_1(\xi)} = E[X_j^\# \exp(i\xi x^*)]$

$$\begin{aligned}
 M_2(\tilde{x}^*, h) &= \frac{1}{2\pi} \int \kappa(h\xi) \phi_2(\xi) \exp(-i\xi \tilde{x}^*) d\xi \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int \kappa(h\xi) \phi_0(\xi) \frac{m_{x_j^\#}(\xi)}{m_1(\xi)} \exp(-i\xi \tilde{x}^*) d\xi \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int \kappa(h\xi) E[\exp(i\xi x^*)] \frac{E[X_j^\# \exp(i\xi z)]}{E[\exp(i\xi z)]} \exp(-i\xi \tilde{x}^*) d\xi \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int \kappa(h\xi) E[\exp(i\xi x^*)] \frac{E[X_j^\#] E[\exp(i\xi z)]}{E[\exp(i\xi z)]} \exp(-i\xi \tilde{x}^*) d\xi
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2\pi} \int \kappa(h\xi) E[X_j^\# \exp(i\xi x^*)] \exp(-i\xi \tilde{x}^*) d\xi \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int \kappa(h\xi) \left(\int E[X_j^\# | x^*] f(x^*) \exp(i\xi x^*) dx^* \right) \exp(-i\xi \tilde{x}^*) d\xi \\
 &= \iint \frac{1}{2\pi} \kappa(h\xi) \exp[i\xi(x^* - \tilde{x}^*)] E[X_j^\# | x^*] f(x^*) d\xi dx^* \\
 &\quad \left(\begin{array}{c} \text{from Parseval's equation;} \\ \int \frac{1}{2\pi} \kappa(\xi) \exp[i\xi h^{-1}(x^* - \tilde{x}^*)] d\xi = K(h^{-1}(x^* - \tilde{x}^*)) \end{array} \right) \\
 &= \int h^{-1} K(h^{-1}(x^* - \tilde{x}^*)) \left(E[X_j^\# | x^*] f(x^*) \right) dx^* \\
 &= E \left[h^{-1} K(h^{-1}(x^* - \tilde{x}^*)) E[X_j^\# | x^*] \right] = E[X_j^\# h^{-1} K(h^{-1}(x^* - \tilde{x}^*))].
 \end{aligned}$$

Step 4: Estimations of S_q ($q = 1,2,3$), β and $g(\cdot)$ are obtained as:

$$\left\{ \begin{aligned}
 \hat{S}_{1n} &= \int_{\mathbb{R}^p} \int_{\mathbb{R}^1} \int_{\mathbb{R}^1} (x^\# - \hat{g}_{2n}(\tilde{x}^*, h_n)) (x^\# - \hat{g}_{2n}(\tilde{x}^*, h_n))^T w(x^*) \hat{f}(y, x^\#, x^*) dx^\# dy dx^*, \\
 \hat{S}_{2n} &= \int_{\mathbb{R}^p} \int_{\mathbb{R}^1} \int_{\mathbb{R}^1} (x^\# - \hat{g}_{2n}(\tilde{x}^*, h_n)) (y - \hat{g}_{1n}(\tilde{x}^*, h_n)) w(x^*) \hat{f}(y, x^\#, x^*) dx^\# dy dx^*, \\
 \hat{S}_{3n} &= \int_{\mathbb{R}^1} w(x^*) \hat{f}(x^*) dx^*, \\
 \hat{\beta}_n &= (\hat{S}_{1n} - \hat{S}_{3n} \Sigma_{\Delta^\#})^{-1} \hat{S}_{2n}, \quad \hat{g}(\tilde{x}^*, h_n) = \hat{g}_{1n}(\tilde{x}^*, h_n) - \hat{g}_{2n}(\tilde{x}^*, h_n)^T \hat{\beta}_n.
 \end{aligned} \right.$$

Step 5: Estimations of S_4 and $\sigma_{\Delta y}^2$ are obtained as:

$$\begin{aligned}
 \hat{S}_{4n} &= \int \int \int (y - x^{\#T} \hat{\beta}_n - \hat{g}(\tilde{x}^*, h_n))^2 w(x^*) \hat{f}(y, x^\#, x^*) dx^\# dy dx^*, \\
 \hat{\sigma}_n^2 &= \hat{S}_{4n} / \hat{S}_{3n} - \hat{\beta}_n^T \Sigma_{\Delta x^\#} \hat{\beta}_n.
 \end{aligned}$$

3.2. Asymptotic Normality of Parametric Part

Assumption 7:

- i. $[y_i^*, \chi_i, z_i, x_i^*, \Delta y_i, \Delta \chi_i, \Delta z_i]; i = 1, \dots, n$ is an i.i.d sequence.
- ii. $E[y^{*2-j} | z^j] < \infty, E[\chi^{2-j} | z^j] < \infty; j = 0, 1$.
- iii. The density of x^* is nonzero at $x^* = \tilde{x}^*$.
- iv. The functions $\phi_0(\zeta) = E[e^{i\zeta x^*}], \phi'_0(\zeta) \equiv \frac{d\phi_0(\zeta)}{d\zeta}, \phi_1(\zeta) = E[y^* e^{i\zeta x^*}], m_1(\zeta) = E[e^{i\zeta z}]$ satisfy

$$\left| \frac{\phi'_0(\zeta)}{\phi_0(\zeta)} \right| \leq (1 + |\zeta|)^{\gamma_r} \tag{8}$$

for some $\gamma_r \geq 0$ and

$$\max\{|\phi_0(\zeta)|, |\phi_1(\zeta)|\} \leq (1 + |\zeta|)^{\gamma_\phi} \exp(\alpha_\phi |\zeta|^{\beta_\phi}), \tag{9}$$

$$|m_1(\zeta)| \geq (1 + |\zeta|)^{\gamma_m} \exp(\alpha_m |\zeta|^{\beta_m}), \tag{10}$$

for some $\gamma_\phi, \gamma_m \in \mathbb{R}, \alpha_\phi \leq 0, \alpha_m \leq 0, \beta_\phi \geq 0, \beta_m \geq 0$ such that $\gamma_\phi \beta_\phi \geq 0$ and $\gamma_m \beta_m \geq 0$.

Assumption 8:

- i. $E(\|X\|^2 | X^* = x^*)$ is a bounded function of x^* , where $\|X\|$ is L^2 norm of X .
- ii. S is a positive definitely $p \times p$ matrix.

Theorem 1: Let assumptions 1-8 are provided for any given \tilde{x}^* . Furthermore let us take $E\left(1 + \|\Delta x^\#\|^4 + |\Delta y|^2 \|X\|^2\right) < \infty, \gamma_\kappa > 1 + 2\gamma$ and $nh^{2(1+2\gamma)} \rightarrow \infty, nh^{2\gamma_\kappa} \rightarrow 0$, where $\gamma_\kappa (\gamma_\kappa \geq 3)$ is an integer given in assumption 6 and γ is a smoothness parameter. Then $\sqrt{n}(\hat{\beta}_n - \beta) \rightarrow N(0, \Omega_1), \sqrt{n}(\hat{\sigma}_n^2 - \sigma_{\Delta y}^2) \rightarrow N(0, \Omega_2)$, where

$$\Omega_1 = S^{-1} Cov[\xi_1(\beta)] S^{-1}, \quad \Omega_2 = Var[\xi_2(\beta, \sigma_{\Delta y}^2)]$$

for $\xi_1(\beta) = \partial_{\gamma_\kappa} \left\{ \left[(x^\# - g_1(x^*)) (y - g_2(x^*) - (x^\# - g_1(x^*)^T) \beta) + \Sigma_{\Delta x^\#} \beta \right] w(x^*) \right\}$ and $\xi_2(\beta, \sigma_{\Delta y}^2) = \left\{ \partial_{\gamma_\kappa} \left[(\Delta y - \Delta x^\# \beta)^2 w(x^*) \right] - (\sigma_{\Delta y}^2 + \beta^T \Sigma_{\Delta x^\#} \beta) \right\} \frac{\partial_{\gamma_\kappa} w(x^*)}{S_3}$.

Proof: From [3] and [4] we can demonstrate that

$$\begin{aligned} \sqrt{n}(\hat{\beta}_n - \beta) &= \sqrt{n} \left[(\hat{S}_{1n} - \hat{S}_{3n} \Sigma_{\Delta x^\#})^{-1} \hat{S}_{2n} - (S_1 - S_3 \Sigma_{\Delta x^\#})^{-1} S_2 \right] \\ &= \sqrt{n} (\hat{S}_{1n} - \hat{S}_{3n} \Sigma_{\Delta x^\#})^{-1} \left[\hat{S}_{2n} - (\hat{S}_{1n} - \hat{S}_{3n} \Sigma_{\Delta x^\#}) (S_1 - S_3 \Sigma_{\Delta x^\#})^{-1} S_2 \right] \\ &= \sqrt{n} S^{-1} \left[\hat{S}_{2n} - S_2 - (\hat{S}_{1n} - \hat{S}_{3n} \Sigma_{\Delta x^\#}) (S_1 - S_3 \Sigma_{\Delta x^\#})^{-1} S_2 + S_2 \right] \\ &= \sqrt{n} S^{-1} \left\{ (\hat{S}_{2n} - S_2) - (S_1 - S_3 \Sigma_{\Delta x^\#})^{-1} [(\hat{S}_{1n} - \hat{S}_{3n} \Sigma_{\Delta x^\#}) S_2 - (S_1 - S_3 \Sigma_{\Delta x^\#}) S_2] \right\} \\ &= \sqrt{n} S^{-1} \left\{ (\hat{S}_{2n} - S_2) - (S_1 - S_3 \Sigma_{\Delta x^\#})^{-1} [(\hat{S}_{1n} - S_1) S_2 - (\hat{S}_{3n} - S_3) \Sigma_{\Delta x^\#} S_2] \right\} \\ &= \sqrt{n} S^{-1} \left\{ (\hat{S}_{2n} - S_2) - (S_1 - S_3 \Sigma_{\Delta x^\#})^{-1} [(\hat{S}_{1n} - S_1) S_2 - (\hat{S}_{3n} - S_3) \Sigma_{\Delta x^\#} S_2] \right\} \\ &= \sqrt{n} S^{-1} \left\{ (\hat{S}_{2n} - S_2) - (\hat{S}_{1n} - S_1) (S_1 - S_3 \Sigma_{\Delta x^\#})^{-1} S_2 + (\hat{S}_{3n} - S_3) \Sigma_{\Delta x^\#} (S_1 - S_3 \Sigma_{\Delta x^\#})^{-1} S_2 \right\} \\ &= \sqrt{n} S^{-1} \left[(\hat{S}_{2n} - S_2) - (\hat{S}_{1n} - S_1) \beta + (\hat{S}_{3n} - S_3) \Sigma_{\Delta x^\#} \beta \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{j=1}^n S^{-1} \left[\xi_{j1}(\beta) - E(\xi_{j1}(\beta)) \right] + o\left(\frac{1}{\sqrt{nh}^{(1+2\gamma)}}\right) + O(\sqrt{nh}^{\gamma_\kappa}) \\ &\rightarrow N(0, S^{-1} Cov[\xi_1(\beta)]). \end{aligned}$$

We can complete the proof for $\hat{\sigma}_n^2$ similarly.

3.3. Simulation

To simulate our results we thought both supersmooth and ordinary smooth functions. Hence we create 4 different examples. In Table 1, normal distribution and error function $erf(x^*) = \frac{2}{\pi} \int_0^{x^*} e^{-t^2} dt$ show supersmooth functions, laplace distribution, uniform distribution and $S(x^*) = \begin{cases} -1, & x^* < -1 \\ x^*, & x^* \in [-1, 1] \\ 1, & x^* > 1 \end{cases}$ function show ordinary smooth functions.

Table 1. Examples

1	2	3	4
$x^* \rightarrow N(0,1)$	$x^* \rightarrow N(0,1)$	$x^* \rightarrow N(0,1)$	$x^* \rightarrow Uniform[-2,2]$
$\Delta\chi, \Delta z \rightarrow N(0,0.25)$	$\Delta\chi, \Delta z \rightarrow N(0,0.25)$	$\Delta\chi, \Delta z \rightarrow L(0,0.25)$	$\Delta\chi, \Delta z \rightarrow L(0,0.25)$
$\Delta y \rightarrow N(0,0.25)$	$\Delta y \rightarrow N(0,0.25)$	$\Delta y \rightarrow N(0,0.25)$	$\Delta y \rightarrow N(0,0.25)$
$g(x^*) = S(x^*)$	$g(x^*) = erf(x^*)$	$g(x^*) = S(x^*)$	$g(x^*) = S(x^*)$
$h_n^{-1} = 1.2(\ln n)^{0.25}$	$h_n^{-1} = 1.2(\ln n)^{0.25}$	$h_n^{-1} = 1.2(\ln n)^{0.25}$	$h_n^{-1} = 1.2(\ln n)^{0.25}$

We choose $n = 100, p = 2, N = 15, \beta = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}, \sigma_{\Delta y}^2 = 0.25, x^* = 1$ and $w(x^*) = I, \{x^* \leq 2\}$. The medial values of fifteen copies of $\hat{\beta}_n$ and $\hat{\sigma}_n^2$ are given in the Table 2. For $\hat{\beta}_n$ values corresponding standart errors are also given. The performance of the $\hat{\beta}_n$ is encouraging. As for the estimate \hat{g}_n of g , the mean square error could be seen in the Table 2. The performance of the \hat{g}_n is also encouraging.

Table 2. Simulation results

1	2	3	4
$\hat{\beta}_n = \begin{pmatrix} 0.9606 \\ 1.6938 \end{pmatrix}$	$\hat{\beta}_n = \begin{pmatrix} 0.8704 \\ 1.7396 \end{pmatrix}$	$\hat{\beta}_n = \begin{pmatrix} 0.9347 \\ 2.0610 \end{pmatrix}$	$\hat{\beta}_n = \begin{pmatrix} 0.8607 \\ 2.0074 \end{pmatrix}$
$S_\beta = \begin{pmatrix} 0.3474 \\ 0.4175 \end{pmatrix}$	$S_\beta = \begin{pmatrix} 0.00004 \\ 0.00006 \end{pmatrix}$	$S_\beta = \begin{pmatrix} 0.00024 \\ 0.00044 \end{pmatrix}$	$S_\beta = \begin{pmatrix} 0.00095 \\ 0.00160 \end{pmatrix}$
$\hat{\sigma}_n^2(x^*) = 0.5083$	$\hat{\sigma}_n^2(x^*) = 0.0333$	$\hat{\sigma}_n^2(x^*) = 0.1505$	$\hat{\sigma}_n^2(x^*) = 1.5850$
$g(x^*) = 1$	$g(x^*) = 0.8427$	$g(x^*) = 1$	$g(x^*) = 1$
$\hat{g}_n(x^*) = 1.1346$	$\hat{g}_n(x^*) = 0.5975$	$\hat{g}_n(x^*) = 1.1372$	$\hat{g}_n(x^*) = 1.5125$
$MSE = 0.7395$	$MSE = 0.4354$	$MSE = 0.2542$	$MSE = 0.3039$

4. Discussion and Conclusion

This study presents a new semiparametric estimator which expands the classic Nadaraya Watson kernel estimator to enclose the cases of all variables have errors and the error ridden regressors. In literature semiparametric regression model with errors in all variables are only studied when the error has a known function. Contrary to the popular estimators, our estimator do not require any knowledge about the distribution of the measurement error. Beside this, because estimating a regression function with super smooth errors is extremely difficult, as the convergence rates are very slow, the authors only have studied the case that the errors are ordinary smooth. We could tackle this problem with the Fourier representation of the Nadaraya-Watson estimator because this method can handle both of super smooth and ordinary smooth distributions. Our results include Schennach (2004) which is a special case where measurement errors are in the nonparametric regression. In literature studying asymptotic normality also has difficulty because of the same smoothing problem. With this study it could be seen that of $\hat{\beta}_n$ and $\hat{g}_n(t)$ are asymptotically normal. The average values of 15 replicates of of $\hat{\beta}_n$ and $\hat{\sigma}_n^2$ are handle with the simulation study. The performances of the estimator $\hat{\beta}_n$ of β and the estimate $\hat{g}_n(t)$ of g are encouraging.

Acknowledgement

We are thank to Prof.Dr. H. İlhan Tutalar for his valuable suggestions.

References

- [1] Ruppert D., Wand M.P., Carroll R.J. 2003. Semiparametric Regression. Cambridge University Press, 386s. Cambridge.
- [2] Carrol R.J., Ruppert D., Stefanski L.A., Crainiceanu C. 2006. Measurement Error in Nonlinear Models: A modern Perspective. Chapman and Hall/CRC, 488s. Florida.
- [3] Schennach S.M. 2004. Nonparametric Regression in the Presence of Measurement Error. Econometric Theory, 20 (6): 1046-1093.
- [4] Zhu L., Cui H. 2003. A Semiparametric Regression Model with Errors in Variables. Scandinavian Journal of Statistics, 30 (2): 429-442.
- [5] Toprak S. 2011. Semiparametric Regression Models with Errors in Variables. DÜ, Institute of Natural and Applied Sciences, Department of Mathematics, PhD Thesis, 85s, Diyarbakır.
- [6] Fan J., Truong Y.K. 1993. Nonparametric Regression with Errors in Variables. Annals of Statistics, 21 (4): 1900-1925.
- [7] Liang H. 2000. Asymptotic Normality of Parametric Part in Partially Linear Model with Measurement Error in the Non-Parametric Part. Journal of Statistical Planning and Inference, 86 (1): 51-62.
- [8] Ratkowsky D.A. 1983. Nonlinear Regression Modeling: A Unified Practical Approach. Marcel Dekker, 276s. New York.

Araştırma Makalesi / Research Article

Bir Kesikli Sistemde *Posidonia oceanica* (L.) Deniz Çayırları Kullanılarak Hg²⁺'nin Sulu Çözeltiden Biyosorpsiyonu: Denge ve Kinetik Modelleme

Dilek YILDIZ^{1*}, Ahmet DEMİRRAK²

¹Muğla Sıtkı Kocman Üniversitesi, Çevre Sorunları Araştırma ve Uygulama Merkezi, Muğla

²Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Muğla
(ORCID: 0000-0003-3341-8107) (ORCID: 000-0002-6815-8037)

Öz

Bu çalışmada, bir Akdeniz lignoselülozik biyokütlesi olan ham deniz çayırı *Posidonia oceanica* lifleri kullanılarak sulu çözeltiden Hg²⁺ uzaklaştırılması için kesikli sistem çalışmaları yapıldı. 25°C'de bir seri deneysel çalışma ile biyosorpsiyon üzerine pH ve temas süresi etkisi araştırıldı. Hg²⁺'nin uzaklaştırılmasının ilk aşamada (40 dk) çok hızlı olduğu ve optimum biyosorpsiyon kapasitesinin çözeltinin pH'sı 6 iken gerçekleştiği görüldü. Biyosorbanın fonksiyonel gruplarını ve yüzey özelliklerini karakterize etmek için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi ve Enerji Dağılımı Spektroskopi teknikleri ile Taramalı Elektron Mikroskopu kullanıldı. Denge verileri Langmuir ve Freundlich modelleri tarafından tanımlandı. Yalancı ikinci dereceden kinetik modelin tüm veriler için uygun olduğu bulundu. Ayrıca bu çalışma; Hg²⁺'nin *Posidonia oceanica* üzerine biyosorpsiyonun, deniz ekosistemindeki civa (II) aktarımını anlamada önemli olduğunu gösterdi.

Anahtar kelimeler: Hg²⁺, biyosorpsiyon, biyosorban, *Posidonia oceanica*, kinetik.

Biosorption of Hg²⁺ From Aqueous Solutions by *Posidonia oceanica* (L.) Seagrass in a Batch System: Equilibrium and Kinetic Modeling

Abstract

In this study, batch experiments were carried out for the removal of Hg²⁺ from aqueous solution while raw seagrass *Posidonia oceanica* fibers, a Mediterranean marine lignocellulosic biomass, was used a biosorbent. Solution pH and contact time were investigated on biosorption in a series of batch experimental studies at 25 °C. It was found that the removal of Hg²⁺ was very fast, during the first (40 minutes) and optimal biosorption capacity was at pH 6 of the solution. Fourier transformer infrared and Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy techniques were used to characterize the functional groups and surface properties of biosorbent. The equilibrium data were described by Langmuir and Freundlich models. It was found that the pseudo-second-order kinetic model was suitable for all the data. Also this study shows that biosorption of Hg²⁺ on *Posidonia oceanica* is significance for understanding mercury (II) transference in the marine ecosystem.

Keywords: Hg²⁺, biosorption, biosorbent, *Posidonia oceanica*, kinetics.

1. Giriş

Toksik metallardan civa özellikle kimyasal ve diğer pek çok sanayi ve teknolojik gelişmeler sırasında çıkan atıkların bir tipidir [1-4]. Civa ve organik civa bileşiklerinin sulu ortamlara kontaminasyonu ve bu bileşiklerin eser miktarlarının bitkiler tarafından alınması ve sulu ortamlar da dahil olmak üzere gıda zincirine girmeleri insan sağlığı için ciddi bir problemdir [2,5,6]. Bu nedenle, bu bileşikler öncelikli kirleticiler olarak kabul edilir. Avrupa Birliği ülkelerinde içme suyu ve atık sudaki Hg için izin verilen azami konsantrasyon, sırasıyla 0.001 ve 0.005 mg/L'dir [1]. Türkiye'de bu değerler sırasıyla >2 µg ve 0.05 mg/L'dir [7]. Bu nedenle, sulu ortamdaki civanın uzaklaştırılması gerekir. Yüksek

*Sorumlu yazar: dyildiz@mu.edu.tr

Geliş tarihi: 23.03.2019, Kabul Tarihi: 26.07.2019

konsantrasyonlardaki civanın sulu ortamdan uzaklaştırılması için geleneksel işlem yöntemleri arasında kimyasal çöktürme, koagülasyon/flokülasyon, aktif karbon ile adsorpsiyon, iyon değiştirici reçineler, ters ozmoz, kompleksleşme ve elektrokimyasal işlemler bulunur [1,8-10]. Ek olarak bu işlem metotları yüksek enerji gereksinimi ve toksik çamur bertarafı, metal geri kazanımı için kimyasal reaktifler ve adsorbent rejenerasyonu nedeniyle pahalı olabilir. Bu nedenle civa uzaklaştırılmasında daha etkili ve düşük maliyetli teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır. Biyosorpsiyon, biyosorbanlar kullanılarak civanın sulu ortamdan uzaklaştırılması için düşük maliyetli ve tehlikeli olmayan bir teknoloji olarak kabul edilir [4,11,12]. Son yıllarda birçok çalışmada kurutulmuş bitki yaprakları, kökleri, buğday kabuğu, çay yaprakları, uçucu kül, kahve çekirdekleri, algler, *ulva lactuca* biyokütlesi ve deniz yosunu (*Cystoseira baccata*) gibi canlı ve canlı olmayan biyosorbanların kullanımı önerilmiştir [5,9,13-16]. Bu biyosorbanlar çevre dostudur ve düşük konsantrasyonlu ağır metallerin uzaklaştırılmasında ucuz bir alternatiftir. Biyosorpsiyon ağır metallerin bağlanmasını gerektirir [17]. Ancak birçok biyosorpsiyon mekanizması hala bilinmemektedir [18]. Akdeniz'in endemik bir deniz otu olan ve yüzeyden 40 m derinliğe kadar geniş çayırlar halinde bulunan *Posidonia oceanica*, Akdeniz havzasını araştırmak için biyo-indikatör ve etkili bir araç olarak kabul edilmiştir [19,20]. Önceki çalışmalar civa gibi bazı eser metallerin yeraltındaki dokular (ölü kabuklar) ile anlaşılabileceğini öne sürmüştür [21,22]. Kirli alanlarda; bu deniz çayırdaki civa konsantrasyonu, deniz suyundaki civa konsantrasyonundan yaklaşık 8000 kadar daha fazladır [23]. Bu çalışmanın temel amacı *Posidonia oceanica* deniz çayırları kullanılarak sulu çözeltilerden civa (II) iyonlarının biyosorpsiyon kabiliyetini incelemek ve *Posidonia oceanica* deniz çayırlarının civa (II) biyosorpsiyonunun çevre ve deniz ekolojik sistemine önemini araştırmaktır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kimyasallar

Tüm kimyasal maddeler Merck'den sağlandı.

2.2. Cihazlar ve Metot

Bu çalışmada pH ölçümleri pH metre (WTW) kullanılarak yapıldı. Civa çözeltileri 1000 mg/L'lik civa (II) standart (Merck) çözeltisinden hazırlandı. Çalışmada civa (II) çözeltilerinin başlangıç pH'sını ayarlamak için 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanıldı. Denge öncesi ve sonrasında civa (II) tayini bir Hg oyuk katot lambası (HCL) ve NaBH₄ kullanan bir soğuk buhar sistemi olan Agilent marka atomik adsorpsiyon spektrometresi ile yapıldı (Agilent VGA-77). Absorbans dalga boyu 253,7 nm'ye ve spektral bant genişliği 0,5 nm'ye ayarlandı. Spektrometreye bağlı bir kuvars tüp (2 cm iç çapında, 10 cm uzunluğunda) kullanıldı. Yöntemin doğruluğu standart referans malzemenin (SRM 1641e) analizi ile kontrol edildi. Ölçülen Hg²⁺ konsantrasyonunun standart referans materyal ile iyi uyum içinde olduğu görüldü (Tablo 1).

Tablo 1. Standart referans madde analiz (SRM 1641e)

Ölçülen değer (µg/g)	Setifika değeri (SRM 1641e) (µg/g)	RSD(%)
0,1041±0,0021	0,1016±0,0017	6,4

2.3. Biyosorban

Deniz çayırları, *Posidonia oceanica* Akdeniz'de bulunan endemik bir deniz magnoliofitidir. Bu çalışmada kullanılan biyosorban, *Posidonia oceanica* yapraklarının lifli bazal kısmı yani yaprak kılıflarıdır. *Posidonia oceanica* Türkiye'nin güneybatı kıyılarındaki Gökova Körfezi'nden toplandı. Lifler kum ve yapraklardan arındırılmak için yıkandı, yıkanmış lifler daha sonra 48 saat boyunca 60 °C'de kurutuldu. Kullanmadan önce 48-mesh boyutunda bir elekten geçirildi. Bu çalışmada kurutulmuş *Posidonia oceanica* biyosorban olarak adlandırılmıştır.

2.4. Kesikli Sistem Biyosorpsiyon Deneyleri

Biyosorpsiyon deneyleri için kesikli sistem tekniği kullanıldı. Bilinen konsantrasyonda Hg^{2+} çözeltisinden 100 ml içeren kapalı polietilen şişeler bir çalkalayıcıya yerleştirildi. Kuru biyokütle (0,1g) yaklaşık 120 dakika boyunca oda sıcaklığında ($20 \pm 0,5$ °C) bir çalkalayıcıda 50 ml ve 50 mg/L konsantrasyonda Hg^{2+} çözeltisi ile çalkalandı. *Posidonia oceanica*'nın parçacıklarının süzülerek ayrılması için, 0,45 µm membran filtre kullanıldı. Biyosorbe edilen Hg^{2+} miktarları, çözeltilerdeki Hg^{2+} nin ilk ve son konsantrasyonları arasındaki fark hesaplanarak ölçüldü. Çözeltilerin Hg^{2+} konsantrasyonları, soğuk buhar sistemli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile belirlendi. Denge süresinde biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesi (qe), aşağıdaki denkleme göre belirlenir:

$$q_e = V (C_o - C_e) / M \quad (1)$$

burada V, numune hacmi (L); C_o , Hg^{2+} nin (mg/L) başlangıç konsantrasyonudur; C_e , Hg^{2+} nin (mg/L) 'nin denge veya nihai konsantrasyonudur; M, biyokütle (bu çalışma için 0,1 g) ve q_e , biyokütlenin denge zamanında biyosorpsiyon kapasitesidir.

2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu

Numunelerin (biyosorpsiyon malzemelerinin) yapıları Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Araştırma Merkezi Laboratuvarı'ndaki Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılım Spektroskopisi ile tanımlandı (SEM-EDS) (JEOL SEM 7700F).

2.6. FTIR Analizi

Numunelerin FTIR spektrumları alındı (Perkin Elmer). Her spektrum potasyum bromür (KBr) diski kullanılarak 400-4000 cm^{-1} frekans aralığında kaydedildi.

3. Bulgular ve Tartışma

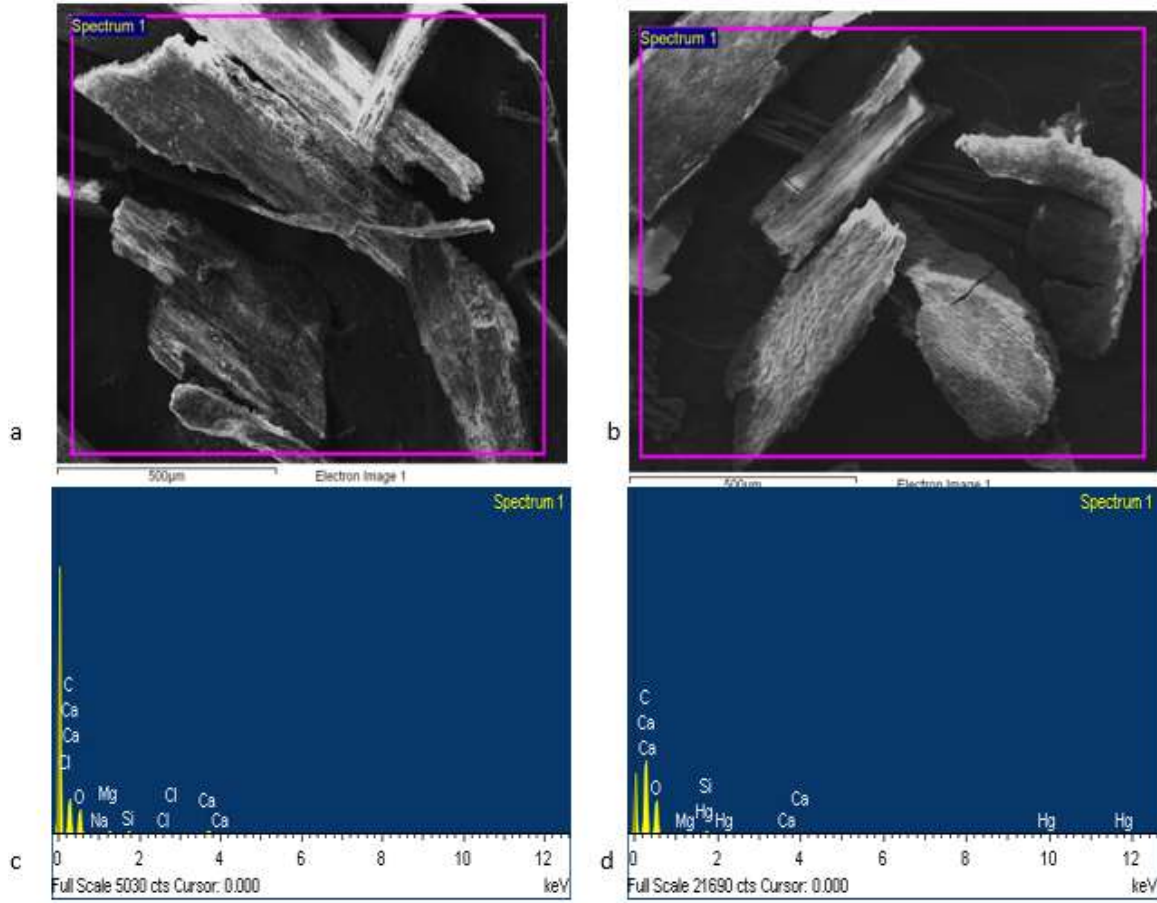
3.1. Yüzey Karakterizasyonu

3.1.1. SEM analizi

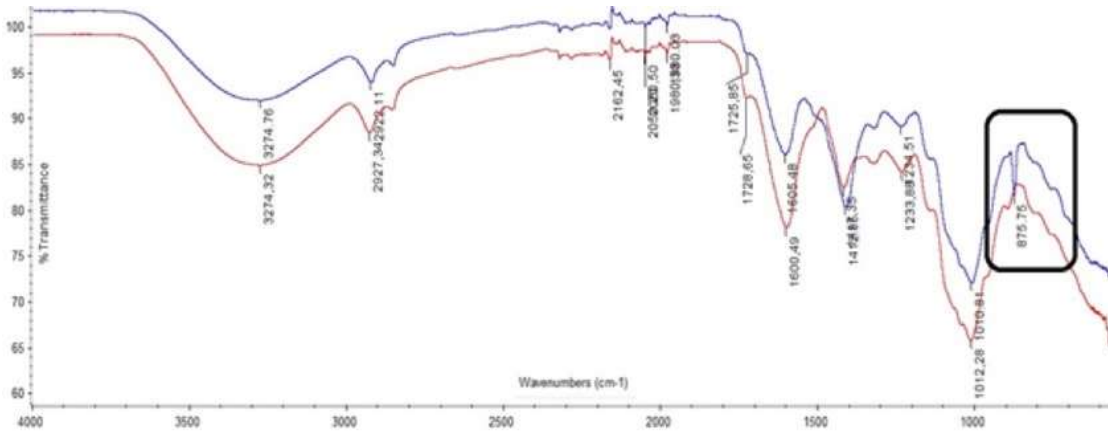
Kurutulmuş *Posidonia oceanica*'nın yüzey morfolojisi için SEM ve elementel yüzey kompozisyonunu gözlemek için EDS kullanıldı (Şekil 1). Şekil 1 kurutulmuş ham *Posidonia oceanica* ve Hg^{2+} biyosorbe edilmiş kurutulmuş *Posidonia oceanica* arasındaki farkı gösteren SEM görüntülerini gösterir. Hg^{2+} ile biyosorbe edilmiş kurutulmuş *Posidonia oceanica* SEM-EDS görüntülerinde bir Hg^{2+} piki görülmektedir (Şekil 1).

Şekil 2 ham kurutulmuş *Posidonia oceanica* için Hg^{2+} ile biyosorpsiyondan önceki ve sonrasındaki FTIR piklerini göstermektedir. Ham kurutulmuş *Posidonia oceanica*'da 875 cm^{-1} de bir pik gözlemlendi [24]. Bu pik Hg^{2+} ile biyosorpsiyondan sonra kayboldu. Bu pik; tiyol (R-SH), disülfür (R-SS-R) ve disülfan (R-SSH) gibi tiyol ve sülfid fonksiyonel gruplarını gösterir. SH fonksiyonel grubu biyosorbandaki (kurutulmuş *Posidonia oceanica*) civa (II) ile bağlanabilir [25]. Böylece 875 cm^{-1} 'deki pik kaybolur. SH fonksiyonel grubunun civa (II) iyonu türleriyle reaksiyon mekanizmaları denklem (2) ve (3) ile açıklanabilir [26].





Şekil 1. Kurutulmuş *Posidonia oceanica* numunelerinin SEM-EDS görüntüleri (a, c) Hg^{2+} biyosorpsiyonu öncesi. (b, d) Hg^{2+} biyosorpsiyonu sonrası

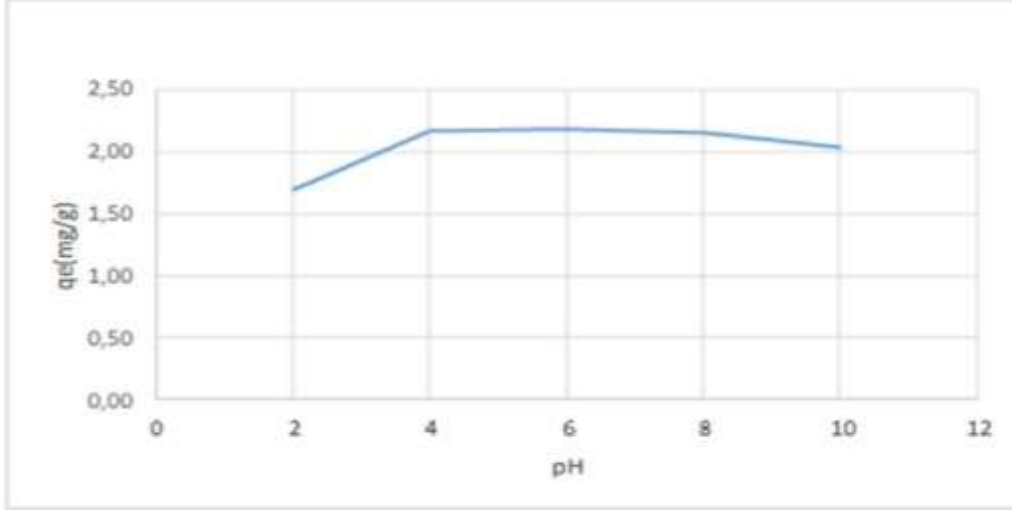


Şekil 2. Biyosorbanın FTIR spektrumu (mavi spektrum Hg^{2+} biyosorpsiyonu öncesi ve kırmızı spektrum Hg^{2+} biyosorpsiyonu sonrası)

3.2. pH Etkisi

Biyosorpsiyon üzerine başlangıç çözeltisinin farklı pH etkisi, pH 2 ile 10 aralığında incelendi. pH'nın *Posidonia oceanica* deniz çayırdaki Hg^{2+} 'nin biyosorpsiyonu üzerine etkisinin belirlenmesi, diğer parametreler sabit iken, farklı pH değerlerinde deneylerle yapıldı. Şekil 3'te gösterildiği gibi biyosorpsiyon kapasitesi pH, 2 ile 4 arasında arttı. pH, 4 ve 8 arasında fazla değişmedi ve ardından pH

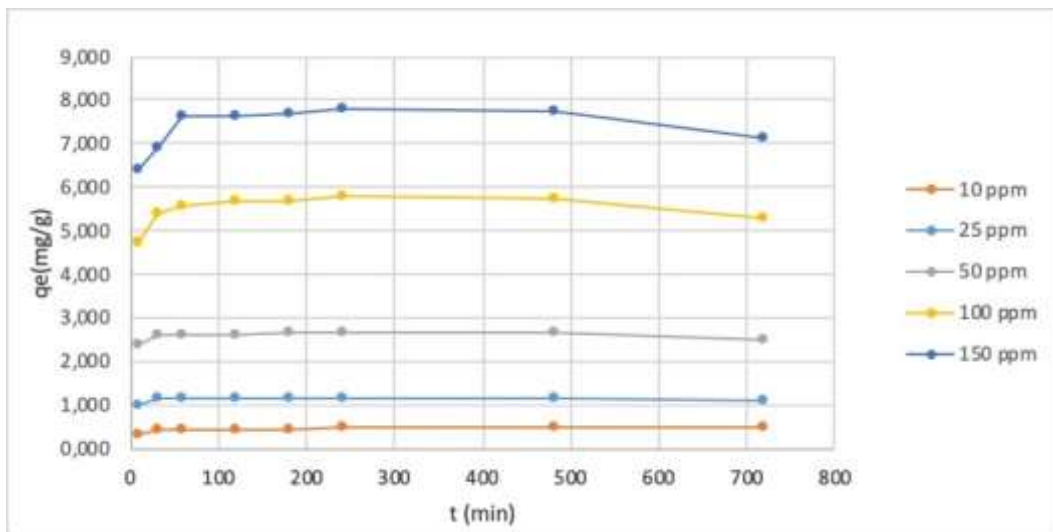
8'den sonra hafifçe düştü. Biyosorban (*Posidonia oceanica* deniz çayırları) yüzeyinde farklı fonksiyonel gruplar Hg^{2+} nin emiliminde önemli bir rol oynayabilir. Bazı araştırmacılar, karboksilat SH fonksiyonel gruplarının, benzer çalışmalarda Hg^{2+} nin bağlanmasında ana rolü oynadığını bildirmiştir. Protonlanmış aktif bölgeler ve düşük pH değerlerinde aktif alanlar için H^+ ve Hg^{2+} arasında yarışmalı reaksiyon gerçekleştiği ile açıklanmıştır. Civa, pH 6'nın altındaki değerlerde klorürle ($HgCl_2$, $HgCl_3^-$, $HgCl_4^{2-}$, $Hg(OH)Cl$) daha yüksek pH değerlerinde $Hg(OH)_3^-$, $Hg(OH)_2$ ve $Hg(OH)^+$ bileşik formları baskındır ve bunlar biyosorban tarafından daha az çekiciliğe eğilimlidir [5,15,27,28]. Bu çalışmada biyosorpsiyon deneyleri için optimum pH, 6 olarak belirlendi.



Şekil 3. Hg^{2+} uzaklaştırılması üzerine pH etkisi (biyosorban: 0,1 g, sıcaklık $20\pm 0,5$ °C, karıştırma hızı: 125 rpm)

3.3. Temas Süresi Etkisi

Kurutulmuş *Posidonia oceanica* lifleri (0,5g) üzerine Hg^{2+} adsorpsiyonunun, farklı başlangıç Hg^{2+} konsantrasyonlarında (10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L) ve temas süresi arasındaki ilişki Şekil 4'te sunuldu. Şekil 4, Hg^{2+} nin bisorpsiyon veriminin ilk 40 dk boyunca hızlı olduğunu ve sistemin 60 dk içinde nihai denge platosuna ulaştığını gösterdi. Biyosorpsiyon sistemi, biyosorpsiyon hızının desorpsiyon hızına eşit olduğu 480 dk sonra dengeye ulaştı. Bu durum, Hg^{2+} nin biyosorpsiyonu için biyokütle üzerinde yüzey bağlama bölgelerinin ve fiziko-kimyasal biyosorpsiyon, kompleksleşme, iyon değişimi ve mikro-çökeltme gibi bir dizi biyosorpsiyon mekanizmasının bulunduğu göstermektedir [1].



Şekil 4. Kurutulmuş *Posidonia oceanica* üzerine Hg^{2+} nin adsorpsiyon denge süresinin etkisi (biyosorban: 0,1 g, $Hg(II)$:10, 25, 50, 100, 150 mg/L, pH:6, sıcaklık: $20\pm 0,5$ °C)

3.4. Kinetik Çalışmalar

Kinetik çalışmalar, pH 6'da farklı konsantrasyonlarda (10, 25, 50, 100 ve 150 mg/L) Hg²⁺ çözeltilerinde 0,1 g kurutulmuş *Posidonia oceanica* kullanılarak gerçekleştirildi. Hg²⁺ çözeltisinin konsantrasyonu 10-150 mg/L aralığında değiştirilmiştir. Bu konsantrasyon aralığının seçilmesinin nedeni biyosorpsiyon deneylerinden sonra atomik absorpsiyon sisteminde Hg²⁺ konsantrasyonunun belirlenmesinde bir zorlukla karşılaşmamaktır. Bu çalışmada, Hg²⁺ nin biyosorpsiyon kinetiğini kurutulmuş *Posidonia oceanica* üzerine değerlendirmek için, yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik model deney parametrelerine uygulandı. Yalancı birinci dereceden kinetik model, Lagergren tarafından sunulmuştur [6].

$$\log (q_e - q_t) = \log q_{ehsp} - (K_1/2,303)t \quad (4)$$

q_e ve q_t, dengede ve t zamanında biyokütle birimi (mg/g) başına biyosorbe edilen Hg²⁺ miktarı t, temas süresi (dk) ve K₁, bu denklemin hız sabitidir (1/dk.). K₁ ve q_{ehsp} değerleri, log (q_e – q_t) karşı t'ye göre çizilen doğrusal grafikten hesaplandı. Yalancı ikinci dereceden eşitlik aşağıda verildi [6].

$$t/q_t = 1/K_2 q_{ehsp_2} + t/ q_{ehsp} \quad (5)$$

buradaki K₂, yalancı ikinci dereceden kinetik modeldeki hız sabitidir (g/mg.dk). q_{ehsp₂}, K₂ ve h değerleri, t/q_t'nin t'ye göre doğrusal bir grafiği ile elde edildi.

Yalancı ikinci dereceden kinetik model için doğrusal regresyon korelasyon katsayısı (R²) değerleri 0,9970 ile 0,9993 arasında, Lagergren birinci dereceden kinetik model için R² değerleri ise 0,5954 ile 0,8589 arasında bulundu (Tablo 2). Mevcut biyosorpsiyon sistemi Lagergren birinci dereceden kinetik modelinde olmayabilir. Lagergren birinci dereceden kinetiği, tüm kinetik veri aralığının tamamını yeterince tanımlamıyor. Ayrıca, yalancı ikinci dereceden kinetik model için q_{ecal} değerleri, Lagergren-birinci dereceden kinetik model için hesaplanan q_{ecal} değerlerine göre deneysel q_e değerlerine daha yakındı (Tablo 2). Yalancı ikinci dereceden kinetik model; Vander Waals, hidrojen bağı, iyon değişimi vb. biyosorpsiyonu kontrol eden kemisorpsiyonu göstermektedir [29]. Önceki çalışmalara göre, eğer deneysel q_e aynı zamanda teorik q_e'ye eşit değilse, eğri yüksek bir korelasyon katsayısına sahip olsa bile, düşünülen kinetik denklem deneysel verilere karşılık gelmeyecektir [6,30]. Bu nedenle, bu değerler kurutulmuş *Posidonia oceanica* üzerindeki Hg²⁺ nin biyosorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetiği ve kemisorpsiyona uygun olduğunu gösterdi.

Tablo 2. Lagergren-birinci dereceden kinetik model ve yalancı ikinci dereceden kinetik model parametreleri (pH: 6; biyosorban: 0,1 g, sıcaklık 20±0.5 °C, karıştırma hızı: 125 rpm)

mg/L	Lagergren-birinci dereceden kinetik model				Yalancı ikinci dereceden kinetik model			
Hg ²⁺	q _e mg/g	K ₁ dk ⁻¹	q _{ehsp} mg/g	R ²	q _e mg/g	q _{ehsp1} mg/g	K ₂ gm ⁻¹ dk ⁻¹	R ²
10	0,4982	0,0055	0,1057	0,5954	0,4982	0,4819	0,5313	0,9984
25	1,1720	0,0115	0,0855	0,6699	1,1720	1,1342	0,3707	0,9993
50	2,6750	0,0090	0,1673	0,6314	2,6750	2,5432	0,0908	0,9987
100	5,7723	0,0152	0,7079	0,8589	5,7723	5,3763	0,0283	0,9970
150	7,7791	0,0166	1,0676	0,8130	7,7791	7,2674	0,0229	0,9973

3.5. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

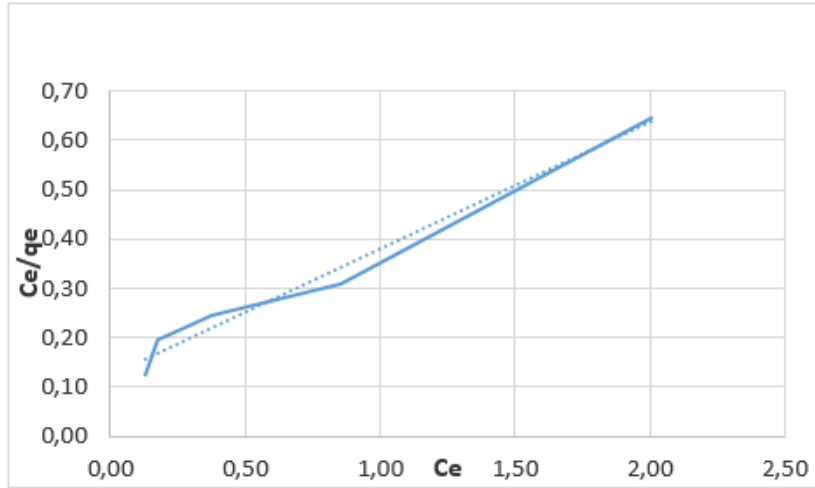
Adsorpsiyon izoterm modellerinden özellikle Langmuir ve Freundlich modelleri; adsorpsiyon kapasitesini tahmin etmek, adsorbentin yüzey özelliklerini ve afinitesini tanımlamak, adsorpsiyon kapasitesinin miktarını tahmin etmek gibi adsorpsiyon işlemini tanımlamak için önemlidir [6,11]. Langmuir modeli, değişmeyen adsorpsiyon enerjisine sahip ve adsorbe edilmiş moleküller arasında etkileşim olmadan homojen bir yüzeyde tek katmanlı adsorpsiyon için uygundur. Genel Langmuir denklemi aşağıda verilmiştir:

$$C_e/q_e = 1/Q_m.b + 1/Q_m.C_e \quad (6)$$

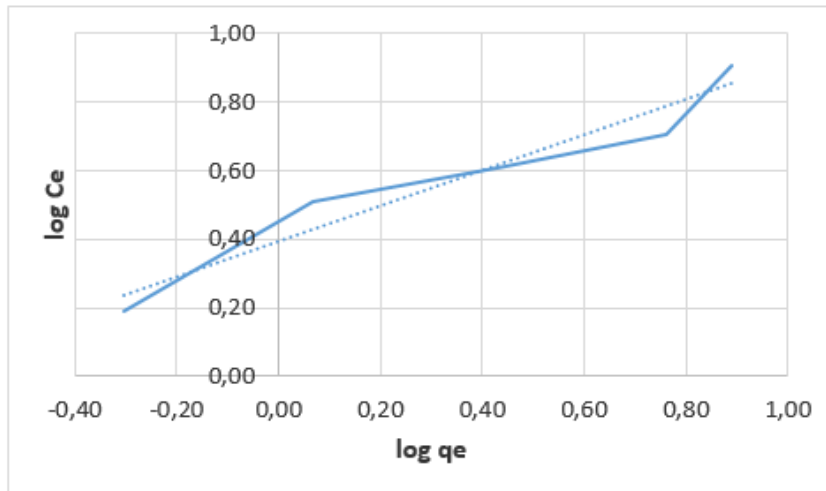
Ce, adsorblanan maddenin (mg/L) denge konsantrasyonudur; qe, adsorbantın (mg/g) birim kütlesi başına adsorbe edilen madde miktarıdır, b, Langmuir adsorpsiyon sabitidir (L/mg) ve Qm, maksimum adsorpsiyon miktarı (mg/g). Qm ve b, Ce/qe ve Ce'nin lineer grafiğinden belirlenebilir [4,11]. Freundlich izotermi, heterojen bir yüzeydeki tek tabaka adsorpsiyonu tanımlayan deneysel bir modeldir. Logaritmik formu aşağıda verilmiştir:

$$\log q_e = 1/n \log C_e + \log K_f \quad (7)$$

Ce, adsorblanan maddenin (mg/L) denge konsantrasyonudur, qe, adsorbantın (mg/g) birim kütlesi başına adsorbe edilen madde miktarıdır, Kf ve n, Freundlich sabitleridir; sırasıyla adsorbantın adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon yoğunluğudur [4,11]. Hg²⁺ nın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi, Şekil 5 ve 6'da verilmektedir ve Tablo 3, bu çalışmada Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon sabitlerini göstermektedir. Bu sonuçlara göre, her iki model de Hg²⁺ nın kurutulmuş *Posidonia oceanica* ile biyosorpsiyon dengesini belirlemeye uygundur. Her iki modelin regresyon katsayıları (R²) yüksek bulundu (> 0,90) [20]. Freundlich modelinde n'nin değeri, iyi bir adsorbent için 1 ile 10 arasında olmalıdır. n değerlerinin yüksek olması biyosorban ve ağır metal arasında güçlü bir bağ olduğunu gösterir [6,31]. Bu çalışmada n değeri 1,9286 olarak bulunmuştur. Bu değer, farklı biyosorbanlar için Hg²⁺ biyosorpsiyonu, 0,55 [2] 1,04 [32], 1,10 [3] ve 1,51 [33] olarak literatürden daha yüksek olduğu görüldü. Bu çalışmanın maksimum biyosorpsiyon kapasitesi Hg²⁺ giderimi için bildirilen diğer biyosorban maddelerle karşılaştırılmıştır (Tablo 4).



Şekil 5. Kurutulmuş *Posidonia oceanica* üzerine Hg²⁺ biyosorpsiyonunun Langmuir izoterm eğrisi



Şekil 6. Kurutulmuş *Posidonia oceanica* üzerine Hg²⁺ biyosorpsiyonunun Freundlich izoterm eğrisi

Tablo 3. Kurutulmuş *Posidonia oceanica* üzerine Hg²⁺ biyosorpsiyonun izoterm sabitleri

	Langmuir modeli			Freundlich modeli		
	Q _m	B	R ₂	K _f	N	R ₂
Hg ²⁺	8,1037	0,4826	0,9772	2,4706	1,9286	0,9360

Tablo 4. Kurutulmuş *Posidonia oceanica* ve literatürde bildirilen diğer çeşitli biyosorbanlar tarafından gerçekleştirilen maksimum Hg²⁺ biyosorpsiyon kapasitesinin karşılaştırılması

Adsorban	Q _m (mol/g)	Reference
<i>Bacillus sp.</i>	3,94.10 ⁻⁵	Green-Ruiz (2006)
<i>Vibrio parahaemolyticus</i> PG02	9,63.10 ⁻⁴	Jafari and Cheraghi (2014)
<i>Bacillus subtilis</i>	3,56.10 ⁻⁴	Wang et al. (2010)
Sugarcane Bagasse (for Hg(I))	1,78.10 ⁻⁴	Khoramzadeh et al. (2013)
Walnut shell activated carbons	7,55.10 ⁻⁴	Zabihi et al. (2010)
Garlic (<i>Allium sativum L.</i>)	3,24.10 ⁻⁶	Eom et al. (2011)
Chemically activated <i>Butea monosperma</i>	4,76.10 ⁻⁴	Devani et al.(2015)
<i>S. glaucescens</i>	7,33.10 ⁻⁴	Esmaili et al. (2015)
<i>Gracilaria corticata</i>	-	Esmaili et al. (2015)
Kurutulmuş <i>Posidonia oceanica</i>	4,04.10 ⁻⁵	Bu çalışma

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışma Hg²⁺ yi sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için güçlü bir biyosorban olarak *Posidonia oceanica* lifleri kullanmak suretiyle yapıldı. Civa (II), *Posidonia oceanica* 'daki fonksiyonel grupları bağladı. Civa (II) *Posidonia oceanica* 'da kolayca toplandı ve böylece *Posidonia oceanica* Akdeniz deniz ekosisteminin civa (II) kontaminasyonunu değerlendirmek için yararlı bir araç olabilir. Hg²⁺ ile *Posidonia oceanica* arasındaki biyosorpsiyon işleminin reaksiyon mekanizması açıklanabilir. *Posidonia oceanica* 'nın SH fonksiyonel gruplarının Hg²⁺ ile bağlandığı düşünüldü. *Posidonia oceanica* üzerinde Hg²⁺ 'nın biyosorpsiyonu, bir kemisorpsiyon prosesi öngören yalancı ikinci dereceden bir model ile belirlendi. *Posidonia oceanica* 'nın Hg²⁺ 'nın maksimum biyosorpsiyonu pH: 6'da gözlemlendi. İlk 40 dakika boyunca biyosorpsiyon oranı çok hızlı gerçekleşti. Denge verileri, Freundlich izoterm modeli ile karşılaştırıldığında tek tabakalı Langmuir izoterm modeli ile daha iyi tanımlandı. Freundlich izoterm modelinin, ölçülen biyosorpsiyon verilerini iyi temsil ettiği bulundu.

Kaynaklar

- [1] Rae I.B., Gibb S.W., Lu S. 2009. Biosorption of Hg from aqueous solutions by crab carapace. *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2-3): 1601-1604.
- [2] Khoramzadeh E., Nasernejad B., Halladj R. 2013. Mercury biosorption from aqueous solutions by Sugarcane Bagasse. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44: 266-269.
- [3] Esmaili A., Saremnia B., Kalantari M. 2015. Removal of mercury(II) from aqueous solutions by biosorption on the biomass of *Sargassum glaucescens* and *Gracilaria corticata*. *Arabian Journal of Chemistry*, 8 (4): 506–511.
- [4] Devani M.A., Munshi B., Oubagaranadin J.U.K. 2015. Characterization and use of chemically activated *Butea monosperma* leaf dust for mercury(II) removal from solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (3): 2212-2218.
- [5] Al Rmalli S. W., Dahmani A. A., Abuein M.M., Gleza A.A. 2008. Biosorption of mercury from aqueous solutions by powdered leaves of castor tree (*Ricinus communis L.*). *Journal of Hazardous Materials*, 152 (3): 955-959.
- [6] Jafari S.A., Cheraghi S. 2014. Mercury removal from aqueous solution by dried biomass of indigenous *Vibrio parahaemolyticus* PG02: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 92: 12-19.
- [7] Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 31.12.2004 Sayılı Resmi gazete.

- [8] Babel S., Kurniawan T.A. 2003. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 97 (1–3): 219-243.
- [9] Ahluwalia S.S., Goyal D. 2007. Microbial and plant derived biomass for the removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 98 (12): 2243–2257.
- [10] Khairi N.A.S., Yusof N.A., Abdullah A.H. Mohammad F. 2015. Removal of Toxic Mercury from Petroleum Oil by Newly Synthesized Molecularly-Imprinted Polymer. *International Journal of Molecular Sciences*, 16 (5): 10562-10577.
- [11] Wang X.S., Li F., He Y.W., Miao H.H. 2010. Hg(II) removal from aqueous solutions by *Bacillus subtilis* biomass. *Clean Soil Air Water*, 38 (1): 44-48.
- [12] Eom Y., Won J.H., Ryu J.Y., Lee T.G. 2011. Biosorption of mercury (II) ions from aqueous solution by garlic (*Allium sativum* L.) powder. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28 (6): 1439-1443.
- [13] Zeroual Y., Moutaouakkil A., Dzairi F.Z., Talbi M., Chung P.U., Lee K., Blaghen M. 2003. Biosorption of mercury from aqueous solution by *Ulva lactuca* biomass. *Bioresource Technology*, 90 (3): 349–351.
- [14] Basci N., Kocadagistan E., Kocadagistan B. 2004. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat Shell. *Desalination*, 164 (2): 135-140.
- [15] Herrero R., Lodeiro P., Rey-Castro C., Vilarino T., Sastre de Vicente M.E. 2005. Removal of inorganic mercury from aqueous solutions by biomass of the marine macroalga *Cystoseira baccata*. *Water Resource*, 39 (14): 3199–3210.
- [16] Al Rmali S.W., Harrington C.F., Ayub M., Haris P.I. 2005. A biomaterial based approach for arsenic removal from water. *Journal of Environmental Monitoring*, 7: 279-282.
- [17] Rezaee A., Ramavandi B., Ganati F., Ansari M., Solimanian A. 2006. Biosorption of mercury by biomass of filamentous algae *Spirogyra* species. *Journal of Biological Sciences*, 6 (4): 695- 700.
- [18] Mo B.B., Lian B. 2011. Hg(II) adsorption by *Bacillus mucilaginosus*: mechanism and equilibrium parameters. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 27 (5): 1063-1070.
- [19] Pergent G., Pergent-Martini C. 1999. Mercury levels and fluxes in *Posidonia oceanica* meadows. *Environmental Pollution*, 106: 33-37.
- [20] Demirak A., Dalman Ö., Tilkan E., Yıldız D., Yavuz E., Gökçe C. 2011. Biosorption of 2,4 dichlorophenol (2,4 DCP) onto *Posidonia oceanica* (L.) seagrass in a batchsystem: Equilibrium and kinetic modeling. *Microchemical Journal*, 99: 97-102.
- [21] Lafabrie C., Pergent G., Pergent-Martini C., Capiomont A. 2007. *Posidonia oceanica*: A tracer of past mercury contamination. *Environmental Pollution*, 148 (2): 688-692.
- [22] Lafabrie C., Pergent G., Pergent-Martini C. 2009. Utilization of the seagrass *Posidonia oceanica* to evaluate the spatial dispersion of metal contamination. *Science of The Total Environment*, 407 (7): 2440-2446.
- [23] Ferrat L., Gnassia-Barelli M., Pergent-Martini C., Romeo M. 2003. Mercury and non-protein thiol compounds in the seagrass *Posidonia oceanica*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 134 (1): 147-155.
- [24] Pretsch E., Buhlmann P., Badertscher M. 2009. *Structure Determination of Organic Compounds*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 433s.
- [25] Rubino F.M. 2015. Toxicity of Glutathione-Binding Metals: A Review of Targets and Mechanisms. *Toxics*, 3 (1): 20-62.
- [26] Dujardin M.C., Caze C., Vroman I. 2000. Ion-exchange resins bearing thiol groups to remove mercury. Part I: synthesis and use of polymers prepared from thioester supported resin. *Reactive and Functional Polymers*, 43 (1-2): 123–132.
- [27] Zhang C., Sui J., Li J., Tang Y., Cai W. 2012. Efficient removal of heavy metal ions by thiol functionalized superparamagnetic carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 210: 45-52.
- [28] Pillay K., Cukrowska E.M., Coville N.J. 2013. Improved uptake of mercury by Sulphur containing carbon nanotubes. *Microchemical Journal*; 108: 124-130.
- [29] Chen Z., Deng H., Chen Y., Yang Y. Xu H. 2014. Biosorption of malachite green from aqueous solutions by *Pleurotus ostreatus* using Taguchi method. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 12: 1-10.
- [30] Sinha A., Khare S.K. 2012. Mercury bioremediation by mercury accumulating *Enterobacter* sp. cells and its alginate immobilized application. *Biodegradation*, 23 (1): 25-34.

- [31] Li H., Lin Y., Guan W., Chang J., Xu L., Guo J., Wei G. 2010. Biosorption of Zn (II) by live and dead cells of *Streptomyces ciscaucasicus* strain CCNWHX 72-14. *Journal of Hazardous Materials*, 179 (1-3), 151-159.
- [32] Zhang F.S., Nriagu J.O., Itoh H. 2005. Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Research*, 39 (2-3): 389-395.
- [33] Green-Ruiz C. 2006. Mercury (II) removal from aqueous solutions by nonviable *Bacillus* sp. from a tropical estuary. *Bioresource Technology*, 97 (15): 1907-1911.

Araştırma Makalesi / Research Article

Investigation of Thermodynamic Properties of Ni₃₀Ti₅₀Cu₂₀ Shape Memory Alloy

Ercan ERCAN^{1*}, Fethi DAĞDELEN², Mediha KÖK², Esra BALCI²

¹Bitlis Eren University, Faculty of Science, Department of Physics, Bitlis

²Firat University, Faculty of Science, Department of Physics, Elazığ

(ORCID: 0000-0002-1583-6068) (ORCID: 0000-0001-9849-590X)

(ORCID: 0000-0001-7404-4311) (ORCID: 0000-0003-0127-7602)

Abstract

In this study, after producing Ni₃₀Ti₅₀Cu₂₀ shape memory alloy by using arc melting technique, some examination was performed, including phase transformation temperatures, microstructural features, and certain thermodynamic parameters. The DSC thermogram run with 10°C/min heating-cooling rate, and thus it was determined that austenite start (A_s) temperature is 23.5 °C, austenite finish (A_f) temperature is 50.6 °C, martensite start (M_s) temperature is 26.7 °C and martensite finish (M_f) temperature is -0.10 °C. For different heating rate of DSC measurements, it was observed that martensite to austenite phase transformation temperatures (A_s and A_f) are changed, while it did not effect on the reversible martensite phase transformation temperature (M_s and M_f). Thermal activation energy of the alloy was measured by Kissinger method, which is E_a=63.208 kJ/mol. Moreover, Gibbs free energy was slightly increased with increasing heating-cooling rates. The DSC curves and XRD crystal analysis showed the phase transformation was occurred in a single step B2 ↔B19. Beside, some precipitations like Ti₂(Ni, Cu) as well as matrices in the form of TiNi_{0.8}Cu_{0.2} of element Cu dissolved in interphases of NiTi were encountered. SEM-EDX was used to determine chemical composition of Ti₂(Ni, Cu) phase in atomic percentage (at.%). The microhardness of the alloy was 219 HV, where Cu element was added to makes alloy to be softer than the traditional binary NiTi alloys.

Keywords: shape memory alloy, transformation temperature, microstructure.

Şekil Hatırlamalı Ni₃₀Ti₅₀Cu₂₀ Alaşımının Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi

Öz

Şekil hatırlamalı NiTiCu alaşımı ark-ergitme yöntemi ile üretildi ve faz dönüşüm sıcaklıkları, bazı termodinamik parametreleri ile mikroyapısal özellikleri araştırıldı. 10°C/dak. ısıtma-soğutma hızı ile alınan DSC sonuçlarına göre; austenite başlangıç sıcaklığı (A_s) 23.5 °C, austenite bitiş sıcaklığı (A_f) 50.6 °C, martensit başlangıç sıcaklığı (M_s) 26.7 °C ve (M_f) -0.10 °C olarak bulundu. Farklı ısıtma hızlarında alınan DSC ölçümlerine göre ise alaşımın martensit fazdan austenite faza geçerken dönüşüm sıcaklıkları (A_s ve A_f) değişirken, austenite fazdan martensit faza geçerken dönüşüm sıcaklıklarının (M_s ve M_f) değişmediği görülmüştür. Kissinger metodu ile bulunan aktivasyon enerjisi E_a=63.208 kJ/mol olarak bulunmuştur. Gibbs serbest enerjisi ısıtma-soğutma hızlarıyla küçük değişimler göstermiştir. DSC eğrilerinden tek-adımlı B2 ↔B19 faz geçişi görülmüş ve bu fazların kristal yapıları XRD analizi ile belirlenmiştir. Bununla birlikte Ti₂(Ni, Cu) çökeltilerinin yanı sıra NiTi alaşımının interfazlarında çözünen Cu elementlerinin TiNi_{0.8}Cu_{0.2} formundaki matrislerine rastlanmıştır. SEM-EDX sonuçları ile alaşımdaki Ti₂(Ni, Cu) çökeltilerinin atomik yüzdeleri belirlenmiştir. Alaşımın mikrosertliği 219 HV olarak bulunmuştur. Bu değer, artan Cu miktarının geleneksel ikili NiTi alaşımlarını daha yumuşak materyal haline getirdiğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Şekil hatırlamalı alaşım, dönüşüm sıcaklıkları, mikroyapı.

*Sorumlu yazar: ercan@beu.edu.tr

Geliş Tarihi: 25.03.2019, Kabul Tarihi: 08.07.2019

1. Introduction

NiTi-based shape memory alloys (SMAs) are well known for unique shape memory effect (SME), super-elasticity, and damping capacity. In addition, thanks to high ductility features, these alloys are started to be used frequently in engineering applications such as transportation vehicles, building constructions and pipe couplings to facilitate vibration dampening [1-3]. However, due to some drawbacks of these alloys, they are not suitable for being used in actuator field [4, 5]. To eliminate the problems, thermo-mechanical properties of NiTi-based shape memory alloys (SMAs) are aimed to be improved. Some of these studies include modifying transformation temperatures, yield strength, fatigue life and transformation hysteresis width. Studies to improve transformation temperatures and hysteresis width are still continued frequently. Binary NiTi alloys are carried out with ternary and quaternary elements to reach the desired properties [6]. It is known that especially copper element added instead of Ni element reduces transformation temperature hysteresis and increases strength differences between parent and martensite phases. In addition to this, it is known that adding Cu element to binary NiTi alloy increases the number of cycles, and displays more stable transformation temperature after mechanical deformation, removes R phase, boosts fatigue resistance with thermal cycles, and lowers super-elastic hysteresis strain. As a result of these improvements, NiTiCu SMAs become useful in many applications such as actuators [5, 7]. Furthermore, it is known that replacing Cu element instead of Ni element in NiTi alloy, M_s transformation temperature lowers the composition sensitivity, pseudo elasticity of hysteresis, flow stress level in martensite state and prevents the precipitations of X-phase of (Ti_3Ni_4) [8, 9]. With the reduction of precipitations, it is known that the number of cycles within the alloy is raised. Therefore, $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ ($7.5 \leq x \leq 25$) alloys are substantially interesting. In contrast to increasing value of x in $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ alloy, temperature hysteresis will be decreased, which makes it to be used as actuator better than NiTi alloy. The phase transformation straightly depends on the rate of third constituent composition element, where by adding $x < 5$, $5 \leq x < 20$ and $x > 20$ at%, it is found that they display phase transformations as $B2 \leftrightarrow B19'$, $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$ and $B2 \leftrightarrow B19$, respectively. Here B2 (cubic) is the main phase, B19 and B19' are orthorhombic and monoclinic martensite phases [1, 4, 5, 10-12]. Although B19 martensite phase is formed in alloys cast in the amount of 5 at % Cu, B19' martensite phase occurs in alloys cast in the amount of 7.5 with 15 at. % Cu. The given amount of 10 and 20 at.% Cu causes to phase transform from B2 to B19, and thus the elastic modulus is decreased [6]. It is known that B19 martensite phase is formed again in alloys with the amount of 20 at.% Cu [12]. Recently, some new researches have been conducted on NiTiCu-based alloys by adding fourth different elements such as Hf, Pd, Y, Zr, and Nb [13-18]. In this respect, NiTiCu alloys were reexamined to eliminate their thermal deficiencies (such as thermal activation energy) and compare the results with literature.

In this study, NiTiCu (30:50:20 at. %) alloy was produced. As well as thermodynamic parameters such as transformation temperatures, transformation hysteresis range, thermal activation energy, phase transformation enthalpy, entropy changes, microstructures, and mechanic properties of produced alloy were examined.

2. Materials and Methods

Metal powders (30at. % Ni, 50at. % Ti, 20at. % Cu) with 99.9% purity were mixed. Then, the metal powders were pressed to make pellets with a diameter of 13 mm. They were produced by arc-melting system under argon atmosphere to obtain NiTiCu alloy. The ingot remelted for five times to be more homogenize. A 50 mg specimen was utilized for DSC (Differential Scanning Calorimetry) measurement to find phase transformation temperatures and some related thermodynamic parameters, such as latent heat of phase transformation (enthalpy change). DSC measurements was carried out for both A→M and M→A process at rate of 10, 15, 20 and 25 °C/min. The microstructures was investigated with optical microscopy (OM). For surface morphology observation, the sample was polished and chemically etched in a solution of $(HF+NOH_3+H_2O-1:2:5)$ for 10 sec. for The crystal structure analysis, XRD measurement ($Cu_{K\alpha}=1.543nm$) was performed at a scanning rate of 4°/min. from 30° to 80° at room temperature. Vickers hardness test was performed to measure the hardness of the alloy. Microstructural and elemental analysis measurements were made at room temperature by SEM-EDX (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) measurement.

3. Results and Discussion

3.1. Differential Scanning Calorimetry

Thermal properties of Ni₃₀Ti₅₀Cu₂₀ SMA, which produced by arc-melting method, were investigated by DSC measurement method. For DSC measurements, heating-cooling rate were chosen as 10 °C/min, 15 °C/min, 20 °C/min and 25 °C/min, where the acquired phase transformation curves and transformation temperature values were given in Figure 1 and Table 1. According to DSC results, it is clear that Ni₃₀Ti₅₀Cu₂₀ SMA displays a B2↔B19 of phase transformation at one-step, without an intermediate phase such as R-Phase. Heating-cooling scanning at 10 °C/min perceived more heating and cooling and took a prolific measurement and, thus the ideal heating rate was found as 10 °C/min [2, 6]. Therefore, the DSC measurement with heating/cooling rate of 10 °C, has been chosen as reference to compare the obtained phase transformation temperatures with literature and according to the obtained results, transformation temperatures of the alloy were determined as $A_s = 23.5$, $A_f = 50.6$, $M_s = 26.7$, $M_f = -0.10$ °C. The obtained transformation temperatures have a small change with the values found in literature [19]. In literature, it has been seen that M_s temperature changes from 40 °C to -20 °C for NiTiCu alloy that include Cu amount between 5-15 (at%), while for addition of 15-20 (at%) of Cu, M_s varies from 40 to -60°C [12]. The reasons of differences between our study and literature can be explained such that: Microstructure of the alloy depends on the production technique, rate of purity of elements, and a resistance surface potential that put up against transformation [8, 20, 21]. In addition, since dendrite structures can be seen in the SEM and optical microscope images, so it can be notice that the alloy was not completely homogenized during production process even after five times re-melted by arc melting furnace. Type of phase transformation process is another crucial parameter that straightly depends on the amount of Cu, e.g. $Cu \leq 7,5$: B2→B19', $7,5 < Cu \leq 15$: B2→B19→B19', $Cu \geq 15$: B2→B19 [12]. In addition, Figure 1 and Figure 2 clearly indicate that with increasing heating-cooling rate, the martensite phase temperatures (M_s and M_f) are constant, while austenite phase temperatures (A_s and A_f) dramatically increased. Also, is it found that austenite phase from B2 phase is transformed to B19 phase. The same result has been reported by Wang et al. for different heating/cooling rates [22]. On the other hand, with increasing heating rate, it was seen that transformation hysteresis ($H_f = A_p - M_p$) was increased. Phase transformation enthalpies depend on different heating-cooling rates, while the Gibbs free energies are almost the same. Also, when phase transformation temperatures are generally evaluated, NiTi alloy added Cu can be said to include both austenite and martensite structure at room temperature (~25 °C). Accordingly, the values of enthalpy change for B2↔B19 are listed in Table 2. Gibbs free energy (driving force) required for initiating of nucleation of martensite phase are calculated by using the following formula:

$$\Delta G_{M \rightarrow A} = \Delta H_{M \rightarrow A} \Delta T / T_0 \quad (1)$$

here $\Delta T = T_o - M_s$, and T_o represents the temperature where Gibbs energy is equal to zero and it can be calculated with $T_o = (A_f + M_s)/2$ [23, 24]. For heating rates of 10, 15, 20, 25 °C/min, the Gibbs free energy was obtained as -1.24, -1.34, -1.45 and -1.56 Joule, respectively. When examined driving force values required for different heating rates, even though values are close to each other, it is seen that as the heating rate is increased, this value seems to display a slightly increase. This result is backed up with overlapping of transformation curves from austenite to martensite phase (during cooling process) in DSC curves. It is due to the fact that an internal stress has been induced during phase transformation from austenite to martensite in Gibbs free energy occurs at the same rate [25].

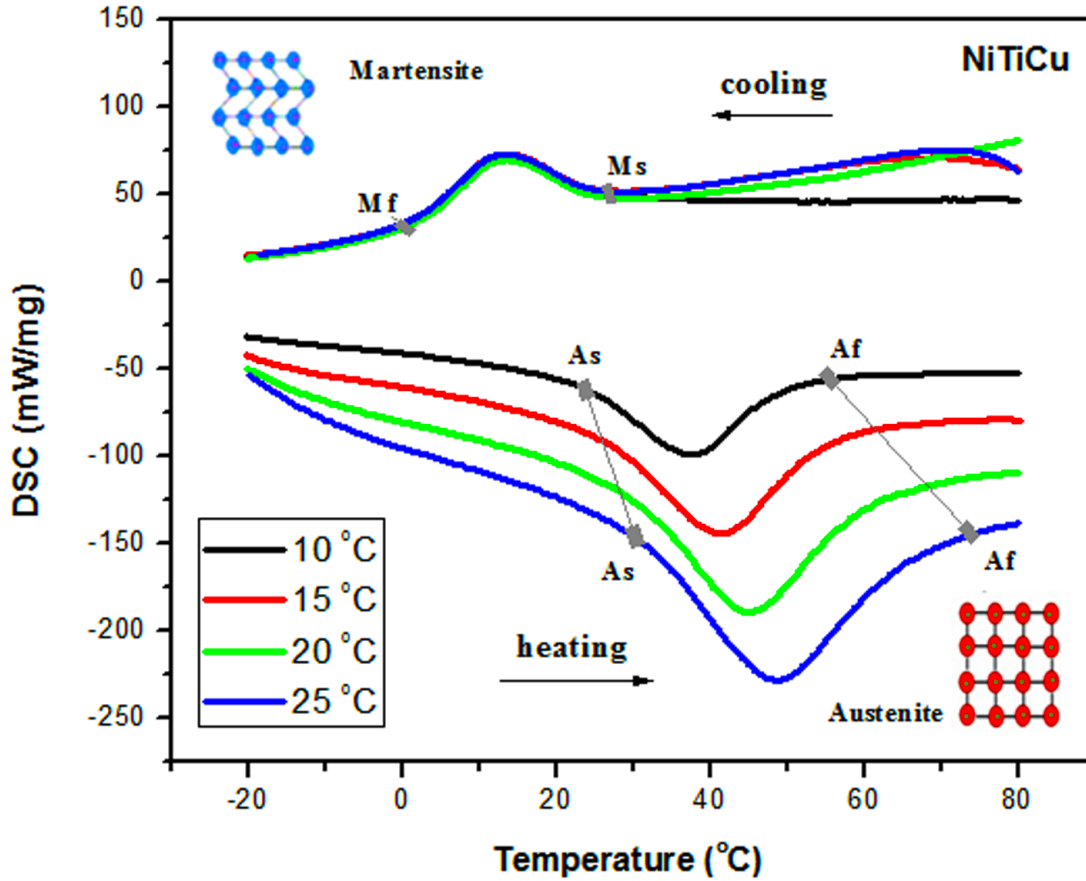


Figure 1. DSC curves of Ni₃₀Ti₅₀Cu₂₀ alloy obtained with different heating-cooling rate.

Table 1. Transformation temperatures as a function of heating-cooling rate for NiTi-20Cu SMA.

Heating-cooling rate	<i>A_s</i> (°C)	<i>A_f</i> (°C)	<i>A_p</i> (°C)	<i>M_s</i> (°C)	<i>M_f</i> (°C)	<i>M_p</i> (°C)	<i>H_t</i> (°C)
10 °C/min	23.5	50.6	37.9	26.7	-0.1	13.6	24.3
15 °C/min	26.6	57.6	41.7	26.6	0.0	13.6	28.1
20 °C/min	27.1	64.7	45.4	25.9	0.1	13.6	31.8
25 °C/min	30.6	65.8	48.7	26.4	0.0	13.6	35.1

In addition, entropy values of martensite to austenite phase transformation is another thermodynamic parameter, which was calculated by the following expression [26-28];

$$\Delta S_{M \rightarrow A} = \Delta H_{M \rightarrow A} / T_0 \tag{2}$$

and

$$\Delta S_{A \rightarrow M} = \Delta H_{A \rightarrow M} / T_0 \tag{3}$$

here ΔS is entropy; $\Delta H_{M \rightarrow A}$ and $\Delta H_{A \rightarrow M}$ are the energy required for austenite and martensite phase transformation, respectively. The calculated values were listed in Table 2. Accordingly, A_f is increased with increasing speed of heating-cooling rate, thus its value directly influences on entropy change values. The impact of heating/cooling rate on phase transformation temperatures are demonstrated in Figure 3. There are different methods for calculating thermal activation energy, which needs for phase transformation. To calculate thermal activation energy (E_a) of B19→B2, maximum points of austenite phase peak T_m (A_p) obtained at heating rate of 10, 15, 20 and 25 °C were specified and listed in Table 2, and then Kissinger Method was used to obtain E_a [29, 30]:

$$d \ln(\beta / T_m^2) / d(1/T) = -E_a / R \tag{4}$$

here, R is universal gas constant and β is heating rate. Graph of $\ln(\beta / T_m^2) - 1000/T$ were drawn by utilizing Eq. 4 (Figure 3). Thermal activation energy of NiTiCu alloy was found as 63.208 kJ/mol. A greater values have been reported for activation energy of NiTi SMA compared to Ni₃₀Ti₅₀Cu₂₀ SMA added Cu [31, 32], which means Ni₃₀Ti₅₀Cu₂₀ SMAs needs lower activation energy than binary NiTi SMAs found

in literature. The low activation energy indicates that the alloy need low energy for phase transformation from austenite to martensite and vice versa.

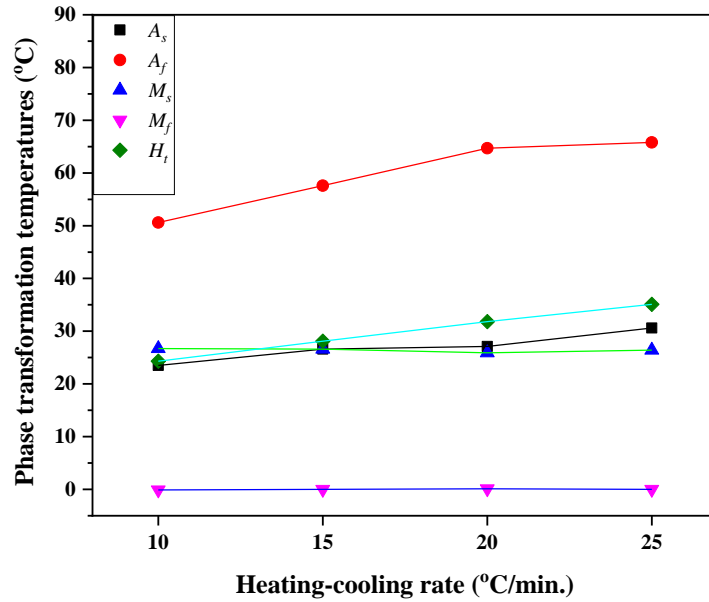


Figure 2. Change of transformation temperatures and transformation hysteresis of Ni₃₀Ti₅₀Cu₂₀ SMA for different heating-cooling rate

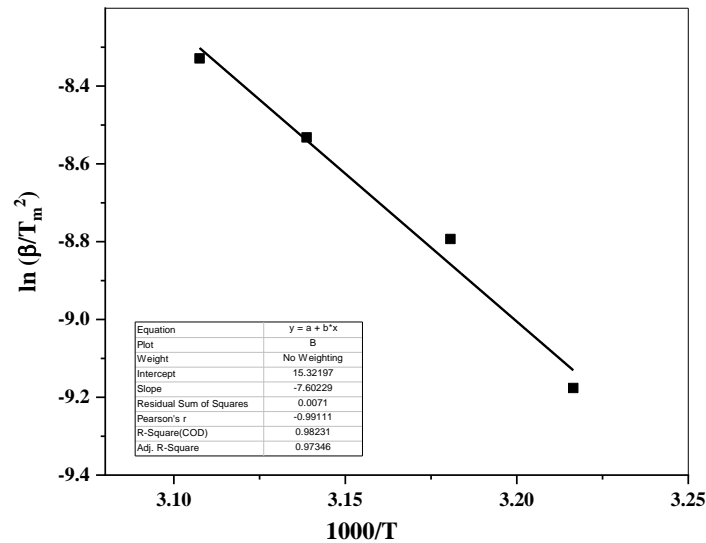


Figure 3. The $\ln(\beta/T_m^2)$ - $1000/T$ plot drawn to calculate of thermal activation energy.

Table 2. Some thermodynamic parameters determined by different heating-cooling rates of NiTi-20Cu SMA.

Thermodynamic parameters	heating-cooling rate			
	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C
A_p (K)	310,9	314,4	318,6	321,8
T_0 (°C)	38,65	42,1	45,3	46,1
$\Delta H_{A \rightarrow M}$ (J g ⁻¹)	5,22	4,80	6,13	4,80
$\Delta H_{M \rightarrow A}$ (J g ⁻¹)	-4,04	-3,64	-3,40	-3,66
$\Delta S_{M \rightarrow A}$ (mJ g ⁻¹ °C ⁻¹)	-0,104	-0,086	-0,075	-0,079
$\Delta S_{A \rightarrow M}$ (mJ g ⁻¹ °C ⁻¹)	0,135	0,114	0,135	0,104

3.2. Microstructure and Hardness

SEM image of NiTiCu alloy is demonstrated in Figure 4a. From the image some beadlike alignments within the structure can be seen. Likewise, these microstructures can be seen in optical microscope images (Figure 4b). Although grains and martensite plates are not observed within the structure (since this alloy is not completely in the form of martensite phase at room temperature), a large number of dendritic structures are monitored. Dendrites are aligned with the shape of bead and arranged in long-distance. Some dendrites are parallel within the matrix structure and overlap each other in some regions. EDX results obtained for some region on the surface of the alloy, which determined on SEM image (Figure 4a). It is known that precipitations occurring in alloy are Ti_2Ni phase. This precipitated phase was determined by the atomic ratio found by EDX. As opposed to the rate of element Ti, the rate of elements Ni and Cu is approximately 2:1. Therefore, content of Cu and Ni within the main phase of B2 is less available than Ti content. Adding Cu element to NiTi alloy modify the martensite structure, and is a factor to form orthorhombic B19 phase. Phase of $Ti_2(Ni, Cu)$ within the structure have been determined in SEM-EDX analysis. One of the main parameters in terms of determining mechanic properties in the alloys is microhardness measurement. $Ni_{30}Ti_{50}Cu_{20}$ alloy recorded microhardness with 219 HV value. It can be concluded that adding Cu into NiTi alloy made it softer compared to the result obtained in literature [33]. Thus the formability of NiTiCu alloy is enhanced, due to the change in microstructure morphology within the alloy by adding element Cu [33].

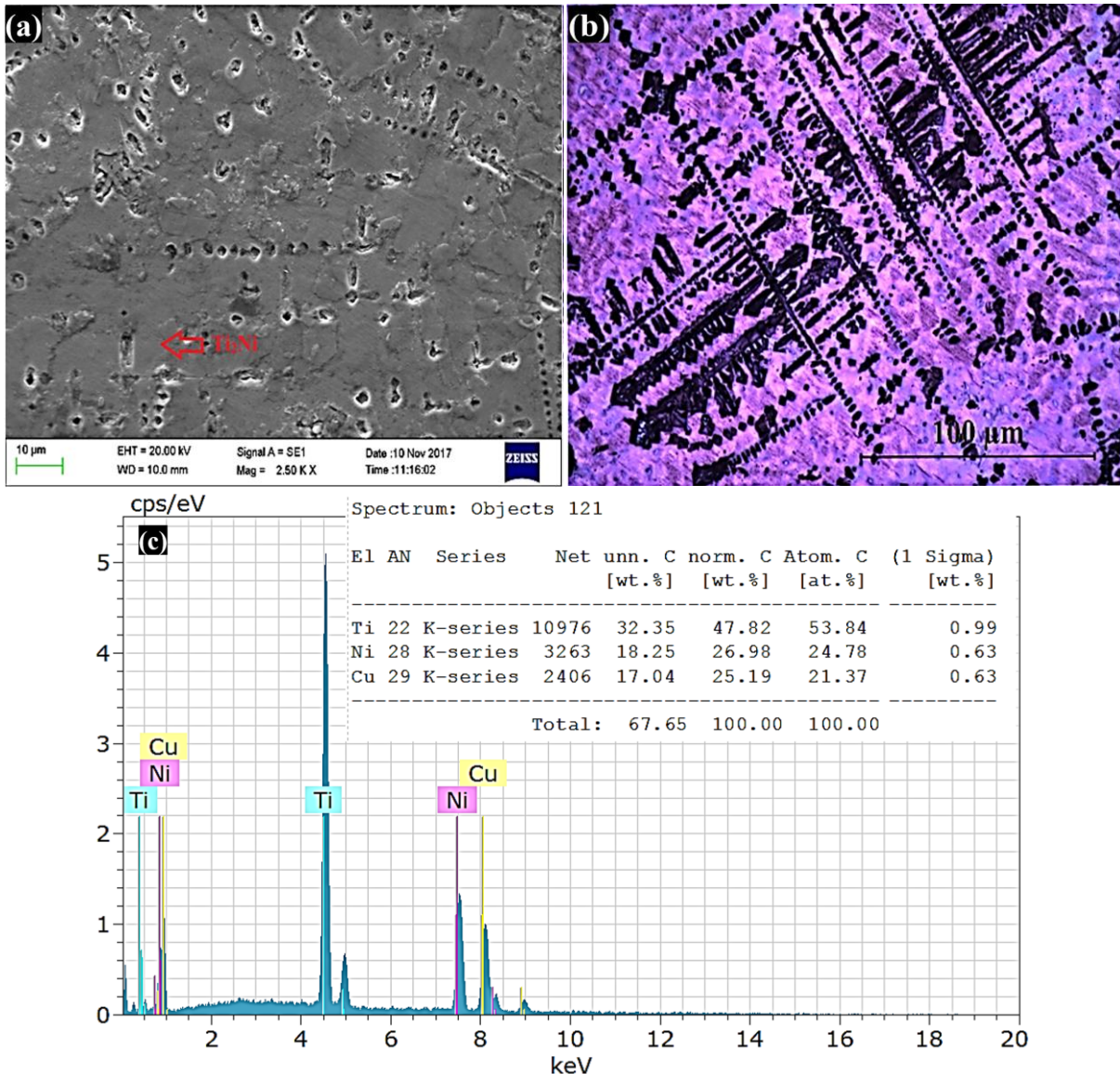


Figure 4. a) Optic micrograph, b) SEM image, and c) EDX results of NiTi-20Cu SMA

3.3. X-ray Diffraction

The analysis of X-ray diffraction for NiTiCu SMA can be seen in Figure 5. The pattern was obtained at room temperature, which enabled austenite and martensite phases to be observed together. In addition to the both B2 (cubic) and B19 (orthorhombic) phases, another precipitation is $Ti_2(Ni, Cu)$ that has a very sharp diffraction peaks. It is known that this precipitation influences transformation phase. The existence of B2, B19 and Ti_2Ni precipitation is supported by EDX result too. On the other hand, Ti_3Ni_4 precipitation phase is one of the reason for formation of R-phase, and since, its amount is too low, so R-phase in the DSC curves was not detected. Furthermore, Cu element dissolved within the interphase of NiTi and can be found in $TiNi_{0,8}Cu_{0,2}$ matrix [3, 4, 10, 34].

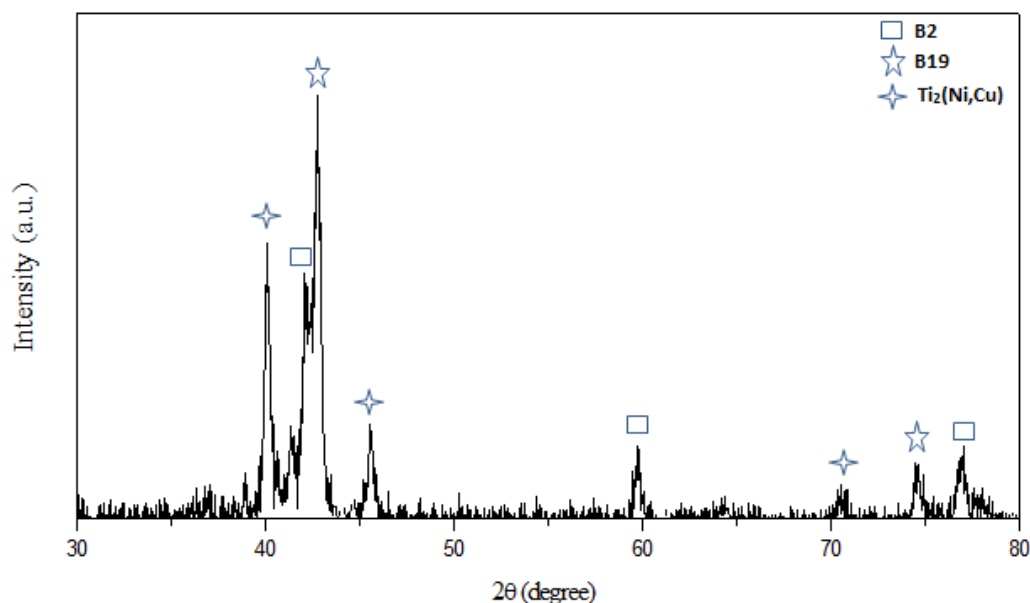


Figure 5. XRD pattern of NiTi-20Cu SMA.

4. Conclusions

The findings of this study suggest that NiTiCu (30:50:20 at. %) SMA alloy has displayed one-step phase transformation ($B2 \leftrightarrow B19$) and by increasing heating rate, the transformation temperatures from austenite to martensite phase have not changed. Besides, with the increase of heating-cooling rate, hysteresis range has increased and thus it can be said that the alloy can be used widely as actuator. The evidence from this study point out the idea that adding 20 at. % Cu element has decreased the formation of Ti_3Ni_4 precipitation phase in the NiTi alloys, and thus R-phase was disappeared completely. This paper demonstrated that $Ni_{30}Ti_{50}Cu_{20}$ alloy has a lower activation energy compared to the conventional binary NiTi alloys. From the results it is found that surplus of Cu ratio may facilitate the process ability of the alloy.

Acknowledgements

This work was supported by Management Unit of Scientific Research projects of Firat University (FUBAP) (Project Number: FF. 16.41).

References

- [1] Lin K.N., Wu S.K., Tsai C.L. 2008. The Effect of Thermal Cycling on $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$ Transformations of $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$ Shape Memory Alloy by Dynamic Mechanical Analyzer. *Materials Transactions*, 49 (12): 2776-2780.

- [2] Gil F.J., Solano E., Pena J., Engel E., Mendoza A., Planell J.A. 2004. Microstructural, mechanical and cytotoxicity evaluation of different NiTi and NiTiCu shape memory alloys. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 15 (11): 1181-1185.
- [3] Fan G., Zhou Y., Otsuka K., Ren X., Nakamura K., Ohba T., Suzuki T., Yoshida I., Yin F. 2006. Effects of frequency, composition, hydrogen and twin boundary density on the internal friction of $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ shape memory alloys. *Acta Materialia*, 54 (19): 5221-5229.
- [4] Ohba T., Taniwaki T., Miyamoto H., Otsuka K., Kato K. 2006. In situ observations of martensitic transformations in $Ti_{50}Ni_{34}Cu_{16}$ alloy by synchrotron radiation. *Materials Science and Engineering: A*, 438-440: 480-484.
- [5] Morakabati M., Aboutalebi M., Kheirandish Sh., Karimi T.A., Abbasi S.M. 2011. Hot tensile properties and microstructural evolution of as cast NiTi and NiTiCu shape memory alloys. *Materials & Design*, 32 (1): 406-413.
- [6] Tang W., Sandström R., Wei Z.G., Miyazaki S. 2000. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Ti-Ni-Cu shape memory alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31 (10): 2423-2430.
- [7] Lee J.H., Nam T.H., Ahn H.J., Kim Y.W. 2006. Shape memory characteristics and superelasticity of Ti-45Ni-5Cu alloy ribbons. *Materials Science and Engineering: A*, 438-440: 691-694.
- [8] Nam T.H., Saburi T., Shimizu K. 1990. Cu-Content Dependence of Shape Memory Characteristics in Ti-Ni-Cu Alloys. *Materials Transactions, JIM*, 31 (11): 959-967.
- [9] Nam T.-H., Noh J.P., Hur S.G., Kim J.S., Kang S.B. 2002. Phase Transformation Behavior and Shape Memory Characteristics of Ti-Ni-Cu-Mo Alloys. *Materials Transactions*, 43 (5): 802-808.
- [10] Morakabati M., Kheirandish Sh., Aboutalebi M., Karimi T.A., Abbasi S.M. 2010. The effect of Cu addition on the hot deformation behavior of NiTi shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 499 (1): 57-62.
- [11] Colombo S., Cannizzo C., Gariboldi F., Airoidi G. 2006. Electrical resistance and deformation during the stress-assisted two-way memory effect in $Ni_{45}Ti_{50}Cu_5$ alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 422 (1-2): 313-320.
- [12] Otsuka K., Ren X. 1999. Recent developments in the research of shape memory alloys. *Intermetallics*, 7 (5): 511-528.
- [13] Luo Y.Y., Zhao Y.Q., Lu Y.F., Xi Z.P., Zeng W.D. 2013. Microstructure and damping characteristics of $Ti_{50}Ni_{24.9}Cu_{25}Y_{0.1}$ shape memory alloy. *Materials Letters*, 95: 125-127.
- [14] Liu M.Y., Qi W.Y., Tong Y.X., Tian B., Chen F., Li L. 2018. Study of martensitic transformation in TiNiCuNb shape memory alloys using dynamic mechanical analysis. *Vacuum*, 155: 358-360.
- [15] Kim W.C., Kim Y.J., Kim J.S., Na M.Y., Kim W.T., Kim D.H. 2019. Correlation between the thermal and superelastic behavior of $Ni_{50-x}Ti_{35}Zr_{15}Cu_x$ shape memory alloys. *Intermetallics*, 107: 24-33.
- [16] Nespoli A., Villa E., Passaretti F. 2019. Effect of annealing on the microstructure of Yttrium-doped NiTiCu shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 779: 30-40.
- [17] Meng X.L., Li H., Cai W., Hao S.J., Cui L.S. 2015. Thermal cycling stability mechanism of $Ti_{50.5}Ni_{33.5}Cu_{11.5}Pd_{4.5}$ shape memory alloy with near-zero hysteresis. *Scripta Materialia*, 103: 30-33.
- [18] Sun K., Yi X., Sun B., Gao W., Wang H., Meng X., Cai W., Zhao L. 2019. The effect of Hf on the microstructure, transformation behaviors and the mechanical properties of Ti-Ni-Cu shape memory alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 772: 603-611.
- [19] Miyamoto H., Taniwaki T., Ohba T., Otsuka K., Nishigori S., Kato K. 2005. Two-stage B2-B19-B19' martensitic transformation in a $Ti_{50}Ni_{30}Cu_{20}$ alloy observed by synchrotron radiation. *Scripta Materialia*, 53 (2): 171-175.
- [20] Fabregat-Sanjuan A., Ferrando F., De la Flor S. 2015. Influence of Heat Treatment on Internal Friction Spectrum in NiTiCu Shape Memory Alloy. *Materials Today: Proceedings*, 2: 755-S758.
- [21] Goryczka T., Humbeeck J. 2006. Characterization of a NiTiCu shape memory alloy produced by powder technology. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 17 (1-2): 65-68.
- [22] Wang Z.G., Zu X.T., Huo Y. 2005. Effect of heating/cooling rate on the transformation temperatures in TiNiCu shape memory alloys. *Thermochimica Acta*, 436 (1-2): 153-155.

- [23] Zengin R., Ozgen S., Ceylan M. 2004. Oxidation behaviour and kinetic properties of shape memory CuAl_xNi_4 ($x=13.0$ and 13.5) alloys. *Thermochimica Acta*, 414 (1): 79-84.
- [24] Yıldız K., Balcı E., Akpınar S. 2017. Quenching media effects on martensitic transformation, thermodynamic and structural properties of Cu–Al–Fe–Ti high-temperature shape memory alloy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129 (2): 937-945.
- [25] Nurveren K., Akdoğan A., Huang W.M. 2008. Evolution of transformation characteristics with heating/cooling rate in NiTi shape memory alloys. *Journal of Materials Processing Technology*, 196 (1-3): 129-134.
- [26] Dağdelen F., Kök M., Qader I. 2019. Effects of Ta Content on Thermodynamic Properties and Transformation Temperatures of Shape Memory NiTi Alloy. *Metals and Materials International*, <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00298-z>: 1-8.
- [27] Kök M., Ahmed Zardawi H.S., Qader I.N., Kanca M.S. 2019. The effects of cobalt elements addition on Ti_2Ni phases, thermodynamics parameters, crystal structure and transformation temperature of NiTi shape memory alloys. *The European Physical Journal Plus*, 134 (5):197.
- [28] Qader I.N., Kök M., Dağdelen F. 2019. Effect of heat treatment on thermodynamics parameters, crystal and microstructure of (Cu-Al-Ni-Hf) shape memory alloy. *Physica B: Condensed Matter*, 553: 1-5.
- [29] Ramaiah K.V., Saikrishna C.N., Gouthama, Bhaumik S.K. 2014. $\text{Ni}_{24.7}\text{Ti}_{50.3}\text{Pd}_{25.0}$ high temperature shape memory alloy with narrow thermal hysteresis and high thermal stability. *Materials & Design (1980-2015)*, 56: 78-83.
- [30] Kök M., Yakinci Z.D., Aydoğdu A., Aydoğdu Y. 2014. Thermal and magnetic properties of $\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{28.5}\text{Ga}_{19.5}\text{B}$ magnetic-shape-memory alloy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115 (1): 555-559.
- [31] Dağdelen F., Ercan E. 2014. The surface oxidation behavior of Ni–45.16%Ti shape memory alloys at different temperatures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115 (1): 561-565.
- [32] Acar E. 2016. TiNi akıllı alaşımlarında faz dönüşüm özellikleri. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 4 (3): 165-171.
- [33] de Araújo C.J., da Silva N.J., Da Silva M.M., Gonzalez C.H. 2011. A comparative study of Ni–Ti and Ni–Ti–Cu shape memory alloy processed by plasma melting and injection molding. *Materials & Design*, 32 (10): 4925-4930.
- [34] Thomasová M., Seiner H., Sedlak P., Frost M., Sevcik M., Szurman I., Kocich R., Drahoukoupil J., Sittner P., Landa M. 2017. Evolution of macroscopic elastic moduli of martensitic polycrystalline NiTi and NiTiCu shape memory alloys with pseudoplastic straining. *Acta Materialia*, 123: 146-156.

Araştırma Makalesi / Research Article

3/2 Ağırlıklı Hecke Eigenformlar Üzerine

İlker İNAM*, Ezgi CIVGIN

*Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Matematik Bölümü, Bilecik
(ORCID: 0000-0001-5765-1718) (ORCID: 0000-0002-2891-1274)*

Özet

Bu makalede Shimura yükseltmesi ve modülerite teoremi yardımıyla eliptik eğrilere karşılık gelen, kuadratik formların teta serileri yardımıyla verilen 3/2 ağırlıklı üç adet Hecke Eigenformunu, ait oldukları yarım tamsayı ağırlıklı modüler form uzaylarının bazı baz vektörleri cinsinden ifade ediyoruz. İspatlarda bu Hecke Eigenformların Fourier açılımlarının ilk terimlerini ve seçilen bazı karşılaştırıyoruz ve de iki modüler formun eğer Fourier açılımlarının ilk terimleri Sturm sınırına kadar aynı ise birbirine eşit olduğu gerçeğini kullanıyoruz.

Anahtar kelimeler: Modüler Formlar, Eliptik Eğriler, Kuadratik Formlar, Yarım Tamsayı Ağırlıklı Hecke Eigenformlar.

On Hecke Eigenforms of Weight 3/2

Abstract

In this article we express three Hecke eigenforms of weight 3/2 corresponding to elliptic curves via the Shimura lift and the modularity theorem that are given in terms of theta series of ternary quadratic forms in terms of a basis of the respective spaces of modular forms of half-integral weight. For the proof we compare the first terms of the Fourier expansions of these Hecke eigenforms and the chosen basis' and use the fact that two modular forms are equal if the first Fourier coefficients up to the Sturm bound coincide.

Keywords: Modular Forms, Elliptic Curves, Quadratic Forms, Half Integral Weight Hecke Eigenforms.

1. Giriş

Modüler formlar ve eliptik eğriler 1994'te Andrew Wiles'in ispatladığı matematiğin 359 yıllık problemi Fermat'ın Son Teoremi'nin ispatında kullanılması nedeniyle birbiriyle sıkı sıkıya bağlantılı ve popülerliğini koruyan iki konusudur. Bu bağlantı Taniyama-Shimura Konjektürü'nden gelir, bu ise her bir eliptik eğrinin bir modüler formla eşleştiğini iddia eder. Modüler formlar uzayı \mathbb{C} üzerinde sonlu boyutlu bir vektör uzayı olduğu için oldukça ilgi çekici özelliklere sahiptir.

Kuadratik formlar tamsayıların aritmetiğinin önemli bir parçasını oluşturur. Tamsayıların ikili kuadratik formlarla temsili problemi sayılar teorisinin eski problemlerinden birisidir. Kuadratik formların teta serileri birer modüler form olduğu için bu iki teori de birbirine bu şekilde bağlıdır.

Bu çalışmada bazı kuadratik formların teta serilerinin klasik teta fonksiyonu ile çarpımından elde edilen ve Shimura yükseltmesiyle belirli eliptik eğrilere karşılık gelen 3/2 ağırlıklı Hecke eigenformlar ait oldukları vektör uzayının taban vektörleri cinsinden ifade edilecektir. Modüler formlar için verilen Sturm sınırı kullanılarak yeterince Fourier katsayısı birbirine eşit olan iki modüler formun birbirine eşit olduğu gerçeği kullanılarak ispatlar yapılacaktır. Modüler formların Fourier açılımlarının bilgisayar yardımıyla (gerekirse büyük indisler için) hesaplanmasında Magma [1] ile Pari/GP [7] cebir yazılımları kullanılmıştır. Yüksek performans gerektiren geniş aralıklarda yapılan hesaplamalar için (özellikle kuadratik formların teta serileri ile klasik teta serilerinin çarpımında) Fast Fourier Transform özelliğine sahip Magma ön plana çıkarken, modüler formlara ait "mf" paketiyle Pari/GP, Magma'da olmayan birçok özelliğe sahiptir. Bu makalede elde edilen sonuçlar için Pari/GP'de [7] yer alan "mf"

*Sorumlu yazar: ilker.inam@bilecik.edu.tr

Geliş Tarihi: 01.04.2019, Kabul Tarihi: 19.07.2019

paketi kullanılmıştır. Sturm sınırının belirlenmesi, verilen kuadratik formların teta serilerinin hesaplanması ve Hecke eigenformların Fourier açılımının bulunmasında bu paket kullanılmıştır. Farklı bir problemde eğer çok fazla katsayı elde edilmek istenirse iki Fourier açılımının çarpımında [1] Magma programı kullanılmalıdır.

2. Materyal ve Metot

Bu bölümde çalışmada kullanılacak kavramlar tanıtılacaktır. Makale boyunca \mathcal{H} ile karmaşık üst yarı düzlem, $PSL(2, \mathbb{Z})$ ile katsayıları tamsayı ve $ad - bc = 1$ olmak üzere $\frac{az+b}{cz+d}$ biçimindeki lineer kesirli dönüşümlerin grubu ve Γ ile modüler grup gösterilecektir.

Tanım 2.1. [6] $f(X_1, \dots, X_n) = \sum_{i=1}^n a_{ii}X_i^2 + \sum_{i>j} a_{ij}X_iX_j$ biçiminde tanımlanan fonksiyona \mathbb{Z} üzerinde tanımlı n değişkenli kuadratik form adı verilir. f 'nin pozitif definite ve D diskriminantına sahip olduğu kabul edilsin. Bu durumda $q = e^{2\pi i\tau}$ ve $\tau \in \mathcal{H}$ olmak üzere f kuadratik formuna karşılık gelen teta serisi $\theta(f)$ ile gösterilir ve

$$\theta(f)(z) := \sum_{x \in \mathbb{Z}^n} q^{f(x)}$$

olarak tanımlanır. Burada $q = e^{2\pi i\tau}$ şeklindedir.

Tanım 2.1'e dikkat edilirse aslında kuadratik formun teta serisi bir tamsayının verilen kuadratik form tarafından temsil edildiği durumlardan oluşmaktadır. Kolayca görülebilir ki "iki kuadratik forma karşılık gelen katsayı matrisleri R halkası üzerinde birbirine benzer ise bu iki kuadratik form birbirine denktir" şeklinde tanımlanan bağıntı D diskriminantına sahip tüm kuadratik formların kümesi üzerinde bir denklik bağıntısı olur, bu denklik bağıntısının denklik sınıflarından birisi k olsun, f kuadratik formu k denklik sınıfından alınsın ve katsayı matrisi A olsun. $N \in \mathbb{N}$ sayısı $N.A^{-1}$ matrisi tamsayı girdilere sahip ve diyagonal üzerinde çift sayı olacak şekildeki en küçük sayı olarak seçilsin. Öte yandan D, f nin diskriminantı yani A katsayı matrisinin determinantı ve

$$t := \begin{cases} 2D & n \equiv 1 \pmod{2} \\ -D & n \equiv 2 \pmod{4} \\ D & n \equiv 0 \pmod{4} \end{cases}$$

olarak tanımlansın ve $\chi_t, \mathbb{Q}(\sqrt{t})/\mathbb{Q}$ 'ya karşılık gelen karakter olsun ve aşık karakteri id ile gösterilsin. Bu takdirde kuadratik formların modüler formlar ile ilişkisi aşağıdaki teoremden verilmiştir:

Tanım 2.2. $k \in \mathbb{Z}$ olsun ve $F: \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C}$ fonksiyonu göz önüne alınsın.

1. Eğer her $\gamma = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \in \Gamma$ ve $\tau \in \mathcal{H}$ için

$$F(\gamma(\tau)) = (cz + d)^k F(\tau)$$

oluyor ise F 'ye Γ için k ağırlıklı zayıf modüler adı verilir.

2. Eğer F, \mathcal{H} üzerinde analitik ve $Im(\tau) \rightarrow \infty$ yapıldığında $|F(\tau)|$ sınırlı kalıyor ise F 'ye Γ için k ağırlıklı modüler form denir. Bu özellikteki modüler formların kümesi $M_k(\Gamma)$ ile gösterilir.
3. Eğer $Im(\tau) \rightarrow \infty$ yapıldığında $F(\tau)$ sifra yakınsıyor ise F 'ye Γ için k ağırlıklı cusp form denir. Bu özellikteki cusp formların kümesi $S_k(\Gamma)$ ile gösterilir.

Eğer modüler form ya da cusp form Γ 'nin alt grubu $\Gamma_0(N)$ üzerinde tanımlanıyorsa bu durumda tanıma " N seviyeli" eklenir.

Teorem 2.1. [6] $\theta(k) \in M_{\frac{n}{2}}(N, \chi_t)$ 'dir.

Dikkat edilirse $n = 2$ durumunda ikili kuadratik formların teta serileri belirli koşullar altında 2-ağırlıklı modüler form olur. Bu çalışmada tamamen aşikar karakter ile çalışılmıştır ve ilgili yerlerde bu durum "id" ile gösterilmiştir.

Serre-Stark Teoremi'nin [6], özel bir durumu olarak 1/2-ağırlıklı modüler formlara güzel bir örnek klasik teta serileridir.

Teorem 2.2. [6] l pozitif bir tamsayı olsun. Bu takdirde

$$\theta_{id,l} := 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} q^{ln^2}$$

olarak tanımlanan klasik teta serisi için $\theta_{id,l} \in M_{\frac{1}{2}}(N)$ 'dir.

Uyarı 2.1. Burada modüler formların çalışma kapsamında kullanılacak bazı özellikleri sıralanacaktır. Tüm detaylar [3] veya modüler formlarda klasikleşmiş başka bir kaynaktan bulunabilir. Buna göre, $M_k(\Gamma)$ ve $S_k(\Gamma)$, \mathbb{C} üzerinde birer sonlu boyutlu vektör uzayı olur. $T(z) = z + 1$ dönüşümü modüler grubun üretecidir ve F bir modüler form ise tanım gereği $F(z + 1) = F(z)$ olmak zorundadır, bu nedenle F modüler formunun $F = \sum_{n=0}^{\infty} a_n q^n$ şeklinde bir Fourier açılımı vardır. Burada tıpkı Tanım 2.1'de olduğu gibi $q = e^{2\pi i \tau}$ şeklindedir.

Uyarı 2.2. k bir tamsayı olmak üzere $k + 1/2$ şeklindeki sayılara yarım tamsayı denir. Bazı teknik hazırlıkların ardından $k + 1/2$ yani yarım tamsayı ağırlıklı modüler formlar da tanımlanabilir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta yarım tamsayı ağırlıklı modüler formlar $\Gamma_0(4N)$ alt grubu üzerinde tanımlanabilir.

Uyarı 2.3. f, k ağırlıklı bir modüler form ve g, l ağırlıklı bir modüler form olmak üzere $fg, k + l$ ağırlıklı bir modüler form olur. Yarım tamsayı ağırlıklı modüler formlar için de bu özellik geçerlidir [4].

Uyarı 2.4. $M_k(\Gamma)$ ve $S_k(\Gamma)$, \mathbb{C} üzerinde birer sonlu boyutlu vektör uzayı olduğundan bu uzaylar üzerinde bir lineer operatör yani her bir $n > 1$ sayısı için n . Hecke operatörü tanımlanabilir. Bu lineer dönüşümün özdeğerlerinin oluşturduğu öz vektör ise Hecke eigenform olarak adlandırılır.

Şimdi ise yarım tamsayı ağırlıklı modüler formlar için boyut formülleri göz önüne alınsın.

Tanım 2.3. F, χ 'in kondüktörü olsun. $s_2 \neq 1$ ve $s_p \leq r_p$ olmak üzere

$$N = \prod_{p|N} p^{r_p} \text{ ve } F = \prod_{p|N} p^{s_p}$$

olarak tanımlansın. λ_p sabitleri ise aşağıdaki gibi tanımlansın:

(1) $p \geq 3$ veya $p = 2$ ve $r_2 \geq 4$ için

$$\lambda_p = \begin{cases} p^{\lfloor r_p/2 \rfloor} + p^{\lfloor (r_p-1)/2 \rfloor} & ; 2s_p \leq r_p \\ 2p^{r_p-s_p} & ; 2s_p > r_p \end{cases}$$

(2) Eğer $r_2 = 3$ ise $\lambda_2 = 3$ alınır. Eğer $r_2 = 2$, ise bu takdirde (C) koşulu dikkate alınır: $p \equiv 3 \pmod{4}$ olmak üzere $p | N$ olacak şekilde p asalı vardır ve ya r_p tek sayı ya da $0 < r_p < 2s_p$ olur. Bu takdirde eğer (C) koşulu sağlanırsa $\lambda_2 = 2$ alınır, aksi takdirde; $\lambda_2 = 2 + (-1)^{\frac{s_2+k+1/2}{2}}/2$ olarak alınır.

Buna göre yarım tamsayı ağırlıklı modüler form uzaylarının boyutları aşağıdaki teoremden verilmiştir. Burada χ Dirichlet karakteri için verilen sonuçlar bu çalışmanın özelinde aşikâr karakter için de doğal olarak aynen geçerlidir.

Teorem 2.3. [2] $k \in 1/2 + Z$ olsun. Bu takdirde;

$$\dim(S_k(\Gamma_0(N), \chi)) - \dim(M_{2-k}(\Gamma_0(N), \bar{\chi})) = \frac{k-1}{2} N \prod_{p|N} (1 + \frac{1}{p}) - \frac{1}{2} \prod_{p|N} \lambda_p.$$

olur. Yukarıdaki eşitliğin sağ tarafı $R(N, k, \chi)$ ile gösterilirse bu durumda $k \geq 5/2$ için;

$$\begin{aligned} \dim(S_k(\Gamma_0(N), \chi)) &= R(N, k, \chi) \\ \dim(M_{2-k}(\Gamma_0(N), \bar{\chi})) &= R(N, 2-k, \chi) \end{aligned}$$

iken

$$\begin{aligned} \dim(S_{3/2}(\Gamma_0(N), \chi)) &= R(N, 3/2, \chi) + \dim(M_{1/2}(\Gamma_0(N), \chi)) \\ \dim(M_{3/2}(\Gamma_0(N), \chi)) &= -R(N, 1/2, \chi) + \dim(S_{1/2}(\Gamma_0(N), \chi)), \end{aligned}$$

olur. Burada $1/2$ ağırlıklı boyutlar Serre–Stark teoreminden elde edilir.

Teorem 2.4. [8] $f = \sum_{n=0}^{\infty} a_n q^n$, $g = \sum_{n=0}^{\infty} b_n q^n \in M_k(\Gamma_0(N))$ olsun. d_N sayısı $\Gamma_0(N)$ 'in $PSL_2(\mathbb{Z})$ 'deki görüntüsünün indeksi olmak üzere

$$M := \frac{kd_N}{12}$$

sayısı tanımlansın. Eğer $0 \leq i \leq M$ için $a_i = b_i$ ise bu takdirde $f = g$ olur. M sayısına Sturm sınırı adı verilir.

3. Temel Sonuçlar ve İspatlar

Teorem 3.1. [6] Yukarıda ki notasyonu kabul edilsin. Bu takdirde;

$$f_i := [\theta(X^2 + 11Y^2) - \theta(3X^2 + 2XY + 4Y^2)].\theta_{id,11} \in S_{\frac{3}{2}}(\Gamma_0(44))$$

olur. Üstelik f_1 bir Hecke eigenformdur.

Teorem 3.2. $v_1 = q - q^4 - q^5 + O(q^{12})$ ve $v_2 = q^3 - q^4 - q^{11} + O(q^{12})$ için $\{v_1, v_2\}$, $S_{\frac{3}{2}}(\Gamma_0(44))$ uzayının bir bazı olmak üzere;

$$f_1 = 2v_1 - 2v_2 \text{ dir.}$$

İspat. Teorem 2.3'den dolayı $\dim(S_{3/2}(\Gamma_0(44)))=2$ 'dir. v_1 ve v_2 vektörlerinin lineer bağımsız olduğu açıktır. Sturm sınırı, yani Teorem 2.4 gereği bu uzayda iki vektörün birbirine eşit olması için ilk 4 Fourier katsayısının eşit olması yeterlidir. Kolayca gösterilebilir ki v_1 ve v_2 vektörleri $S_{\frac{3}{2}}(\Gamma_0(44))$ uzayını gerer. Buna göre $v_1 = q - q^4 - q^5 + O(q^{12})$ ve $v_2 = q^3 - q^4 - q^{11} + O(q^{12})$ için $\{v_1, v_2\}$, $S_{\frac{3}{2}}(\Gamma_0(44))$ uzayının bir bazı olur. O halde $f_i = c_1 v_1 + c_2 v_2$ olacak şekilde c_1 ve c_2 sayıları vardır.

$$\begin{aligned} \theta(X^2 + 11Y^2) &= 1 + 2q + 2q^4 + 2q^9 + 2q^{11} + 4q^{12} + 4q^{15} + 4q^{20} + 2q^{25} + O(q^{26}), \\ \theta(3X^2 + 2XY + 4Y^2) &= 1 + 2q^3 + 2q^4 + 2q^5 + 2q^9 + 4q^{12} + 2q^{15} + 2q^{16} + 4q^{20} + 2q^{23} + O(q^{25}), \\ \theta_{id,11} &= 1 + 2q^{11} + 2q^{44} + 2q^{99} + O(q^{100}) \end{aligned}$$

olup,

$f_1 = 2q - 2q^3 - 2q^5 + 2q^{11} + 4q^{12} - 4q^{14} + 2q^{15} - 4q^{16} + 4q^{22} - 2q^{23} + O(q^{24})$ olarak elde edilir. Kolayca görülebilir ki $c_1 = 2$ ve $c_2 = -2$ olarak bulunur. Bu durum için Sturm sınırı 4 olup $f = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n q^n$ ve $2v_1 - 2v_2 = \sum_{n=1}^{\infty} b_n q^n$ için $a_1 = b_1$, $a_2 = b_2$, $a_3 = b_3$ ve $a_4 = b_4$ olması iki cusp formun birbirine eşit olması için yeterlidir. Bu ise ispatı bitirir.

Teorem 3.3. [6] Yukarıda ki notasyonu kabul edilsin. Bu takdirde;

$$f_2 := [\theta(X^2 + 14Y^2) - \theta(2X^2 - 7Y^2)].\theta_{id,14} \in S_{\frac{3}{2}}(\Gamma_0(56))$$

olur. Üstelik f_2 bir Hecke eigenformdur.

Teorem 3.4. $v_1 = q - q^2 - q^9 + O(q^{12})$ ve $v_2 = q^4 - q^7 - q^8 + O(q^{12})$ için $\{v_1, v_2\}$, $S_{\frac{3}{2}}(\Gamma_0(56))$ uzayının bir bazı olmak üzere;

$$f_2 = 2v_1 - 2v_2 \text{ dir.}$$

İspat. Teorem 3.2 ve Teorem 2.3'deki argümanlar kullanılarak $\dim(S_{3/2}(\Gamma_0(56)))=2$ olduğu ve $\{v_1, v_2\}$ kümesinin $S_{\frac{3}{2}}(\Gamma_0(56))$ cusp form uzayının bir bazı olduğu görülebilir. Bu durum için Sturm sınırı 5'dir. Öte yandan

$$\begin{aligned} \theta(X^2 + 14Y^2) &= 1 + 2q + 2q^4 + 2q^9 + 2q^{14} + 4q^{15} + 2q^{16} + 4q^{18} + 4q^{23} + O(q^{25}), \\ \theta(2X^2 + 7Y^2) &= 1 + 2q^2 + 2q^7 + 2q^8 + 4q^9 + 4q^{15} + 2q^{18} + O(q^{25}) \end{aligned}$$

ve

$$\theta_{id,14} = 1 + 2q^{14} + 2q^{56} + O(q^{100})$$

Olup

$$f_2 = 2q - 2q^2 + 2q^4 - 2q^7 - 2q^8 - 2q^9 + 2q^{14} + 4q^{15} - 2q^{16} + 6q^{18} - 4q^{21} - 4q^{22} + O(q^{25})$$

olarak elde edilir. O halde $f_2 = c_1 v_1 + c_2 v_2$ olacak şekilde c_1 ve c_2 sayıları vardır. Buradan $c_1 = 2$ ve $c_2 = -2$ elde edilir. Eşitliğin her iki yanının ilk 5 Fourier katsayısı birbirine eşit olduğu için bu iki cusp form Sturm sınırı gereği birbirine eşittir.

Teorem 3.5. [6] Yukarıda ki notasyonu kabul edilsin. Bu takdirde;

$$f_3 := [\theta(3X^2 - 2XY + 23Y^2) - \theta(7X^2 + 6XY + 7Y^2)].\theta_{id,17} \in S_{\frac{3}{2}}(\Gamma_0(68))$$

olur. Üstelik f_3 bir Hecke eigenformdur.

Teorem 3.6. $v_1 = q - q^2 + q^4 - q^8 - q^9 + O(q^{12})$, $v_2 = q^3 - q^7 - q^{11} + O(q^{12})$ ve $v_3 = q^5 - q^6 - q^7 + q^{10} + O(q^{12})$ için $\{v_1, v_2, v_3\}$, $S_{\frac{3}{2}}(\Gamma_0(68))$ uzayının bir bazı olmak üzere;

$$f_3 = 2v_2 \text{ dir.}$$

İspat. Teorem 3.2 ve Teorem 2.3'deki argümanlar kullanılarak $\dim(S_{3/2}(\Gamma_0(68)))=2$ olduğu ve $\{v_1, v_2, v_3\}$ kümesinin $S_{\frac{3}{2}}(\Gamma_0(68))$ cusp form uzayının bir bazı olduğu görülebilir. Bu durum için Sturm sınırı 6'dır. Öte yandan

$$\begin{aligned} \theta(3X^2 - 2XY + 23Y^2) &= 1 + 2q^3 + 2q^{12} + 2q^{23} + 2q^{24} + O(q^{25}), \\ \theta(7X^2 + 6XY + 7Y^2) &= 1 + 2q^7 + 2q^{11} + 2q^{12} + 2q^{24} + o(q^{25}) \end{aligned}$$

ve

$$\theta_{id,17} = 1 + 2q^{17} + 2q^{68} + O(q^{100})$$

olup

$$f_3 = 2q^3 - 2q^{17} - 2q^{11} + 4q^{20} + 2q^{23} - 4q^{24} + O(q^{25})$$

olarak elde edilir. O halde $f_3 = c_1 v_1 + c_2 v_2 + c_3 v_3$ olacak şekilde c_1, c_2 ve c_3 sayıları vardır. Buradan $c_1 = 0, c_2 = 2$ ve $c_3 = 0$ elde edilir. Bir kez daha Teorem 2.4 gereği ispat bitmiş olur.

Uyarı 3.7. Makalenin kapsamında olmadığı için eliptik eğriler konusuna yer verilmemiştir. Ancak Modülerite Teoremi ve Shimura Yükseltmesi kullanılarak f_1 Hecke eigenformunun “11a1” Cremona etiketli, f_2 Hecke eigenformunun “14a1” Cremona etiketli ve son olarak f_3 Hecke eigenformunun “17a1” Cremona etiketli eliptik eğriye karşılık geldiği söylenebilir. Modüler formlar ile eliptik eğriler arasındaki “L-serileri” yardımıyla elde edilen bu “büyülü” ilişkinin sayısal örneklerle hissedilmesi okuyucuya bırakılmıştır, Magma ve Pari/GP programları bu örneklerde etkin olarak kullanılabilir [5].

3. Sonuç ve Öneriler

Literatürde herhangi bir ağırlıktaki yarım tamsayı ağırlıklı Hecke eigenformların sistematik seçimi açık problem olarak yer almaktadır. Bu çalışmada kullanılan $3/2$ ağırlıklı cusp formlar aslında Hecke eigenformlardır ve [6] çalışmasının önemini gösterir. Öte yandan f_1 , f_2 ve f_3 Hecke eigenformlarının Fourier açılımlarına dikkat edilirse pozitif terimlerin sayısı ile negatif terimlerin sayısı birbirine oldukça yakındır. Bu sürpriz bir sonuç değildir. Bruinier-Kohnen İşaret Eşdağılım Konjektürü’nün sayısal olarak desteklendiği bir durumdur. Yarım tamsayı ağırlıklı Hecke eigenformların sistematik seçimi problemi ve Bruinier-Kohnen İşaret Eşdağılım Konjektürü birinci yazarın aşağıdaki Tübitak araştırma projesinin iki problemidir ve özellikle ikincisi literatürde yer alan zor problemlerden birisidir.

Teşekkür

Bu çalışma ayrı ayrı ve kısmi olarak 118F148 nolu Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 1001 projesi ve Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi 2018-01.BŞEÜ.04-01 nolu projesi tarafından desteklenmektedir.

Kaynaklar

- [1] Bosma W., Cannon J., Playout C. 1997. The Magma Algebra System I, The User Language. J. Symbolic Comput., 24: 235-265.
- [2] Cohen H., Oesterlé J. 1977. Dimensiones des espaces de formes modulaires, Modular Functions of One Variable. VI (Proc. Second Internat. Conf., Univ. Bonn, Bonn), Springer, 69-78.
- [3] Cohen H., Strömberg F. 2017. Modular Forms: A Classical Approach. Amer. Math. Society, Graduate Studies in Mathematics, 179.
- [4] Cohen H. 2019. Modular Forms, Notes from International Autumn School on Computational Number Theory (Tutorials, Schools, and Workshops in the Mathematical Sciences). Eds: Ilker İnam and Engin Büyükaşık, 3-62.
- [5] Cremona Database 2019. <https://johncremona.github.io/ecdata/> (Erişim Tarihi: 19.07.2019).
- [6] Frey G. 1994. Construction and Arithmetical Applications of Modular Forms of Low Weight. CRM Proceedings & Lecture Notes Amer. Math. Soc., 4: 1-21.
- [7] Pari/GP Computer Algebra System 2019. <https://pari.math.u-bordeaux.fr> (Erişim Tarihi: 19.07.2019).
- [8] Stein W. 2007. Modular Forms, a Computational Approach. Amer. Math. Society, Graduate Studies in Mathematics, 79.

Araştırma Makalesi / Research Article

Denizli İlinin Peyzaj Bitkileri Üzerinde Taksonomik Bir Çalışma

Fazlı ÖZTÜRK*, Akif ACAR

*Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü, Van
(ORCID: 0000-0003-1728-7944)*

Öz

Bu çalışma, 2014-2016 yılları arasında Denizli ilinin rekreasyon alanlarında kullanılan süs bitkilerinin lokaliteleri ve özelliklerinin tespit edilmesi amacıyla yapılmıştır. Araştırma alanını Adalet Parkı, Çamlık Parkı, Eskişehir Parkı, İncilipınar Vali Recep Yazıcıoğlu Parkı, Servergazi Parkı, Sümer Parkı, Yunus Emre Parkı oluşturmaktadır. İncelenen bitki taksonlarının alerjen özelliği, boyları, bölümü, çiçek rengi, çiçeklenme zamanı, familyası, formu, orijini ve Türkiye'deki yayılış alanı özellikleri tespit edilmiştir. Yapılan araştırma sonucunda 31 takım, 57 familyaya ait 30 kültür, 1 alttür ve 146 bitki türü olmak üzere toplam 165 takson tespit edilmiştir. Bu taksonların 58'i ağaç, 57'si çalı, 24'ü çiçek ve otsu bitki, 12'si yer örtücü, 7'si kaya ve sulak alan bitkisi ve 7'si sarılıcı ve tırmanıcı formundadır. Taksonların 21'i açık tohumlu, 144'ü ise kapalı tohumludur. Kapalı tohumlu taksonların 19'u tek çenekli, 125'i ise çift çeneklidir. Araştırma sonucu saptanan 165 bitkiden 14'ünün alerjen özellikte olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Denizli, Peyzaj, Süs bitkileri, Rekreasyon.

A Taxonomic Study on Landscape Plants Used in Denizli

Abstract

The aim of this study to detect the properties and locations of ornamental plants which were used in recreations areas in Denizli between 2014 and 2016. Survey area was formed by Adalet Park, Çamlık park, Eskişehir Park, Vali Recep Yazıcıoğlu Park, Servergazi park, Sümer Park and Yunus Emre Park. The allergenic properties, heights, sections, flower colors, flowering times, families, forms and origins of inspected plant taxa, and their distributions in Turkey were detected. As a result of this research, 31 orders, 30 cultivars belonging to 57 families, 1 subspecies, 146 plant species and so overall 165 taxa were determined. Of those taxa, 58 are trees, 57 are bushes, 24 are flowers and herbs, 12 are ground cover, 7 are rock and wetland plants and 7 are clinging and creeping plants. 21 of 10 taxa are gymnosperm and 144 of them are angiosperms. Of those angiosperm, 19 are monocots and 125 are dicots. As a consequence of the whole study, 14 of 165 plants were defined as allergenic.

Keywords: Denizli, Landscape, Ornamental Plants, Recreation.

1. Giriş

Gelişmiş ülkelerde, kentsel yeşil alanların nitelik ve nicelikleri, medeniyetin ve yaşam kalitesinin bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. Bu kapsamda, kentsel doku içinde yeşil alanların dağılımları ve büyüklükleri, kentin coğrafik ve ekolojik koşulları, demografik yapısı, halkın gelir ve eğitim düzeyi gibi pek çok faktör dikkate alınarak, kent imar planı ile bir bütünlük içinde planlanmakta ve uygulanmaktadır [1].

Ülkemizde 1950'li yıllardan itibaren köylerden kentlere her yıl artan bir göç oranı vardır. Köyden kente göçün nedenleri çeşitli şekillerde ifade edilmektedir. Ancak, en güzel ifade ile sanayileşme sürecinin sosyolojik ve ekonomik bir yansıması şeklinde açıklanabilmektedir [2].

*Sorumlu yazar: fazlioz65@yahoo.com

Geliş Tarihi: 02.04.2019, Kabul Tarihi: 31.05.2019

Hızlı kentleşme sonucunda oluşan estetik ve çevresel problemler, planlı kentsel yeşil alanların önemini artırmaktadır. İnsan kentlerde doğaya olan özlemini yeşil alanlarla gidermeye çalışılırken, kentsel yaşamın olumsuz özellikleri de maskelenmektedir. Bu kapsamda yeşil alanlar, kentsel mekânda doğal habitatlar yaratmaları ve sağlıklı çevreler oluşturmaları açısından kent makro formu ve yaşamı için önemli alanları oluşturmaktadır. Ayrıca, yaşanılabilir nitelikteki bu alanlar, çevre kalitesini hem ekolojik hem de ekonomik anlamda artırmaktadır.

Bazı bitki türleri kentsel yaşam alanlarında, insanların yeşil alan ihtiyaçlarını karşılamak ve kenti estetik açıdan zenginleştirmek amacıyla rekreasyon alanlarına kontrollü bir biçimde ekim ve dikimi yapılarak kentlerin yeşile olan ihtiyacı giderilmeye çalışılmıştır. Kentte yaşayan insanların beton yığınlarından sıkılması ve yeşil alana ihtiyaç duymalarıyla birlikte her geçen gün park ve bahçeler hızlı bir şekilde artmaktadır. Yeşil alanların artmasına paralel olarak süs bitkilerinin üretimi ve pazarlamasının da önem kazandığı görülmektedir.

Dünyada yaklaşık 20.000 doğal bitki türü süs bitkisi olarak kullanılmaktadır. Günümüzde 20.000 bitki türünden de türevlendirilerek yaklaşık 4.000.000 kültür bitkisi türetilerek süs amaçlı kullanılmaktadır [3].

Süs bitkileri, klasik anlamda insanların duygularına yönelik olarak kullanılan ve yetiştirilen bitkilerdir. Ya da, güzellik algı ve iletişim sağlayan, güzelleştiren, haz veren, duygu, mutluluk veren, estetik ve dekoratif amaçla kullanılan tüm bitkiler olarak tanımlanmaktadır. Ancak, günümüzde bu tanım genişlemiştir ve süs bitkileri, özellikle kentsel alanlarda insan ile doğa arasındaki ilişkilerin düzenlenmesi ve biyolojik konfor gibi doğrudan fiziksel ihtiyaçların karşılanmasına yönelik uygulamaların da temel materyali haline gelmiştir. Bir çok çevresel sorunu, insan yaşamı üzerinde ki olumsuz etkisinin ortadan kaldırılmasında yararlanılan temel araçlardan biri olarak görülmeye başlanmıştır.

Bu amaçla, çalışma materyalinin Denizli ili içerisinde kullanılan peyzaj bitkilerinin oluşturmaktadır. Yapmış olduğumuz bu çalışma ile, Denizli ilinde peyzaj amaçlı kullanılan taksonların tespiti yapılarak, bunlara ait bilimsel tür ismi, Türkçe ismi, familyası, formu fenolojileri ve çiçek renkleri sunulmuştur.

2. Materyal ve Metot

Araştırmanın materyalini Denizli'nin merkez ilçeleri olan Merkezefendi ve Pamukkale ilçelerinde bulunan kent parkları oluşturmaktadır. Yapılan bu çalışma 2014-2016 yılları arasında, Denizli kenti rekreasyon alanlarından toplanan bitki örnekleri, çekilen fotoğraflar ve floristik listelerden oluşmaktadır.

Araştırma alanını, Adalet Parkı, Çamlık Parkı, Eskişehir Parkı, Vali Recep Yazıcıoğlu Parkı, Servergazi Parkı, Sümer Parkı, Yunus Emre Parkı ve kent rekreasyon alanları oluşturmaktadır.

Araştırma yöntemi olarak 2014-2016 yılları arasında vejetasyon dönemi içerisinde bitki teşhisi amaçlı arazi çalışmaları yapılmıştır. Bitkilerin, yerli kültür ve yabancı kültür (ekzotik) teşhislerinde, Denizli Park ve Bahçeler Müdürlüğü'nden özellikle ekzotik bitkiler, ticari adları ve kültür epitetleri konusunda ticari etiketleme belgelerinden destek alınmıştır. Bitkilerin teşhisinde Davis [4], Davis ve arkadaşları [5], Güner ve arkadaşları [6], Tuzlacı [7] ve Oluk [8]'un eserlerinden faydalanılmıştır. Ticari olarak, ağaç ve otsu mevsimliklerin ulusal ve uluslararası bitki tescil listeleri çeşitli eserlerdeki ve kaynaklardaki literatürler kullanılarak taksonomik listeleri hazırlanmıştır. Ayrıca, teşhislerde kültür atlaslarından ve araştırma alanıyla ilgili literatürlerde de istifade edilmiştir [12-14,16,21,24-27].

Yapılan arazi çalışmaları sonucunda parklarda bulunan bitkilerin fotoğrafları çekilmiştir. Tüm bitkilerin latince tür isimleri alfabetik düzende verilmiştir. Çalışmalar sonucu belirlenen türlerin Türkçe adı, familyası, formu, çiçeklenme zamanı ve çiçek rengi özellikleriyle birlikte çizelge halinde sunulmuştur. Bitki lokaliteleri, Denizli ilinin çalışılan tüm parkları listelenerek lokalite numaraları verilmiştir. Numaralar teşhisi yapılan bitkilerin latince isminin sonuna lokalite nosu olarak yazılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Denizli ilinin rekreasyon alanlarında yapılan bu araştırma sonucunda; 31 takım, 57 familyaya ait 30 kültür, 1 alttür ve 146 bitki türü olmak üzere toplam 165 takson tespit edilmiştir.

Bu taksonların, 58'i ağaç, 57'si çalı, 24'ü çiçek ve otsu bitki, 12'si yer örtücü, 7'si kaya ve sulak alan bitkisi ve 7'si sarılıcı ve tırmanıcı formundadır. Taksonların 21'i açık tohumlu, 144'ü ise kapalı tohumludur. Kapalı tohumlu taksonların 19'u tek çenekli, 125'i ise çift çeneklidir. Araştırılan bitki türlerinden 12'si tek yıllık, 153'ü ise çok yıllıktır. Araştırma sonucu saptanan 165 bitkiden 14'ünün alerjen bitkiler grubunda yer aldığı belirlenmiştir. Taksonomik çalışma sonucunda tespit edilen bazı bitkiler ve özellikleri çizelge halinde sunulmaktadır (Tablo 1).

Lokaliteler: 1-Adalet Parkı, 2-Çamlık Parkı, 3-Eskihisar Parkı, 4-İncilipınar Vali Recep Yazıcıoğlu Parkı, 5-Servergazi Parkı, 6-Sümer Parkı, 7-Yunus Emre Parkı.

Tablo 1. Denizli ilinin parklarında kullanılan peyzaj bitkileri ve özellikleri

Tür İsmi-Lokalite No	Türkçe Adı	Familya	Formu	Çiçek Zamanı	Çiçek Rengi
<i>Abelia x grandiflora</i> Rehd. 1,3,5,7	Kelebek Çalısı	<i>Caprifoliaceae</i>	Çalı	Mayıs-Haziran	Beyaz-Pembe
<i>Abelia x grandiflora</i> Rehd. 'Variegata'. 5,6,7	Kelebek Çalısı	<i>Caprifoliaceae</i>	Çalı	Mayıs-Haziran	Beyaz-Pembe
<i>Acer negundo</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Dişbudak Akçaağaç	<i>Spindaceae</i>	Ağaç	Nisan-Mayıs	Sarı-Beyaz
<i>Acer negundo</i> L. 'variegatum' 1,2,4,5,6,7	Dişbudak Akçaağaç	<i>Spindaceae</i>	Ağaç	Nisan-Mayıs	Sarı-Beyaz
<i>Acer platanoides</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Çınar Akçaağaç	<i>Spindaceae</i>	Ağaç	Nisan-Mayıs	Sarı
<i>Acer pseudoplatanus</i> L. 1,3,6,7	Yalancı Çınar	<i>Spindaceae</i>	Ağaç	Nisan-Mayıs	Sarı-Yeşil
<i>Achillea wilhelmsii</i> C.Koch. 2,4,5	Civan Perçemi	<i>Asteraceae</i>	Çiçek ve Otsu	Mart-Haziran	Sarı
<i>Aesculus hippocastanum</i> L. 3,5,6,7	At Kestanesi	<i>Sapindaceae</i>	Ağaç	Mayıs-Haziran	Pembe-Beyaz
<i>Agapanthus albus</i> L. 1,2,5,7	Afrika Zambağı	<i>Agapanthaceae</i>	Çiçek ve Otsu	Mart-Haziran	Beyaz
<i>Agapanthus sapphire</i> L. 1,2,5,7	Afrika Zambağı	<i>Agapanthaceae</i>	Çiçek ve Otsu	Mart-Haziran	Mor
<i>Agave americana</i> L. 2,4,5,7	Sabırlık Bitkisi	<i>Amaryllidaceae</i>	Kaya ve Sulak	Temmuz-Ağustos	Sarı
<i>Ageratum houstonianum</i> Mill.	Vapur Dumanı	<i>Asteaceae</i>	Çiçek ve Otsu	Haziran-Temmuz	Mavi
<i>Ajuga reptans</i> L. 1,6,7	Dağ Mayası Otu	<i>Lamiaceae</i>	Yer Örtücü	Mart-Nisan	Mor
<i>Albizia julibrissin</i> Duraz. 1,2,6,7	Gülbrişim	<i>Fabaceae</i>	Ağaç	Haziran-Temmuz	Pembe
<i>Alcea rosea</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Gül Hatmi	<i>Malvaceae</i>	Çiçek ve Otsu	Mayıs-Haziran	Beyaz-Kırmızı
<i>Antirrhinum majus</i> L. 3,6,7	Aslanağzı	<i>Scrophulariaceae</i>	Çiçek ve Otsu	Mayıs-Haziran	Beyaz-Kırmızı
<i>Aster amellus</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Yıldız Patı	<i>Asteraceae</i>	Çiçek ve Otsu	Temmuz-Ağustos	Beyaz-Pembe
<i>Aucuba japonica</i> Thunb. 4,5,6,7	Akuba	<i>Cornaceae</i>	Çalı	Mayıs-Haziran	Beyaz
<i>Baccharis halimifolia</i> L. 1,3,5,6,7	Zahra	<i>Asteraceae</i>	Çalı	Ağustos-Eylül	Beyaz
<i>Bambusa nana</i> Roxb. 'Aurea'. 1,2,5,6	Bambu	<i>Poaceae</i>	Çalı		
<i>Berberis thunbergii</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Kadın Tuzluğu	<i>Berberidaceae</i>	Çalı	Mayıs-Haziran	Sarı
<i>Berberis vulgaris</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Dağ Kadın Tuzluğu	<i>Berberidaceae</i>	Çalı	Mayıs-Haziran	Sarı
<i>Betula pendula</i> Roth. 1,2,3,4,5,6,7	Huş Ağacı	<i>Betulaceae</i>	Ağaç	Nisan-Mayıs	Beyaz
<i>Betula pendula</i> Roth. 'Youngii'. 1,2,3,4,5,6,7	Huş Ağacı	<i>Betulaceae</i>	Ağaç	Nisan-Mayıs	Beyaz
<i>Buddleja davidii</i> Franch. 3,4,5,6	Kelebek Çalısı	<i>Buddlejaceae</i>	Çalı	Temmuz-Ağustos	Beyaz-Mor
<i>Buxus macrophylla</i> L. 'Coco'. 1,2,3,6	Şimşir	<i>Buxaceae</i>	Çalı	Mart-Nisan	Yeşil
<i>Callistemon leavis</i> R.Br. 4,5,6,7	Fırça Çalısı	<i>Myrtaceae</i>	Çalı	Nisan-Mayıs	Kırmızı
<i>Calocedrus decurrens</i> (Torr.) Florin. 3,5,6	Su Sediri	<i>Cupressaceae</i>	Ağaç	Mart-Eylül	
<i>Campsis radicans</i> Seem. 1,2,6,7	Acem Borusu	<i>Bignoniaceae</i>	Sarılıcı	Haziran-Temmuz	Kırmızı-Turuncu
<i>Canna indica</i> L. 1,2,3,5,7	Tesbih Çiçeği	<i>Cannaceae</i>	Çiçek ve Otsu	Haziran-Ağustos	Kırmızı-Sarı
<i>Carex bronze</i> L. 1,2,3,4,6,7	Kahverengi Kareks	<i>Cyperaceae</i>	Yer Örtücü	Mayıs-Kasım	Bej

<i>Carex oshimensis</i> L. 1,2,3,4,6,7	Alacalı Kareks	<i>Cyperaceae</i>	Yer Örtücü	Mayıs-Kasım	Bej
<i>Catalpa bignonioides</i> Walter. 1,2,3,4,5,6,7	Katalpa	<i>Bignoniaceae</i>	Ağaç	Haziran- Temmuz	Beyaz
<i>Cedrus atlantica</i> Endl. 1,2,3,4,5,6,7	Atlas Sediri	<i>Pinaceae</i>	Ağaç		
<i>Cedrus deodara</i> Roxb. 1,3,5,6,7	Himalaya Sediri	<i>Pinaceae</i>	Ağaç		
<i>Cedrus deodara</i> Roxb. 'Aurea'. 5,6,7	Himalaya Sediri	<i>Pinaceae</i>	Ağaç		
<i>Cerastium tomentosum</i> L. 1,2,3,5,6	Yaz Karı	<i>Caryophyllaceae</i>	Yer Örtücü	Haziran- Temmuz	Beyaz
<i>Cercis siliquastrum</i> L. 1,2,3,5	Erguvan	<i>Fabaceae</i>	Ağaç	Mayıs-Haziran	Erguvan
<i>Chamaecyparis lawsoniana</i> Parl. 1,2,6,7	Yalancı Servi	<i>Cupressaceae</i>	Ağaç	Mart-Nisan	Mavi-Siyah
<i>Cornus alba</i> L. 'Sibirica'. 1,2,3,5,6,7	Kızılcık	<i>Cornaceae</i>	Çalı	Mayıs-Haziran	Beyaz
<i>Cornus alba</i> L. 'Winterbeauty'. 1,2,3,5,6,7	Kızılcık	<i>Cornaceae</i>	Çalı	Mayıs-Haziran	Beyaz
<i>Cortaderia selloana</i> Asch.&Graebn. 2,3,4,5	Pampas Otu	<i>Poaceae</i>	Kaya ve Sulak	Ağustos-Eylül	Beyaz
<i>Cotinus coggygria</i> Scop. 1,3,5,6,7	Duman Ağacı	<i>Anacardiaceae</i>	Ağaç	Haziran- Temmuz	Mor-Pembe
<i>Cotoneaster dammeri</i> C.K.Schneid. 4,6,7	Dağ Muşmulası	<i>Rosaceae</i>	Çalı	Mayıs-Haziran	Kırmızı
<i>Cotoneaster franchetti</i> Bois. 2,4,5,7	Tibet Dağ Muşmulası	<i>Rosaceae</i>	Çalı	Mayıs-Haziran	Beyaz-Pembe
<i>Cotoneaster horizontalis</i> Decne. 2,5,7	Yayılcı Muşmula	<i>Rosaceae</i>	Çalı	Mayıs-Haziran	Pembe
<i>Crataegus monogyna</i> Jacq. 3,4,6,7	Beyaz Çiçekli Aliç	<i>Rosaceae</i>	Çalı	Mayıs-Haziran	Beyaz
<i>Cupressocyparis leylandii</i> Dallim. 1,2,3,4,5,6,7	Melez Servi	<i>Cupressaceae</i>	Ağaç	Mart-Nisan	Sarı-Turuncu
<i>Cupressus arizonica</i> Greene. 1,2,4,6,7	Arizona Selvisi	<i>Cupressaceae</i>	Ağaç	Mart-Nisan	Sarı-Turuncu
<i>Cupressus atlantica</i> Gaussen. 1,3,5,6,7	Atlas Selvisi	<i>Cupressaceae</i>	Ağaç	Mart-Nisan	Sarı-Turuncu
<i>Cupressus macrocarpa</i> Hartw. 1,2,5,6,7	Limon Selvisi	<i>Cupressaceae</i>	Ağaç	Mart-Nisan	Sarı-Turuncu
<i>Dracaena indivisa</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Pembe Çiçekli	<i>Asparagaceae</i>	Çalı	Mayıs-Haziran	Beyaz-Pembe
<i>Echinacea purpurea</i> Moench. 3,4,5,6	Ekinezya	<i>Asteraceae</i>	Çiçek ve Otsu	Haziran- Temmuz	Mor-Pembe
<i>Elaeagnus angustifolia</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Kuş İğdesi	<i>Elaeagnaceae</i>	Ağaç	Haziran- Temmuz	Sarı
<i>Elaeagnus pungens</i> Thunb. 3,6,7	Süs İğdesi	<i>Elaeagnaceae</i>	Çalı	Haziran- Temmuz	Beyaz
<i>Escallonia purpurea</i> L. 2,3,4,5	Eskalonya	<i>Escalloniaceae</i>	Çalı	Haziran Temmuz	Beyaz-Pembe
<i>Euonymus japonicum</i> Thunb. 'Aurea'. 3,4,5	Japon Taflanı	<i>Celastraceae</i>	Çalı	Nisan-Mayıs	Beyaz
<i>Euonymus japonicum</i> Thunb. 'Bravo'. 5,6,7	Japon Taflanı	<i>Celastraceae</i>	Çalı	Nisan-Mayıs	Beyaz
<i>Euonymus japonicum</i> Thunb. 'Gold'. 2,3,4,5	Japon Taflanı	<i>Celastraceae</i>	Çalı	Nisan-Mayıs	Beyaz
<i>Euphorbia pulcherrima</i> Willd. 1,2,3,4,5,6,7	Atatürk Çiçeği	<i>Euphorbiaceae</i>	Çalı	Aralık-Ocak	Beyaz-Kırmızı
<i>Festuca glauca</i> Vill. 1,2,3,4,5,6,7	Mavi Çim	<i>Poaceae</i>	Yer Örtücü	Haziran- Temmuz	Beyaz
<i>Forsythia x intermedia</i> Zabel. 2,3,5,6,7	Altın Çanı	<i>Oleaceae</i>	Çalı	Mart-Nisan	Sarı
<i>Fraxinus americana</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Amerikan Dişbudağı	<i>Oleaceae</i>	Ağaç	Mart-Nisan	Kırmızı
<i>Fraxinus excelsior</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Adi Dişbudak	<i>Oleaceae</i>	Ağaç	Nisan-Mayıs	Yeşil
<i>Gleditsia triacanthos</i> L. 4,5,7	Amerikan Glediçyası	<i>Fabaceae</i>	Ağaç	Mayıs-Haziran	Sarı
<i>Grevillea juniperina</i> R.Br. 1,2,5,7	Gravilla Çalısı	<i>Proteaceae</i>	Çalı	Mayıs-Haziran	Pembe
<i>Hebe vermicosa</i> Coc.&All. 'Variegata'. 3,5,6,7	Hebe	<i>Plantaginaceae</i>	Çalı-	Ağustos-Eylül	Beyaz-Mor
<i>Hedera helix</i> L. 2,5,6,7	Duvar Sarmaşığı	<i>Araliaceae</i>	Sarılcı	Ağustos-Eylül	Beyaz-Yeşil
<i>Hedera helix</i> L. 'variegata'. 1,2,3,4,7	Duvar Sarmaşığı	<i>Araliaceae</i>	Sarılcı	Ağustos-Eylül	Beyaz-Yeşil

<i>Hemerocallis fulva</i> L.1,2,3,4,5,6,7	Turuncu Güngüzeli	<i>Hemerocallidaceae</i>	Çiçek ve Otsu	Haziran- Temmuz	Turuncu
<i>Hibiscus syriacus</i> L. 'Tige'. 1,2,3,4,5,6,7	Ağaç Hatmi	<i>Malvaceae</i>	Çiçek ve Otsu	Haziran- Temmuz	Eflatun
<i>Hosta crispula</i> Tratt. 3,5,6,7	Hosta	<i>Asparagaceae</i>	Örtücü	Temmuz- Ağustos	Beyaz-Mor
<i>Hydrangea petiolaris</i> Siebold & Zucc. 4,5,7	Sarmaşık Ortanca	<i>Hydrangeaceae</i>	Sarılıcı-Tırma	Ağustos-Eylül	Beyaz
<i>Ilex aquifolium</i> L. 1,2,5,6,7	Çoban Püskülü	<i>Aquifoliaceae</i>	Çalı	Mayıs-Haziran	Beyaz
<i>Jasminum officinale</i> L. 1,2,3,4,6,7	Çiçekli Yasemin	<i>Oleaceae</i>	Sarılıcı- Tırma	Haziran- Temmuz	Beyaz
<i>Juniperus chinensis</i> L. 2,3,4,6,7	Çin Ardıcı	<i>Cupressaceae</i>	Çalı		Pembe-Sarı
<i>Juniperus media</i> L. 1,2,3,4,5,7	Melez Ardıç	<i>Cupressaceae</i>	Ağaç		
<i>Juniperus sabina</i> L. 1,2,3,5,6,7	Sabin Ardıcı	<i>Cupressaceae</i>	Ağaç		
<i>Juniperus sabina</i> L. 'variegata'. 1,2,3,6,7	Sabin Ardıcı	<i>Cupressaceae</i>	Ağaç		
<i>Juniperus squamata</i> L. 2,3,4,5,6	Pulsu Ardıç	<i>Cupressaceae</i>			
<i>Lagerstroemia indica</i> L. 'Nana' 3,5,6,7	Oya Ağacı	<i>Lythraceae</i>	Ağaç	Haziran- Temmuz	Beyaz-Mor
<i>Lagerstroemia indica</i> L. 'Tige'. 2,4,5,6	Oya Ağacı	<i>Lythraceae</i>	Ağaç	Haziran- Temmuz	Beyaz-Mor
<i>Laurocerasus officinalis</i> (L) Mill. 2,5,6,7	Karayemiş	<i>Rosaceae</i>	Ağaç	Nisan-Mayıs	Beyaz
<i>Lavandula angustifolia</i> Mill. 1,3,5,6	Lavanta	<i>Lamiaceae</i>	Çalımsı-Otsu	Haziran- Temmuz	Mavi-Mor
<i>Lavandula lanata</i> Boiss. 2,5,6,7	Lavanta	<i>Lamiaceae</i>	Çiçek ve Otsu	Haziran- Temmuz	Mor- Mavi
<i>Ligustrum japonicum</i> Thunb. 'Excel.'. 3,5,6,7	Japon Kurtbağrı	<i>Oleaceae</i>	Çalı	Haziran- Temmuz	Beyaz
<i>Ligustrum japonicum</i> Thunb. 'Tige'. 3,5,6,7	Japon Kurtbağrı	<i>Oleaceae</i>	Çalı	Haziran- Temmuz	Beyaz
<i>Ligustrum vulgare</i> L. 3,4,5,6,7	Adi Kurtbağrı	<i>Oleaceae</i>	Çalı	Haziran- Temmuz	Beyaz
<i>Liquidambar styraciflua</i> L. 'Tige'. 2,3,4,5,6,7	Amerikan Sığılası	<i>Altingiaceae</i>	Ağaç	Nisan-Mayıs	Sarı-Yeşil
<i>Liriodendron tulipifera</i> L. 1,3,6,7	Lale Ağacı	<i>Magnoliaceae</i>	Ağaç	Nisan-Mayıs	Beyaz-Yeşil
<i>Lonicera caprifolium</i> L. 1,2,4,5	Sarılıcı Hanmeli	<i>Caprifoliaceae</i>	Sarılıcı- Tırma	Mayıs-Haziran	Beyaz -Sarı
<i>Lonicera periclymenum</i> L. 1,2,6,7	Orman Hanmelisi	<i>Caprifoliaceae</i>	Sarılıcı- Tırma	Mayıs-Haziran	Beyaz-Kırmızı
<i>Lysimachia nummularia</i> L. 1,3,5,6,7	Sarıköz	<i>Primulaceae</i>	Yer Örtücü	Mayıs-Haziran	Sarı
<i>Mahonia aquifolium</i> Nutt. 1,2,6,7	Mahonya	<i>Berberidaceae</i>	Çalı	Mart-Nisan	Sarı
<i>Malus evereste</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Kırmızı Süs Elması	<i>Rosaceae</i>	Ağaç	Nisan-Mayıs	Beyaz-Kırmızı
<i>Malus floribunda</i> Siebold. 1,2,3,4,5,6,7	Süs Elması	<i>Rosaceae</i>	Ağaç	Nisan-Mayıs	Beyaz-Pembe
<i>Matricaria maritima</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Papatya	<i>Asteraceae</i>	Çiçek- Otsu	Nisan-Haziran	Beyaz
<i>Melia azedarach</i> L. 2,3,6,7	Tespah Ağacı	<i>Meliaceae</i>	Ağaç	Mayıs-Haziran	Beyaz-Mor
<i>Miscanthus sinensis</i> Andersson. 2,3,5,6,7	Zebra otu	<i>Poaceae</i>	Kaya- Sulak	Mayıs-Ekim	Bej
<i>Morus alba</i> L. 1,2,5,6,7	Beyaz Dut Ağacı	<i>Moraceae</i>	Ağaç	Mart-Nisan	Beyaz
<i>Morus plataniifolia</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Çınar Yapraklı Dut	<i>Moraceae</i>	Ağaç	Mart-Nisan	Beyaz
<i>Nandina domestica</i> Thunb. 2,3,6,7	Cennet Bambusu	<i>Berberidaceae</i>	Çalı	Mart-Nisan	Beyaz
<i>Nerium oleander</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Zakkum	<i>Apocynaceae</i>	Çalı	Haziran- Temmuz	Beyaz-Mor
<i>Nerium oleander</i> L. 'Nana'. 1,2,3,4,5,6,7	Zakkum	<i>Apocynaceae</i>	Çalı	Haziran- Temmuz	Beyaz-Pembe
<i>Nerium oleander</i> L. 'Variegata'. 1,2,3,4,5,6,7	Zakkum	<i>Apocynaceae</i>	Çalı	Haziran- Temmuz	Beyaz-Pembe
<i>Oenothera lindheimeri</i> Engelm. & A.Gray. 3,7	Gavura Çiçeği	<i>Onagraceae</i>	Çalı	Nisan-Mayıs	Beyaz-Pembe
<i>Olea europaea</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Zeytin Ağacı	<i>Oleaceae</i>	Ağaç	Nisan-Mayıs	Beyaz
<i>Osteospermum ecklonis</i> (DC) Norl. 4,6,7	Bodrum Papatyası	<i>Asteraceae</i>	Çiçek-Otsu	Nisan-Mayıs	Beyaz-Pembe
<i>Petunia axillaris</i> Lam. 2,3,5,6,7	Çiçekli Petunya	<i>Solanaceae</i>	Çiçek- Otsu	Nisan-Mayıs	Beyaz

<i>Petunia violacea</i> Lam. 1,2,3,6,7	Mor Çiçekli Petunya	<i>Solanaceae</i>	Çiçek- Otsu	Nisan-Mayıs	Mor-Pembe
<i>Phormium tenax</i> J.R.Forst.&G.Forst. 'Purpur'. 2	Alacalı Formiyum	<i>Xanthorrhoeaceae</i>	Kaya-Sulak	Mayıs-Haziran	Kırmızı-Sarı
<i>Phormium tenax</i> J.R.Forst.&G.Forst. 'Varie.'. 5,7	Alacalı Formiyum	<i>Xanthorrhoeaceae</i>	Kaya-Sulak	Mayıs-Haziran	Kırmızı-Sarı
<i>Photinia x fraseri</i> Lindl. 3,5,6,7	Alev Ağacı	<i>Rosaceae</i>	Çalı	Nisan-Mayıs	Beyaz
<i>Photinia serrulata</i> Lindl. 1,2,3,4,5,6,7	Alev Çalısı	<i>Rosaceae</i>	Çalı	Nisan-Mayıs	Beyaz
<i>Picea excelsa</i> (Lam.) Link. 1,2,3,4,5,6,7	Avrupa Ladini	<i>Pinaceae</i>	Ağaç		
<i>Picea pungens</i> Engelm. 1,2,3,4,5,6,7	Mavi Ladin	<i>Pinaceae</i>	Ağaç		
<i>Pinus brutia</i> Tenore. 1,2,3,4,5,6,7	Kızılcım	<i>Pinaceae</i>	Ağaç		
<i>Pinus halepensis</i> Miller. 2,3,5,6,7	Halep Çamı	<i>Pinaceae</i>	Ağaç		
<i>Pittosporum tenuifolium</i> Gaertn. 2,3,6,7	Pitosporum	<i>Pittosporaceae</i>	Çalı	Mayıs-Haziran	Kırmızı-Mor
<i>Pittosporum tobira</i> Thunb. 'Nana'. 2,3,4,5	Yıldız Çalısı	<i>Pittosporaceae</i>	Çalı	Mayıs-Haziran	Beyaz
<i>Platanus acerifolia</i> Willd. 1,2,3,4,5,6,7	KüçükYapraklı Çınar	<i>Platanaceae</i>	Ağaç	Nisan-Mayıs	Kırmızı
<i>Platanus orientalis</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Doğu Çınarı	<i>Platanaceae</i>	Ağaç	Nisan-Mayıs	Kırmızı
<i>Populus alba</i> L. 3,4,5,	Ak Kavak	<i>Salicaceae</i>	Ağaç	Nisan-Mayıs	Kırmızı-Yeşil
<i>Prunus cerasifera</i> Ehrh. 2,3,5,6	Süs Eriği	<i>Rosaceae</i>	Ağaç	Nisan-Mayıs	Beyaz
<i>Prunus serrulata</i> Lindl.1,4,5,7	Süs Kirazı	<i>Rosaceae</i>	Ağaç	Nisan-Mayıs	Beyaz-Pembe
<i>Pyracantha coccinea</i> M.Roem. 1,2,3,4,5,6,7	Ateş Dikeni	<i>Rosaceae</i>	Çalı	Mayıs-Haziran	Beyaz-Sarı
<i>Pyracantha coccinea</i> M. Roem. 'Nana'. 1,2,3,7	Ateş Dikeni	<i>Rosaceae</i>	Çalı	Mayıs-Haziran	Beyaz
<i>Pyrus calleryana</i> Decne. 2,4,6,7	Süs Armudu	<i>Rosaceae</i>	Ağaç	Nisan-Mayıs	Beyaz
<i>Quercus robur</i> L. 2,4,5,7	Saplı Meşe	<i>Fagaceae</i>	Ağaç	Nisan-Mayıs	Sarı-Yeşil
<i>Rhododendron alabamense</i> Rehder. 3,5,6,7	Orman Güllü	<i>Ericaceae</i>	Çalı	Mart-Nisan	Beyaz-Sarı
<i>Robinia pseudoacacia</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Yalancı Akasya	<i>Fabaceae</i>	Ağaç	Haziran- Temmuz	Beyaz
<i>Rosmarinus officinalis</i> L. 1,2,4,6,7	Biberiye	<i>Lamiaceae</i>	Çalı	Nisan-Mayıs	Eflatun
<i>Salix babylonica</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Salkım Söğüt	<i>Salicaceae</i>	Ağaç	Mart-Nisan	Yeşil
<i>Salix caprea</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Keçi Söğüdü	<i>Salicaceae</i>	Ağaç	Mar-Mayıs	Yeşil
<i>Salix matsudana</i> Koidz. 3,5,6,7	Çin Söğüdü	<i>Salicaceae</i>	Ağaç	Mart-Mayıs	Sarı
<i>Santolina chamaecyparissus</i> L. 1,2,5,6	Lavantin	<i>Asteraceae</i>	Örtücü	Mayıs-Haziran	Sarı
<i>Sedum spathulifolium</i> Hook. 1,2,3,7	Sedum	<i>Crassulaceae</i>	Kaya-Sulak	Mayıs-Haziran	Beyaz-Sarı
<i>Senecio cineraria</i> DC. 2,5,6,7	Kül Çiçeği	<i>Asteraceae</i>	Çalı	Mayıs-Haziran	Sarı
<i>Sophora japonica</i> L. 1,4,5,6	Sofora	<i>Fabaceae</i>	Ağaç	Haziran- Temmuz	Beyaz-Pembe
<i>Spiraea japonica</i> L.f. 3,5,6	Japon İspiryası	<i>Rosaceae</i>	Çalı	Nisan-Mayıs	Mor-Pembe
<i>Spiraea vahaoutii</i> L. 5,6,7	Keçi Sakalı	<i>Rosaceae</i>	Çalı	Nisan-Mayıs	Beyaz
<i>Syringa vulgaris</i> Mill. 1,2,3,4,5,6,7	Adi Leylak	<i>Oleaceae</i>	Çiçek-Çalı	Nisan-Mayıs	Eflatun-Beyaz
<i>Tagetes erecta</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Kadife Çiçeği	<i>Asteraceae</i>	Otsu	Mayıs-Ağustos	Sarı-Turuncu
<i>Thuja occidentalis</i> L. 2,3,6,7	Batı Mazısı	<i>Cupressaceae</i>	Ağaç	Mart-Nisan	Kırmızı-Siyah
<i>Thuja occidentalis</i> L. 'Rheingold'. 3,5,6	Batı Mazısı	<i>Cupressaceae</i>	Ağaç	Mart-Nisan	Kırmızı-Siyah
<i>Thuja occidentalis</i> L. 'Smaragd'. 2,5,6,7	Batı Mazısı	<i>Cupressaceae</i>	Ağaç	Mart-Nisan	Kırmızı-Siyah
<i>Thuja orientalis</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Doğu Mazısı	<i>Cupressaceae</i>	Ağaç	Mart-Nisan	Sarı-Turuncu
<i>Thymus citriodorus</i> Schreb. 2,3,5,6,7	Limon Kekliği	<i>Lamiaceae</i>	Yer Örtücü	Mayıs-Haziran	Mor-Pembe
<i>Thymus serpyllum</i> L. 1,2,3,6,7	Yabani Kekik	<i>Lamiaceae</i>	Yer Örtücü	Mayıs-Haziran	Mor-Pembe
<i>Thymus vulgaris</i> L. 1,2,3,4,6,7	Bahçe Kekliği	<i>Lamiaceae</i>	Yer Örtücü	Mayıs-Haziran	Mor-Pembe
<i>Tilia americana</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Amerikan İhlamuru	<i>Tiliaceae</i>	Ağaç	Haziran- Temmuz	Beyaz-Sarı

<i>Trachycarpus fortunei</i> Hook. 2,5,6	Gümüşü Ihlamur	<i>Liliaceae</i>	Ağaç	Haziran- Temmuz	
<i>Tulbaghia violacea</i> Harv. 3,6,7	Sosyete Sarımsağı	<i>Amaryllidaceae</i>	Kaya- Sulak	Nisan-Mayıs	Beyaz-Mor
<i>Tulipa celsiana</i> DC. 1,2,3,4,5,6,7	Lale	<i>Liliaceae</i>	Çiçek-Otsu	Nisan-Mayıs	Sarı
<i>Tulipa grengiolensis</i> Thommen. 1,2,3,4,5,6,7	Grengeols Lalesi	<i>Liliaceae</i>	Çiçek-Otsu	Nisan-Mayıs	Sarı
<i>Tulipa orphanidea</i> Boiss. 1,2,3,4,5,6,7	Manisa Lalesi	<i>Liliaceae</i>	Çiçek-Otsu	Mart-Nisan	Kırmızı
<i>Verbena hastata</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Mine Çiçeği	<i>Verbenaceae</i>	Çiçe- Otsu	Haziran- Temmuz	Mor
<i>Viburnum opulus</i> L. 3,5,6	Adi Kartopu	<i>Caprifoliaceae</i>	Çalı	Mayıs-Haziran	Beyaz
<i>Viburnum tinus</i> L. 2,5,6,7	Tüylü Kartopu	<i>Caprifoliaceae</i>	Çalı	Mayıs-Haziran	Beyaz
<i>Vinca major</i> L. 'Variegata' . 3,5,6,7	Cezayir Menekşesi	<i>Apocynaceae</i>	Yer Örtücü	Nisan-Mayıs	Eflatun
<i>Viola tricolor</i> L. 1,2,3,4,5,6,7	Hercai Menekşe	<i>Violaceae</i>	Çiçek-Otsu	Ağustos-Eylül	Kırmızı-Mor
<i>Washingtonia filifera</i> Lindl. 1,2,3,4,5,6,7	Palmiye	<i>Arecaceae</i>	Ağaç		

Denizli ilinde yürütülen bu çalışma sonucu; Adalet Parkı'nda 134 bitki türü üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu bitki türlerinden 47'si çalı, 44'ü ağaç, 21'i çiçek, 11'i yer örtücü, 6'sı kaya ve sulak alan bitkisi ve 5'i sarılıcı ve tırmanıcı formdadır. Eskişehir Parkı'nda 44 bitki türü üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu bitkilerden 14'ü ağaç, 13'ü çalı, 9'u çiçek, 4'ü yer örtücü, 2'si kaya ve sulak alan bitkisi ve 2'si sarılıcı ve tırmanıcı formdadır. Servergazi Parkı'nda 58 bitki türü saptanmıştır. Bu bitkilerden 18'i çalı, 16'sı ağaç, 11'i çiçek, 5'i yer örtücü, 4'ü kaya ve sulak alan bitkisi ve 4'ü sarılıcı ve tırmanıcı formdadır. Sümer Parkı'nda 46 bitki türü saptanmıştır. Bu bitkilerden 16'sı ağaç, 15'i çalı, 8'i çiçek, 4'ü yer örtücü, 2'si sarılıcı ve tırmanıcı ve 1'i kaya ve sulak alan bitkisi formdadır. Yunus Emre Koruluğu Parkı'nda 38 bitki türü saptanmıştır. Bu bitkilerden 14'ü ağaç, 12'si çalı, 7'si çiçek, 2'si sarılıcı ve tırmanıcı, 2'si yer örtücü ve 1'si kaya ve sulak alan bitkisi formdadır. Çamlık Parkı'nda 93 bitki türü saptanmıştır. Bu bitkilerden 39'u ağaç, 30'u çalı, 10'u çiçek, 6'sı yer örtücü, 4'ü sarılıcı ve tırmanıcı ve 4'ü kaya ve sulak alan bitkisi formdadır. İncilipınar Recep Yazıcıoğlu Kültür Parkı'nda 107 bitki türü saptanmıştır. Bu bitkilerden 35'i çalı, 32'si ağaç, 20'si çiçek, 10'u yer örtücü, 7'si kaya ve sulak alan bitkisi ve 3'ü sarılıcı ve tırmanıcı formdadır.

Yapılan bu çalışmalarda, bitki taksonlarının 21'inin açık tohumlu, 144'ünün ise kapalı tohumlu olduğu belirlenmiştir. Kapalı tohumlu taksonların 19'u tek çenekli, 125'i ise çift çeneklidir. Taksonlar familyaları açısından değerlendirildiğinde, 16'sı Rosaceae, 15'i Cupressaceae, 10'u Asteraceae ve 6'sını Caprifoliaceae ile yoğunlukları fazla olanlar sıralanmıştır. Araştırma sonuçlarına göre, taksonların 12'si tek yıllık, 153'ü çok yıllıktır. Türlerin iç mekan ve dış mekan kullanma durumuna göre 40'ı iç mekan bitkisi, 125'i dış mekan bitkisidir. Türlerin aromatik olma durumlarına göre değerlendirildiğinde 14'ü aromatik, 151'i ise aromatik değildir. Denizli'nin 1997 yılında toplam yeşil alan miktarı 1.327.000 m² ve kişi başına düşen yeşil alan miktarının 1.625 m² tespit edilmiş ve bu miktarın olması gereken 7 m²'nin altında olduğu saptanmıştır [11,15,17,18]. Son 10 yılda yapılan parklar ve çevre düzenlemeleri ile bu sayı yaklaşık 5 kat artarak 12.5 m²'ye ulaşmıştır. 1999 yılında yayınlanan 3194 sayılı imar kanununa bakıldığında belediye ait olan yerlerde nüfus ne olursa olsun kişi başına aktif yeşil alan miktarı 10m² olarak belirlenmiştir [12,20]. Ayrıca, Dünya'da New York, Paris ve Kopenhag gibi gelişmiş kentlerde kişi başına düşen yeşil alan miktarının 40 m²'den fazla olduğu görülmektedir [17,19]. Rakamlara baktığımızda Denizli'de yapılan çalışmanın ülke düzeyinde yeterli ve olumlu olduğu fakat yurtdışında gelişmiş kent düzeylerine göre değerlendirildiğinde eksik olduğu gözlenmiştir.

Parklarda bitki çeşitliliğini çoğunlukla mevsimlik çiçeklerin oluşturduğu görülmektedir. Daha çok öbekler halinde kullanılan mevsimlik çiçekler, çeşitli renkleriyle parkların daha estetik görünmesini sağlamışlardır. Mevsimlik çiçeklerde yıllara göre değişiklik yapıldığı saptanmıştır. 2014-2015 yılları vejetasyon döneminde ağırlıklı olarak kadife çiçeği ve pervane Çiçeği kullanılırken, 2015-2016 yılları vejetasyon döneminde ise lale ve menekşe çiçeği kullanıldığı görülmüştür. Çalışma alanlarında *Juniperus*, *Buxus*, *Cotoneaster* ve *Euonymus* cinslerinin yoğun olarak kullanıldığı gözlenmiştir. *Juniperus* cinsinin soğuğa dayanıklı, her türlü toprağa uyumlu ve budamaya elverişli olması, *Cotoneaster* ve *Euonymus* cinslerinin yöre iklimine uygun olması ve *Buxus* cinsinin herdem yeşil oluşu, bordür bitkisi olarak kullanılabilmesi ve budanarak şekil verilerek topiari sanatında kullanılabilir olması sebebiyle bu bitkilerin yoğun olarak kullanıldığı görülmüştür. Elde edilen bitkilerin kültivar olanları

incelendiğinde, en fazla '*Variegata*' kùltivarının olduğu gör÷lmüştür. Araştırma alanında '*Aurea*', '*Nana*' ve '*Tige*' kùltivarlarının da yoğun olarak bulunduğu saptanmıştır.

4. Sonuç ve Öneriler

Yaptığımız çalışmalar sonucunda, Denizli il merkezinde endemik bitki türüne rastlanılmamıştır. Araştırma alanlarımız arasında bulunan Eskihisar Parkı'nın şehir merkezinden uzak ve güvenlik açısından iyileştirilebilir durumda olduğu söylenebilir. Sümer Parkı'nın, şehir merkezinde fakat endüstriyel alanlara yakın olmasının dezavantaj olduğu gör÷lmüştür.

Alerjen polen içeren *Acer negundo*, *Acer pseudoplatanus*, *Aesculus hippocastaneum*, *Betula pendula*, *Fraxinus excelsior*, *Ligustrum vulgare*, *Morus alba*, *Platanus orientalis*, *Populus alba*, *Robinia pseudoacacia*, *Salix albave Salix babylonica* araştırma alanında sıkça karşılaşılan cinsler olduğu tespit edilmiştir [9]. Ayrıca, parklarda sıkça kullanılan *Agave americana* bitkisinin özünün alerjen etkisi vardır [10]. İnsanlar bahar aylarında polen alerjilerine karşı hassas olabilir. Bu nedenle park ve rekreasyon alanlarının girişlerinde uyarıcı veya açıklayıcı levhalar konulabilir.

Bu çalışma, Türkiye doğal, kültür ve egzotik florasının biyoenvanterine katkı sağlayacağı ve diğer bilimsel çalışmalara da ışık tutacağı kanaatindeyiz.

Teşekkür

Bu çalışmada desteklerini gördüğümüz Dr. Cihat ÖLÇÜCÜ'ye teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Küçük V. 2002. Isparta Kenti Yol Ağaçlandırmaları Üzerine Araştırmalar. SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- [2] Zhang K.H., Song S. 2003. Rural-Urban Migration and Urbanization in China: Evidence from Time-Series and Cross-Section Analyses. *China Economic Review*, 14: 386-400.
- [3] Öztürk F., Ölçücü C. 2012. *Hyacinthus orientalis* subsp. *chionophilus*'un (Liliaceae) Türkiye'deki Yayılışı. 21. Ulusal Biyoloji Kongresi, 3-7 Eylül 2012, İzmir.
- [4] Davis P.H. 1965-1988. *Flora of Turkey and the East Aegean Islands* (Vol 1-9 and Supplement). Edinburgh Univ. Press, Edinburgh.
- [5] Davis P.H., Mill R.R., Tan K. 1988. *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. (Vol. 10). Edinburgh Univ. Press, Edinburgh.
- [6] Güner A., Özhatay N., Ekim T., Başer K.H.C. 2000. *Flora of Turkey and the East Aegean Island* Vol. 11. Edinburgh Univ. Press, Edinburgh.
- [7] Tuzlacı E. 2010. Türkiye'nin Bahçe Bitkileri ve Kent Çiçekleri. Türkiye İş Bankası yayınları, Ser. No: 11213, İstanbul.
- [8] Oluk S. 1999. Babadağ (Denizli)'ın Flora ve Vejetasyonu. E.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İzmir.
- [9] Pehlivan S. 1995. Türkiye'nin Alerjen Polenleri Atlası. Ünal ofset, Ankara.
- [10] Sin A.B., Pınar N.M., Mısırlıgil Z. 2007. Polen Allerjisi Türkiye Allerjik Bitkilerine Genel bir Bakış. Engin yayınevi, I. Baskı, Ankara.
- [11] Erdem U., Nurlu E., Yıldırım T., Korkut A., Yılmaz R. 1997. Çanakkale İli Peyzaj Değerlerine Yönelik Bir İrdeleme, Yerleşim ve Çevre Sorunları: Çanakkale.
- [12] Oluk S., 1999. Babadağ (Denizli)'ın flora ve vejetasyonu. E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İzmir.
- [13] Sorger F. 2004. Türkiye Çiçekleri. Laser Ofset Matbaa, 601, Ankara.
- [14] Tuzlacı E. 2010. Türkiye'nin Bahçe Bitkileri ve Kent Çiçekleri. Türkiye İş Bankası yayınları, Ser. No: 11213, İstanbul, 885.
- [15] Yücel G.F. 2005. Park alanlarında kullanıcı memnuniyeti açısından bakımın önemi. *YTÜ Mim. Fak. E-Dergisi*, 2 (3): 176-187.
- [16] Yücel E., Yaltrık F., Öztürk M. 1995. Süs Bitkileri (Ağaçlar ve Çalılar) Ornamental Plants (Trees and Shrubs). Anadolu Üniversitesi Yayınları No: 833, Fen Fakültesi Yayınları No: 1, Anadolu Üniversitesi Basımevi, Eskişehir, 183.

- [17] Tyruainen L. 1997. The amenity value of the urban forest an application of the hedonicpricing method. *Landscape and Urban Planning*, 37: 211-222.
- [18] Aslanboğa İ. 2002. Bitkilendirmenin İlkeleri. T.C. Orman Bakanlığı Ege Ormancılık Araştırma Müdürlüğü Yayınları, İzmir.
- [19] Akbulut Ç.D., Önder S. 2011. Aksaray Kenti Açık-Yeşil Alanlarının Nitelik ve Nicelik Yönünden incelenmesi. *Selcuk Journal of Agriculture & Food Sciences / Selcuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 25 (1).
- [20] Anonim, 2011. Denizli İli 2011 Yılı Çevre Durum Raporu. Denizli Valiliği İl Çevre ve Şehircilik Müdürlüğü, Denizli.
- [21] Çiçek M., Semiz G., Çelik A. 2007. Pamukkale Üniversitesi Kınıklı Kampüsü (Denizli) ve Çevresinin Florası. *Sakarya Üniv. Fen-Edebiyat Dergisi*, 9 (1): 47-65.
- [22] Öztürk F., Ölçüçü C. 2012. *Hyacinthus orientalis* subsp. *chionophilus*'un (*Liliaceae*) Türkiye'deki yayılışı. 21. Ulusal Biyoloji Kongresi, 3-7 Eylül 2012, İzmir, 661.
- [23] Öztürk F., Çiğ A., Ölçüçü C., Başadoğan G. 2013. Natural, Aesthetic and Aromatic Plants of Lake Van Basin. *International Caucasian Forestry Symposium*, 24-26 October 2013, Artvin, 1064.
- [24] Lord T. 2003. *Flora: The Gardener's Bible: More Than 20,000 Garden Plants from Around the World (Vol 1-2)*. Cassell Publishing, United Kingdom.
- [25] Press B. 1996. *Collins Wild Guide – Trees*. Collins Press, 192, London.
- [26] Rice G. 2006. *Encyclopedia of Perennials*. Dorling Kindersley Ltd, London.
- [27] Ullman H.F. 2013. *Botanica*. H.F.Ullmann Publishing, Germany.

Araştırma Makalesi / Research Article

***Pistacia vera* L.'nin Dış Kabuğunun Antimikrobiyal Etkisi**

Şule İNCİ*, Sevda KIRBAĞ

Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 23119 Elazığ, Türkiye
(ORCID: 0000-0002-4022-5269) (ORCID: 0000-0002-4337-8236)

Öz

Pistacia vera L. (Fıstık) çerez olarak tüketilmesinin yanı sıra birçok hastalığın tedavisinde kullanılmaktadır. *P. vera*'nın antioksidan, antiinflamatuvar, hipoglisemik, antiaterojenik gibi biyolojik aktiviteleri ve içerdiği yağlarla makul miktarlarda tüketildiğinde cilt sağlığına iyi geldiği bilinmektedir. Bu çalışmada Antep fıstığı dış kırmızımsı kabuğunun metanol, etanol ve hekzan gibi çözücüler kullanılarak elde edilen ekstraktlarının antimikrobiyal aktivitesi disk difüzyon metoduna göre tespit edilmiştir. Çalışma için *Staphylococcus aureus* ATCC25923, *Pseudomonas aeruginosa* DMS50071, *Klebsiella pneumoniae* ATCC700603, *Escherichia coli* ATCC25322, *Bacillus subtilis* ATCC6633, *Bacillus megaterium* DSM32 ve *Staphylococcus cohnii* DSM 20260 gibi bakteriler, fungus olarak *Candida albicans* FMC17 ve *Candida glabrata* ATCC66032, dermatofitlerden *Trichophyton sp.* ve *Epidermophyton sp.* mikroorganizmaları kullanılmıştır. Sonuçta *P. vera*'nın dış kabuğunun metanol, etanol ve hekzan ekstraktları mikroorganizmaların gelişimini farklı oranlarda inhibe etmiştir (8-20 mm inhibisyon zonu). *P. vera*'nın en iyi antimikrobiyal etkiyi etanol ekstraktında gösterdiği tespit edilmiştir. Bu ekstraktın en fazla *C. glabrata*'nın gelişimini engellediği (20 mm inhibisyon zonu) belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: *Pistacia vera*, Tıbbi Bitki, Antimikrobiyal Aktivite.

Antimicrobial Effect of *Pistacia vera* L.'s Outer Shell

Abstract

Pistacia vera L. (Pistachio) is used in the treatment of many diseases as well as snacks. It is known that biological activities of *P. vera* such as antioxidant, antiinflammatory, hypoglycemic, antiatherogenic and it is good for skin health when consumed in reasonable amounts with the oils it contains. In this study, antimicrobial activity of extracts of pistachio outer reddish shell obtained by using solvents such as methanol, ethanol and hexane was determined according to disc diffusion method. For the study, bacteria such as *Staphylococcus aureus* ATCC25923, *Pseudomonas aeruginosa* DMS50071, *Klebsiella pneumoniae* ATCC700603, *Escherichia coli* ATCC25322, *Bacillus subtilis* ATCC6633, *Bacillus megaterium* DSM32 and *Staphylococcus cohnii* DSM20260, *Candida albicans* FMC17 and *Candida glabrata* ATCC66032 as fungi, from dermatophytes, *Trichophyton sp.* and *Epidermophyton sp.* microorganisms were used. As a result, methanol, ethanol and hexane extracts of *P. vera*'s outer shell inhibited the development of microorganisms at different rates (8-20 mm inhibition zone). *P. vera* showed the best antimicrobial effect in ethanol extract. This extract was found to the most inhibit the growth of *C. glabrata* (20 mm inhibition zone).

Keywords: *Pistacia vera*, Medicinal Plant, Antimicrobial Activity.

1. Giriş

İnsanoğlu çok eski dönemlerden beri hastalıkların tedavisinde bitkilerden yararlanmışlardır. Bitkilerin kullanımı yöreden yöreye farklılık göstermekle birlikte bazıları açık yaralara lapa haline getirilip sürülmekte, bazıları ise kaynatılarak suyundan faydalanılmakta ya da direkt gıda olarak tüketilmektedir [1]. Günümüzde ise hala bitki ekstraktları doğal ilaçlar olarak tercih edilmektedir. Çünkü hastalık etmenine bağlı olarak dirençli suşlar ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle bitkilerden elde edilen preparatlar

*Sorumlu yazar: sule.inci@hotmail.com

Geliş tarihi: 14.04.2019, Kabul Tarihi: 06.08.2019

bu dirençli mikroorganizmalara karşı daha etkili olmaktadır [2]. Bu amaçla bitkiler sahip oldukları biyoaktif bileşenler sayesinde halk arasında geleneksel ilaç tedavilerinde her zaman kullanılmışlardır. Özellikle bağışıklık sistemi zayıf olan hastalarda antimikrobiyal ajan olarak tercih edilmektedirler [3].

Anacardiaceae familyasına ait olan *Pistacia* türleri tıbbi önemi olan aynı zaman da gıda olarak tüketilebilen süs bitkileridir. Antep fıstığı *Pistacia* türleri arasında yabani olmayan ve ekonomik değeri olan en önemli yenilebilir bir türdür [4]. Ülkemizde özellikle Güney Doğu Anadolu bölgesinde üretimi oldukça yaygın olmakla birlikte dünya sıralamasında önemli bir yere sahiptir [5]. Sert kabuklu olan *P. vera*'nın insan sağlığı üzerine olumlu etkileri bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda antioksidan, antimikrobiyal, antienflamatuvar, hipoglisemik, sitotoksik aktivite ve antiaterojenik gibi biyolojik aktiviteleri olduğu tespit edilmiştir [4, 6-9].

Bu çalışmada *Pistacia vera* (Antep Fıstığı)'nın dış kırmızımsı kabuğunun metanol, etanol ve hekzan gibi çözücüler kullanılarak elde edilen ekstraktlarının antimikrobiyal aktivitesinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Test Mikroorganizmaları

Bu çalışmada; *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Pseudomonas aeruginosa* DMS 50071, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 700603, *Escherichia coli* ATCC 25322, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Bacillus megaterium* DSM32 ve *Staphylococcus cohnii* DSM 20260 gibi bakteriler, fungus olarak *Candida albicans* FMC17 ve *Candida glabrata* ATCC 66032, dermatofitlerden *Trichophyton sp.* ve *Epidermophyton sp.* kullanılmıştır. Mikroorganizma kültürleri Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Mikrobiyoloji Laboratuvarı kültür koleksiyonundan sağlanmıştır.

2.2. Materyalin Elde Edilmesi ve Hazırlanışı

Gaziantep Nizip ilçesinde yetişen Antep fıstığı 2018 Eylül-Ekim aylarında toplanmış ve dış kırmızımsı kabukları ayrılarak elde edilmiş ve kurutulup, değirmende toz haline getirildikten sonra 50 gr alınarak 100 ml %96'lık metanol, etanol ve hekzan solventleri kullanılarak soxhlet cihazında 7 saat süreyle özüt eldesi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra rotary evaporator kullanılarak özütlerin içinde kalan alkol 40°C'de yoğunlaştırılmıştır [10-11]. Örnekler çalışmada kullanılmak için 5 mg/ml konsantrasyonda olacak şekilde hazırlanmıştır.

2.3. Mikroorganizma Kültürlerinin Hazırlanması ve Antimikrobiyal Etkinin Test Edilmesi

Antep fıstığı dış kırmızımsı kabuğunun metanol, etanol ve hekzan çözücülerini kullanılarak elde edilen ekstraktlarının antimikrobiyal aktivitesi disk diffüzyon metoduna göre tespit edilmiştir [12]. Bakteri suşları (*Staphylococcus aureus* ATCC25923, *Pseudomonas aeruginosa* DMS50071, *Klebsiella pneumoniae* ATCC700603 *Escherichia coli* ATCC25322, *Bacillus subtilis* ATCC6633, *Bacillus megaterium* DSM32 ve *Staphylococcus cohnii* DSM 20260), Nutrient Buyyon'a (Difco) aşılansak 35±1°C'de 24 saat, maya suşları (*Candida albicans* FMC17 ve *Candida glabrata* ATCC66032) Malt Ekstrakt Buyyon'da (Difco), dermatofit funguslar (*Trichophyton sp.* ve *Epidermophyton sp.*) ise Glukozlu Sabouroud Buyyon'da (Difco) 25±1°C'de 48 saat süre ile inkübe edilmiştir. Hazırlanan bakteri, maya ve fungusların buyyon'daki kültürü sırasıyla; Müeller Hinton Agar, Sabouraud Dextrose Agar ve Potato Dextrose Agar içine % 1 oranında aşılansak (10⁶ bakteri/ml, 10⁴ maya/ml, 10⁴ fungus/ml) iyice çalkalandıktan sonra 9 cm çapındaki steril petri kutularına 25 ml konularak besiyerinin homojen bir şekilde dağılması sağlanmıştır. Katılaşılan agar ortamına aseptik olarak her biri 50 µl'lik (250 µg) farklı ekstraktlar emdirilmiş olan 6 mm çapındaki antimikrobiyal diskler (Oxoid) hafifçe yerleştirildi. Bu şekilde hazırlanan petri kutuları 4°C'de 1.5-2 saat bekletildikten sonra, bakteri aşılansak plaklar 37±0.1°C'de 24 saat, maya ve dermatofit aşılansak plaklar ise 25±0.1°C'de 72 saat süre ile inkübe edilmiştir. Kontrol olarak bakteriler (Streptomisin sülfat 10 µg / disk) ve mayalar (Nystatin 30 µg / disk) için farklı standart diskler kullanılmıştır. Negatif kontrol için dimetil sülfoksit (DMSO) kullanıldı. Süre sonunda besiyeri üzerinde oluşlan inhibisyon zonları mm olarak değerlendirilmiştir. Denemeler üç tekrarlı yapılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

P. vera'nın dış kırmızımsı kabuğunun metanol, etanol, hekzan ekstraktları ve kullanılan kontrol disklerin (Streptomisin, Nystatin ve DMSO) antimikrobiyal sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Hekzan ekstraktı; *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *K. pneumoniae*, *B. megaterium*, *Trichophyton sp.* ve *Epidermophyton sp.*'ye karşı 8 mm, *S. cohnii* ve *C. albicans*'a karşı 9 mm zon çapı oluştururken 10 mm zon çapı ile en yüksek inhibisyon zonunu *B. subtilis*'e karşı gösterdiği görülmüştür (Tablo 1). Metanol ekstraktının bütün mikroorganizmaların gelişimini engellediği belirlenmiştir (8-13 mm). En yüksek antimikrobiyal aktiviteyi ise *B. subtilis*'e (13 mm) karşı gösterdiği tespit edilmiştir (Tablo 1). Etanol ekstraktı bütün mikroorganizmaları inhibe (8-20 mm) etmiş ve en yüksek inhibisyon zonunu 20 mm ile *C. glabrata*'ya karşı göstermiştir (Tablo 1). Streptomisin sülfat (10 µg / disk) test edilen bakterilerin gelişimini farklı oranlarda (10-18 mm inhibisyon zonu) engellemiştir (Tablo 1). Mayalar ve dermatofit funguslar için kullanılan Nystatin (30 µg / disk) mikroorganizmalara karşı farklı inhibisyon zonları (37-40 mm) oluşturmuştur (Tablo 1).

Tablo 1. *Pistacia vera*'nın dış kırmızımsı kabuğunun antimikrobiyal etkisi (inhibisyon zon çapları mm)

Mikroorganizmalar	AFK-Hekzan	AFK-Metanol	AFK-Etanol	Kontrol	DMSO
<i>Staphylococcus aureus</i>	8	10	8	14	-
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	8	9	10	14	-
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	8	10	14	18	-
<i>Escherichia coli</i>	-	8	8	15	-
<i>Bacillus subtilis</i>	10	13	11	14	-
<i>Bacillus megaterium</i>	8	9	10	10	-
<i>Staphylococcus cohnii</i>	9	8	11	15	-
<i>Candida albicans</i>	9	11	17	38	-
<i>Candida glabrata</i>	-	8	20	40	-
<i>Trichophyton sp.</i>	8	8	9	37	-
<i>Epidermophyton sp.</i>	8	9	15	37	-

AFK-Hekzan: Antep fıstığının dış kırmızımsı kabuğunun hekzan ekstraktı; AFK-Metanol: Antep fıstığının dış kırmızımsı kabuğunun metanol ekstraktı; AFK-Etanol: Antep fıstığının dış kırmızımsı kabuğunun etanol ekstraktı; DMSO:Dimetil Sülfoksit

P. vera'nın dış kırmızımsı kabuğunun hekzan ekstraktı *E. coli*'nin gelişimini engellemezken, , metanol (8 mm) ve etanol (8 mm) ekstreleri *E. coli*'nin gelişimini inhibe etmiştir (Tablo 1). *P. vera*'nın uçucu yağlarının *E. coli*'ye karşı 2 µL konsantrasyonunda 8 mm zon çapı görülürken 4 µL'sinde 13 mm zon çapı gösterdiği rapor edilmiştir [6]. *P. vera*'nın dış kırmızımsı kabuğunun hekzan, etanol ve metanol ekstreleri *S. aureus*, *B. megaterium* ve *C. albicans*'a karşı (8-17 mm) farklı inhibisyon zonları oluşturduğu tespit edilmiştir (Tablo 1). Aynı türün uçucu yağlarının 2-4 µL konsantrasyonlarının *S. aureus*, *B. megaterium* ve *C. albicans*'a karşı (7-26 mm) antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu yapılan çalışmada rapor edilmiştir [6]. *P. vera*'nın dış kırmızımsı kabuğunun *C. albicans*'a karşı hekzan (9mm), metanol (11mm) ve etanol (17 mm) ekstreleri antimikrobiyal aktivite göstermiştir (Tablo 1). Aynı türün lipofilik özleri ile yapılan çalışmada *C. albicans* ve *C. parapsilosis*'e karşı (16 µg / ml) antifungal aktivite, *E. coli* ve *P. aeruginosa*'ya karşı ise (128-256 µg / ml) az miktarda antibakteriyel aktivite gösterdiği rapor edilmiştir [3]. *P. vera*'nın *K. pneumoniae* ve *P. aeruginosa*'ya karşı hekzan, metanol ve etanol ekstreleri antimikrobiyal aktivite sergilediği görülmüştür (Tablo 1). *P. lentiscus*'un *K. pneumoniae*'nin gelişimini engellediği, *P. aeruginosa*'ya karşı herhangi bir etki göstermediği rapor edilmiştir [13]. *P. integerrima*'nın sulu fraksiyonlarının *B. subtilis*'e karşı (16 mm) antibakteriyel aktivite gösterdiği belirlenmiştir [14]. *P. lentiscus*'un reçinesi *H. pylori*'yi 125 µg /ml konsantrasyonda %50 inhibe ederken 500 µg / ml konsantrasyonunda %90 inhibe ettiği tespit edilmiştir [15]. Aynı türün uçucu yağlarının *S. aureus*, *E. coli* ve *B. subtilis*'in gelişimini engellediği rapor edilmiştir [16]. *P. terebinthus subsp. palestina*'nın DMSO'da çözünen ekstraktlarının *K. pneumoniae* (22 mm),

Trichophyton sp. (21 mm), *B. megaterium* (20 mm), *S. aureus* (17 mm), *E. coli* (16 m), *C. albicans* (13 mm), *C. tropicalis* (24 mm) ve *C. glabrata*'da (10 mm) yüksek bir etki gösterirken, *Epidermophyton sp.*'ye (9 mm) karşı düşük bir etki gösterdiği tespit edilmiştir [17].

4. Sonuç ve Öneriler

Enfeksiyona bağlı hastalıkların artması ve bunun sonucunda kullanılan antibiyotiklere karşı mikroorganizmaların sürekli olarak direnç göstermesi yeni ilaçların ortaya çıkmasını zorunlu kılmaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda özellikle *Pistacia* türlerinin sahip olduğu zengin besinsel değerler ve biyolojik aktiviteleri bu anlamda dikkat çekmektedir. *Pistacia*'nın farklı türlerinin ve özellikle *P. vera*'nın sahip olduğu antimikrobiyal ve antioksidan etkisine bağlı olarak insan patojen mikroorganizmalara karşı iyi bir antibakteriyel ve antifungal ajan olabileceğini, bu konuda ki araştırmaların daha fazla olması gerektiğini ve özellikle deri hastalıklarında kullanılabileceğini düşünmekteyiz.

Kaynaklar

- [1] Erdoğan A.E., Everest A. 2013. Antimikrobiyal Ajan Olarak Bitki Bileşenleri. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 6 (2): 27-32.
- [2] Faydaoğlu E., Sürücüoğlu M.S. 2011. Geçmişten Günümüze Tıbbi ve Aromatik Bitkilerin Kullanılması ve Ekonomik Önemi. Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 11 (1): 52-67.
- [3] Özçelik B., Aslan M., Orhan İ., Karaoglu T. 2005. Antibacterial, antifungal, and antiviral activities of the lipophylic extracts of *Pistacia vera*. Microbiological Research, 160-159-164.
- [4] Rauf A., Patel S., Uddin G., Siddiqui B.S., Ahmad B., Muhammad N., Mabkhot Y.N., Hadda T.B. 2017. Phytochemical, ethnomedicinal uses and pharmacological profile of genus *Pistacia*. Biomedicine & Pharmacotherapy, 86: 393-404.
- [5] Çağlar A., Tomar O., Vatansever H., Ekmekçi E. 2017. Antepfıstığı (*Pistacia vera* L.) ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri. Akademik Gıda, 15 (4): 436-447.
- [6] Alma M.H., Nitz S., Kollmannsberger H., Dıgırak M., Efe F.T., Yılmaz N. 2004. Chemical Composition and Antimicrobial Activity of the Essential Oils from the Gum of Turkish *Pistachio* (*Pistacia vera* L.). Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52 (12): 3911-3914.
- [7] Orhan I., Kupeli E., Aslan M., Kartal M., Yesilada E. 2006. Bioassay-guided evaluation of anti-inflammatory and antinociceptive activities of *Pistachio* (*Pistacia vera* L.). Journal of Ethnopharmacology, 105 (1-2): 235-240.
- [8] Almedhar H., Abdallah H., Osman A., Abdel-Sattar E. 2012. In vitro cytotoxic screening of selected Saudi medicinal plants. Journal of Natural Medicines, 66: 406-412.
- [9] Gentile C., Tesoriere L., Butera D., Fazzari M., Monastero M., Allegra M., Livrea M.A. 2007. Antioxidant activity of sicilian *Pistachio* (*P. vera* L. Var. Bronte) nut extract and its bioactive components. Journal of Agricultural Food Chemistry, 55: 643-648.
- [10] Khan N.H., Kamal M.S.A., Rahman M. 1988. Antibacterial activity of *Euphorbia thymifolia* Linn. Indian Journal of Medical Med Research, 87: 395-397.
- [11] Karaca O. 2010. Türkiye'de Kekik Adı İle Anılan Bitkiler Konusunda Yapılan Çalışmaların Envanteri. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 435s, Adana.
- [12] Collins C.H., Lyne P.M. 1987. Mikrobiyolojik Methots. Butter Morths and Co (Publishers) Ltd., London, 450 pp.
- [13] Mharti F.Z., Lyoussi B., Abdellaoui A. 2011. Antibacterial activity of the essential oils of *Pistacia lentiscus* used in Moroccan folkloric medicine. Natural Product Communications, 6 (10): 1505-1506.
- [14] Bibi Y., Nisa S., Chaudhary F.M., Zia M. 2011. Antibacterial activity of some selected medicinal plants of Pakistan. BMC Complementary & Alternative Medicine, 11: 52.
- [15] Marone P., Bono L., Leone E., Bona S., Carretto E., Perversi L. 2001. Bactericidal activity of *Pistacia lentiscus* mastic gum against *Helicobacter pylori*. Journal of Chemotherapy, 13 (6): 611-614.

- [16] Koutsoudaki C., Krsek M., Rodger A. 2005. Chemical composition and antibacterial activity of the essential oil and the gum of *Pistacia lentiscus* var. Chia. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53 (20): 7681–7685.
- [17] Erecevit P., Kırbağ S. 2017. Antimicrobial activity of some plant species used for the medical purpose in Turkey. The Journal of Phytopharmacology, 6 (2): 93-97.

Araştırma Makalesi / Research Article

(p, q) -Baskakov Operators

Nazlım Deniz ARAL*

*Bitlis Eren University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Mathematics, Bitlis, Turkey
(ORCID: 0000-0002-8984-2620)*

Abstract

In the present paper, we give a new analogue of Baskakov operators and we call them (p, q) -Baskakov operators which are a generalization of q -Baskakov operators. We obtain their respective formulae for central moments. Also, we study the rate of convergence and approximation properties for these operators using the modulus of smoothness.

Keywords: (p, q) -calculus, Korovkin's theorem, Baskakov operators, Modulus of continuity.

(p, q) -Baskakov Operatörleri

Öz

Bu çalışmada q -Baskakov operatörünün bir genelleşmesi olan (p, q) -Baskakov operatörü olarak adlandırılan Baskakov operatörünün yeni bir türü tanıtılmıştır. Merkezi momentler için formüller elde edilmiştir. Aynı zamanda süreklilik modülü kullanılarak bu operatörlerin yaklaşım özellikleri ve yakınsama oranı çalışılmıştır.

Anahtar kelimeler: (p, q) -analiz, Korovkin teoremi, Baskakov operatörleri, Süreklilik modülü.

1. Introduction

The quantum calculus (q -calculus) which is an ordinary calculus without taking limits has a lot of applications in various areas such as quantum theory, mathematics, theory of relativity and mechanics. Jackson [1] introduced q -functions in the beginning of the twentieth century and developed q -calculus. In the approximation theory, q -Bernstein polynomials were first presented as the applications of q -calculus by Lupas [2]. q -analogues of the well known operators have been proposed and their approximation behavior has been discussed (see [3-19]). After that various generalization of the q -Baskakov operators were introduced and their approximation properties have been studied in [4-7].

Recently, the (p, q) -calculus which the extension of the q -calculus to post-quantum calculus has been discussed by researchers in approximation theory. The (p, q) -calculus has been used efficiently not only in the approximation theory but also in different sciences areas such as differential equations, hypergeometric function, lie group, field theory and physical sciences. Many researchers have transferred well-known positive linear operators to the (p, q) -calculus and advantages of (p, q) analogue of them have intensively investigated [20-30]. Some basic definition and fundamental theorems in (p, q) -calculus was presented by Sadjang [20]. Mursaleen et. al. introduced (p, q) -Bernstein polynomials and studied their approximation properties [21]. Aral and Gupta [22] proposed the (p, q) -analog of the Baskakov operators $0 < q < p \leq 1$ by

$$B_{n,p,q}(f; x) = \sum_{k=0}^n b_{n,k}^{p,q}(x) f\left(\frac{p^{n-1}[k]_{p,q}}{q^{k-1}[n]_{p,q}}\right), \text{ for } x \in (0, \infty)$$

where

*Sorumlu yazar: ndaral@beu.edu.tr

Geliş Tarihi: 25.04.2019, Kabul Tarihi: 11.07.2019

$$b_{n,k}^{p,q}(x) = \begin{bmatrix} n+k-1 \\ k \end{bmatrix}_{p,q} p^{k+n(n-1)/2} q^{k(k-1)/2} \frac{x^k}{(1 \oplus x)_{p,q}^{n+k}}.$$

We recall significant some basic notations, definitions on the concept of (p, q) -calculus for $0 < q < p \leq 1$. The (p, q) -integers of the number η are given as

$$[\eta]_{p,q} := \frac{p^\eta - q^\eta}{p - q}, \quad p \neq 1 \quad \text{and} \quad [\eta]_{1,q} := [\eta]_q$$

where $[\eta]_q$ means q -integers for $\eta = 0, 1, 2, \dots$. Also we have $[0]_{p,q} := 0$. The (p, q) -factorial is given by:

$$[\eta]_{p,q}! := [\eta]_{p,q} [\eta - 1]_{p,q} \dots [1]_{p,q}, \quad \eta = 1, 2, 3, \dots; \quad [0]_{p,q}! := 1.$$

The (p, q) -analogues of $(a + b)^\eta$ are expressed as

$$(a \oplus b)_{p,q}^\eta := \sum_{v=0}^\eta \begin{bmatrix} \eta \\ v \end{bmatrix}_{p,q} p^{(\eta-v)(\eta-v-1)/2} q^{v(v-1)/2} b^v a^{\eta-v}; \quad (a \oplus b)_{p,q}^0 := 1.$$

where

$$\begin{bmatrix} \eta \\ v \end{bmatrix}_{p,q} := \frac{[\eta]_{p,q}!}{[v]_{p,q}! [\eta-v]_{p,q}!} \quad 0 \leq v \leq \eta.$$

are the (p, q) -binomial coefficients.

Here we note that if p tends to 1, all the concepts defined above reduce to the q -analogs.

We take the (p, q) -derivative of a function f , denoted by $D_{p,q}f$, that is,

$$(D_{p,q}f)(x) = \frac{f(px) - f(qx)}{(p-q)x}, \quad x \neq 0$$

and $(D_{p,q}f)(0) = f'(0)$ provided $f'(0)$ exists.

The (p, q) -partial derivative of a function $f(x, y)$ of two variables is given as

$$\frac{\partial_{p,q} f(x,y)}{\partial_{p,q} x} = \frac{f(px,y) - f(qx,y)}{(p-q)x}, \quad x \neq 0$$

with respect to x . The (p, q) -partial derivative of $f(x, y)$ with respect to y is given similarly.

In this paper, we define a new and different from ones exists in literature (p, q) -Baskakov operators and discussed approximation results and compute rate of convergence of the sequences of this operators.

2. Material and Method

For $f \in C[0, \infty)$, $0 < q < p \leq 1$ and each positive integer m , Şimşek and Tunç [31] introduced the following operators:

$$L_{m,p,q}(f, x) = \sum_{v=0}^\infty \frac{1}{[v]_{p,q}!} \frac{\partial_{p,q}^v \varphi_{m,p,q}(x,u)}{\partial_{p,q} u^v} \Big|_{u=0} f\left(\frac{[v]_{p,q}}{\alpha_{m,v,p,q}}\right), \tag{1}$$

where $\alpha_{m,v,p,q}$ are positive numbers and $\{\varphi_{m,p,q}\}$ generating real functions defined on $I \times [0, \infty)$ where $I \subset [0, \infty)$ is an interval, have this conditions:

- (i) For all $m \in \mathbb{N}$ and $x \in I$, $\varphi_{m,p,q}(x, 0) \neq 0$ and $\varphi_{m,p,q}(x, 1) = 1$.
- (ii) $\frac{\partial_{p,q}^v \varphi_{m,p,q}(x,u)}{\partial_{p,q} u^v} \Big|_{u=0}$ exist and are continuous functions of x for all $v \in \mathbb{N}_0$ and $m \in \mathbb{N}$.

(iii) $\frac{\partial_{p,q}^v \varphi_{m,p,q}(x,u)}{\partial_{p,q} u^v} \geq 0, m \in \mathbb{N}$ and for all $v \in \mathbb{N}_0, x, u \geq 0,$

As a result of (iii), we can see clearly that $L_{m,p,q}$ are positive linear operators on $B(I)$ which is denoted the space of bounded functions on I .

In order to use the Korovkin’s theorem, we need to give the test functions

$$e_{r,i}(k) = \left(\frac{k}{1+(1-i)k}\right)^r, r \in \mathbb{N}_0, i = 0,1,2 .$$

The test function is used by many operators. For example, $e_{r,1}$ are used for (p, q) -Bernstein, (p, q) -Szasz-Mirakyan, (p, q) -Lupas and (p, q) -Baskakov operators.

For the numbers $\alpha_{m,v,p,q}$ indicated in (1), we assume the following:

$$e_{r,i} \left(\frac{[v]_{p,q}}{\alpha_{m,v,p,q}}\right) = \frac{[v]_{p,q}^r}{\alpha_{m,p,q}^r}, r \in \mathbb{N}_0, m, v \in \mathbb{N},$$

where $\alpha_{m,p,q}$ are positive numbers independent of v .

Theorem 2.1. [31]

Let $L_{m,p,q}(f; x)$ is given by (1). We have the following equalities for any $x \geq 0$ and $0 < q < p \leq 1,$

$$\begin{aligned} L_{m,p,q}(e_{0,i}; x) &= 1; \\ L_{m,p,q}(e_{1,i}; x) &= \frac{1}{\alpha_{m,p,q}} \frac{\partial_{p,q} \varphi_{m,p,q}(x,u)}{\partial_{p,q} u} \Big|_{u=1}; \\ L_{m,p,q}(e_{2,i}; x) &= \frac{1}{\alpha_{m,p,q}^2} \left\{ q \frac{\partial_{p,q}^2 \varphi_{m,p,q}(x,u)}{\partial_{p,q} u^2} \Big|_{u=1} + \frac{\partial_{p,q} \varphi_{m,p,q}(x,u)}{\partial_{p,q} u} \Big|_{u=p} \right\}. \end{aligned}$$

Now, we construct the new type of (p, q) -analogue of Baskakov operators. For $m \in \mathbb{N}$ and $0 < q < p \leq 1,$ we take the function

$$\varphi_{m,p,q}(x, u) = \frac{((1+x)\ominus x)_{p,q}^m}{((1+x)\ominus ux)_{p,q}^m}, x \in [0, \infty) \tag{2}$$

for every $m \in \mathbb{N}$ and $x \in [0, \infty), \varphi_{m,p,q}(x, 0) \neq 0$ and $\varphi_{m,p,q}(x, 1) = 1.$ By the definition of (p, q) -partial derivatives, we have

$$\begin{aligned} \frac{\partial_{p,q} \varphi_{m,p,q}(x, u)}{\partial_{p,q} u} &= \frac{\varphi_{m,p,q}(x, pu) - \varphi_{m,p,q}(x, qu)}{(p - q)u} \\ &= \frac{\frac{((1+x)\ominus x)_{p,q}^m}{((1+x)\ominus pux)_{p,q}^m} - \frac{((1+x)\ominus x)_{p,q}^m}{((1+x)\ominus qux)_{p,q}^m}}{(p - q)u} \\ &= \frac{[m]_{p,q} x p ((1+x)\ominus x)_{p,q}^m}{((1+x)\ominus pux)_{p,q}^{m+1}}. \end{aligned}$$

Therefore, we obtain

$$\frac{\partial_{p,q} \varphi_{m,p,q}(x,u)}{\partial_{p,q} u} = \frac{[m]_{p,q} x p ((1+x)\ominus x)_{p,q}^m}{((1+x)\ominus pux)_{p,q}^{m+1}}.$$

By induction, we obtain that

$$\frac{\partial_{p,q}^v \varphi_{m,p,q}(x, u)}{\partial_{p,q} u^v} = \frac{[m]_{p,q,v} x^v p^{\frac{v(v+1)}{2}} ((1+x)\ominus x)_{p,q}^m}{((1+x)\ominus p^v ux)_{p,q}^{m+v}}, v \in \mathbb{N}$$

where $[m]_{p,q,\nu} = [m]_{p,q}[m + 1]_{p,q}[m + 2]_{p,q} \cdots [m + \nu - 1]_{p,q}$.

If we write $u = 0$ in the last equality, then we get

$$\left. \frac{\partial_{p,q}^{\nu} \varphi_{m,p,q}(x, u)}{\partial_{p,q} u^{\nu}} \right|_{u=0} = \frac{[m]_{p,q} x^{\nu} p^{\frac{\nu(\nu+1)}{2}} ((1+x) \ominus x)_{p,q}^m}{(1+x)_{p,q}^{m+\nu}}$$

and

$$\frac{1}{[v]_{p,q}!} \left. \frac{\partial_{p,q}^{\nu} \varphi_{m,p,q}(x, u)}{\partial_{p,q} u^{\nu}} \right|_{u=0} = ((1+x) \ominus x)_{p,q}^m \left[\begin{matrix} m + \nu - 1 \\ \nu \end{matrix} \right]_{p,q} x^{\nu} (1+x)^{-m-\nu} p^{\frac{\nu(\nu+1)}{2}}. \tag{3}$$

The right hand of equality (3) is a rational function of x because of it does not have any singular points in $[0, \infty)$. So the conditions (ii) and (iii) hold since $0 < q < p \leq 1$ and $x \in [0, \infty)$. So, the functions $\varphi_{m,p,q}(x, u)$ given by (2) generate some positive and linear operators.

If we take $\alpha_{m,\nu,p,q} = [m]_{p,q}$ and using (3) in the operators $L_{m,p,q}$ given by (1), then we can obtain

$$L_{m,p,q}(f; x) = ((1+x) \ominus x)_{p,q}^m \sum_{\nu=0}^{\infty} \left[\begin{matrix} m + \nu - 1 \\ \nu \end{matrix} \right]_{p,q} x^{\nu} (1+x)^{-m-\nu} p^{\frac{\nu(\nu+1)}{2}} f\left(\frac{[v]_{p,q}}{[m]_{p,q}}\right).$$

3. Results

In this part, we give some classical approximation results of the operators $L_{m,p,q}$. Let $0 < q_m < p_m \leq 1$ and $1 - q_m = o\left(\frac{1}{m}\right)$, $1 - p_m = o\left(\frac{1}{m}\right)$ when $m \rightarrow \infty$. In the sequel for $j \in \mathbb{N}_0$, $m \in \mathbb{N}$, we use notations:

$$\begin{aligned} \mu_{m,j}(x, p, q) &:= L_{m,p,q}\left(\left(e_1(\cdot) - e_1(x)\right)^j; x\right), \\ I_A &:= [0, A], \quad A > 0. \end{aligned}$$

We obtain the following lemmas by simple calculations from Theorem 2.1.

Lemma 3.1. For $x \in [0, \infty)$, the following identities hold for $0 < q < p \leq 1$, $n \in \mathbb{N}$

$$\begin{aligned} L_{m,p,q}(e_0; x) &= 1; \\ L_{m,p,q}(e_1; x) &= \frac{xp((1+x) \ominus x)_{p,q}^m}{((1+x) \ominus px)_{p,q}^{m+1}}; \\ L_{m,p,q}(e_2; x) &= \frac{qp^3[m+1]_{p,q}}{[m]_{p,q}} \frac{x^2((1+x) \ominus x)_{p,q}^m}{((1+x) \ominus p^2x)_{p,q}^{m+2}} + \frac{p}{[m]_{p,q}} \frac{x((1+x) \ominus x)_{p,q}^m}{((1+x) \ominus p^2x)_{p,q}^{m+1}} \end{aligned}$$

where $e_r(t) := t^r$, $r = 0, 1, 2$.

Lemma 3.2. Using Lemma 3.1., we have

$$\begin{aligned} \mu_{m,1}(x, p, q) &= \frac{xp((1+x) \ominus x)_{p,q}^m}{((1+x) \ominus px)_{p,q}^{m+1}} - x; \\ \mu_{m,2}(x, p, q) &= \frac{qp^3[m+1]_{p,q}}{[m]_{p,q}} \frac{x^2((1+x) \ominus x)_{p,q}^m}{((1+x) \ominus p^2x)_{p,q}^{m+2}} + \frac{p}{[m]_{p,q}} \frac{x((1+x) \ominus x)_{p,q}^m}{((1+x) \ominus p^2x)_{p,q}^{m+1}} \end{aligned}$$

$$-\frac{2x^2 p((1+x) \ominus x)_{p,q}^m}{((1+x) \ominus px)_{p,q}^{m+1}} + x^2 .$$

Lemma 3.3. For all $t, x \in I_A$, we have

$$|L_{m,p,q}(e_r; x) - e_r(x)| \leq rA^{r-1} \sqrt{\mu_{m,2}(x, p, q)}, \quad r \in \mathbb{N}_0.$$

Proof. The assertion is obvious for $r = 0$. We assume that $r \in \mathbb{N}$. For $t, x \in I_A$ with $A > 0$,

$$\begin{aligned} |e_r(t) - e_r(x)| &= |t - x| |t^{r-1} + \dots + x^{r-1}| \\ &\leq |e_1(t) - e_1(x)| |A^{r-1} + \dots + A^{r-1}| \\ &= rA^{r-1} |e_1(t) - e_1(x)|. \end{aligned}$$

Taking into account that $L_{m,p,q}$ is monoton and by the Cauchy -Schwarz inequality, the following holds

$$|L_{m,p,q}(e_r; x) - e_r(x)| \leq rA^{r-1} L_{m,p,q}(|e_1(\cdot) - e_1(x)|; x) \leq rA^{r-1} \sqrt{L_{m,p,q}((e_1(\cdot) - e_1(x))^2; x)}$$

for all $m \in \mathbb{N}$. Thus, we obtain

$$|L_{m,p,q}(e_r; x) - e_r(x)| \leq rA^{r-1} \sqrt{\mu_{m,2}(x, p, q)}$$

Lemma 3.4. For each $x \in I_A$, we have

$$\lim_{m \rightarrow \infty} L_{m,p_m,q_m}(e_r, x) = e_r(x) , \quad r = 0, 1, 2.$$

Proof.

$$\begin{aligned} \mu_{m,2}(x, p_m, q_m) &= \frac{q_m p_m^3 [m+1]_{p_m, q_m} x^2 ((1+x) \ominus x)_{p_m, q_m}^m}{[m]_{p_m, q_m} ((1+x) \ominus p_m^2 x)_{p_m, q_m}^{m+2}} + \frac{p_m}{[m]_{p_m, q_m}} \frac{x((1+x) \ominus x)_{p_m, q_m}^m}{((1+x) \ominus p_m^2 x)_{p_m, q_m}^{m+1}} \\ &\quad - \frac{2x^2 p_m ((1+x) \ominus x)_{p_m, q_m}^m}{((1+x) \ominus p_m x)_{p_m, q_m}^{m+1}} + x^2 . \end{aligned}$$

So, we have

$$\begin{aligned} \mu_{m,2}(x, p_m, q_m) &= \frac{q_m p_m^3 (q_m^m + p_m [m]_{p_m, q_m}) x^2 ((1+x) \ominus x)_{p_m, q_m}^m}{[m]_{p_m, q_m} ((1+x) \ominus p_m^2 x)_{p_m, q_m}^{m+2}} \\ &\quad + \frac{p_m}{[m]_{p_m, q_m}} \frac{x((1+x) \ominus x)_{p_m, q_m}^m}{((1+x) \ominus p_m x)_{p_m, q_m}^{m+1}} - \frac{2x^2 p_m ((1+x) \ominus x)_{p_m, q_m}^m}{((1+x) \ominus p_m x)_{p_m, q_m}^{m+1}} + x^2 \\ &= \frac{q_m p_m^4 x^2 ((1+x) \ominus x)_{p_m, q_m}^m}{((1+x) \ominus p_m^2 x)_{p_m, q_m}^{m+2}} + x^2 - \frac{2x^2 p_m ((1+x) \ominus x)_{p_m, q_m}^m}{((1+x) \ominus p_m x)_{p_m, q_m}^{m+1}} \\ &\quad + \frac{q_m^{m+1} p_m^3 x^2 ((1+x) \ominus x)_{p_m, q_m}^m}{[m]_{p_m, q_m} ((1+x) \ominus p_m^2 x)_{p_m, q_m}^{m+2}} + \frac{p_m}{[m]_{p_m, q_m}} \frac{x((1+x) \ominus x)_{p_m, q_m}^m}{((1+x) \ominus p_m^2 x)_{p_m, q_m}^{m+1}} \\ &\leq \frac{x^2 ((1+x) \ominus p_m x)_{p_m, q_m}^m}{((1+x) \ominus p_m x)_{p_m, q_m}^{m+2}} + x^2 - \frac{2x^2 p_m ((1+x) \ominus x)_{p_m, q_m}^m}{((1+x) \ominus p_m x)_{p_m, q_m}^{m+1}} + \frac{1}{[m]_{p_m, q_m}} \frac{x^2 ((1+x) \ominus x)_{p_m, q_m}^m}{((1+x) \ominus x)_{p_m, q_m}^{m+2}} \\ &\quad + \frac{1}{[m]_{p_m, q_m}} \frac{x((1+x) \ominus x)_{p_m, q_m}^m}{((1+x) \ominus x)_{p_m, q_m}^{m+1}} \end{aligned}$$

$$\leq \frac{x^2}{p_m^{2m+3}} + x^2 - 2x^2 p_m q_m^{\frac{m(m+1)}{2}} + \frac{1}{[m]_{p_m, q_m}} \frac{x^2(2 - 2q_m^{m+2}) + x}{q_m^{m+2}}$$

Consequently, we obtain

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \mu_{m,2}(x, p_m, q_m) = 0.$$

Finally from Lemma 3.3, we arrive at the required result.

Corollary 3.5. Let $f \in C(I_A)$. Then we have

$$\lim_{m \rightarrow \infty} L_{m,p_m,q_m}(f, x) = f(x), \quad x \in I_A.$$

Now, we recall the usual modulus of continuity for function $f \in C(I_A)$. The first modulus of continuity is defined by

$$\omega(f; \delta) := \sup_{u,s \in I_A, |u-s| \leq \delta} |f(u) - f(s)|, \quad \delta > 0.$$

Thus, it implies for any $\delta > 0$

$$|f(u) - f(s)| \leq \left(1 + \frac{|u-s|}{\delta}\right) \omega(f, \delta) \tag{4}$$

is satisfied.

Theorem 3.6. Let $f \in C(I_A)$, then the inequality

$$|L_{m,p,q}(f; x) - f(x)| \leq \omega(f, \delta) \left(1 + \frac{1}{\delta} \sqrt{\mu_{m,2}(x, p, q)}\right)$$

holds for any $\delta > 0$.

Proof. Since $L_{m,p,q}(1; x) = 1$, then we obtain

$$|L_{m,p,q}(f; x) - f(x)| \leq L_{m,p,q}(|f(\cdot) - f(x)|; x) \tag{5}$$

for all $m \in \mathbb{N}$. Now using (4) in inequality (5) we obtain

$$|f(t) - f(x)| \leq \omega(|t - x|) \leq \left(1 + \frac{|t-x|}{\delta}\right) \omega(f, \delta), \tag{6}$$

For all $\delta > 0$. Using the Cauchy-Schwartz Inequality and (6) it follows that

$$\begin{aligned} |L_{m,p,q}(f; x) - f(x)| &\leq \omega(f, \delta) \left(L_{m,p,q}(1; x) + \frac{1}{\delta} L_{m,p,q}(|t - x|; x) \right) \leq \\ &\leq \omega(f, \delta) \left(1 + \frac{1}{\delta} [L_{m,p,q}((t - x)^2; x)]^{1/2} [L_{m,p,q}(1; x)]^{1/2} \right) = \\ &= \omega(f, \delta) \left(1 + \frac{1}{\delta} \sqrt{L_{m,p,q}(t^2, x) - 2xL_{m,p,q}(t, x) + x^2L_{m,p,q}(1, x)} \right) \\ &= \omega(f, \delta) \left(1 + \frac{1}{\delta} \sqrt{\mu_{m,2}(x, p, q)} \right) \end{aligned}$$

Thus, for any $\delta > 0$

$$|L_{m,p,q}(f; x) - f(x)| \leq \omega(f, \delta) \left(1 + \frac{1}{\delta} \sqrt{\mu_{m,2}(x, p, q)}\right).$$

Let us obtain the rate of convergence in terms of the Lipschitz class $Lip_M(\alpha)$ ($M > 0, 0 < \alpha \leq 1$). A function f belongs to $Lip_M \alpha$ if

$$|f(u) - f(s)| \leq M|u - s|^\alpha$$

is satisfied for all $u, s \in I_A$.

Theorem 3.7. Let $f \in Lip_M(\alpha)$ and $x \in I_A$, we have

$$|L_{m,p,q}(f; x) - f(x)| \leq M(\mu_{m,2}(x, p, q))^{\alpha/2}.$$

Proof. Since $f \in Lip_M(\alpha)$ and the operator $L_{m,p,q}$ is linear and monotone, we have

$$\begin{aligned} |L_{m,p,q}(f; x) - f(x)| &\leq L_{m,p,q}(|f(t) - f(x)|; x) \\ &\leq L_{m,p,q}(f; x) = ((1+x) \ominus x)_{p,q}^m \sum_{v=0}^{\infty} \begin{bmatrix} m+v-1 \\ v \end{bmatrix}_{p,q} x^v (1+x)^{-m-v} p^{\frac{v(v+1)}{2}} \left| f\left(\frac{[v]_{p,q}}{[m]_{p,q}}\right) - f(x) \right| \leq \\ &\leq M((1+x) \ominus x)_{p,q}^m \sum_{v=0}^{\infty} \begin{bmatrix} m+v-1 \\ v \end{bmatrix}_{p,q} x^v (1+x)^{-m-v} p^{\frac{v(v+1)}{2}} \left| \frac{[v]_{p,q}}{[m]_{p,q}} - x \right|^\alpha \end{aligned}$$

If we consider the Hölder's inequality for $p = \frac{2}{\alpha}$ and $q = \frac{2}{2-\alpha}$, the following inequality holds,

$$\begin{aligned} |L_{m,p,q}(f; x) - f(x)| &\leq M \left(((1+x) \ominus x)_{p,q}^m \sum_{v=0}^{\infty} \begin{bmatrix} m+v-1 \\ v \end{bmatrix}_{p,q} x^v (1+x)^{-m-v} p^{\frac{v(v+1)}{2}} \left(\frac{[v]_{p,q}}{[m]_{p,q}} - x \right)^2 \right)^{\alpha/2} \\ &\quad \left(((1+x) \ominus x)_{p,q}^m \sum_{v=0}^{\infty} \begin{bmatrix} m+v-1 \\ v \end{bmatrix}_{p,q} x^v (1+x)^{-m-v} p^{\frac{v(v+1)}{2}} \right)^{\frac{2-\alpha}{2}} = M(\mu_{m,2}(x, p, q))^{\alpha/2} \end{aligned}$$

This ends the proof.

4. Graphical Analysis

In this part, with the help of MATLAB, we illustrate several graphs and make comparisons in terms of the convergence by allocating different values of parameters of operators for the function of $f(x) = \sin x$.

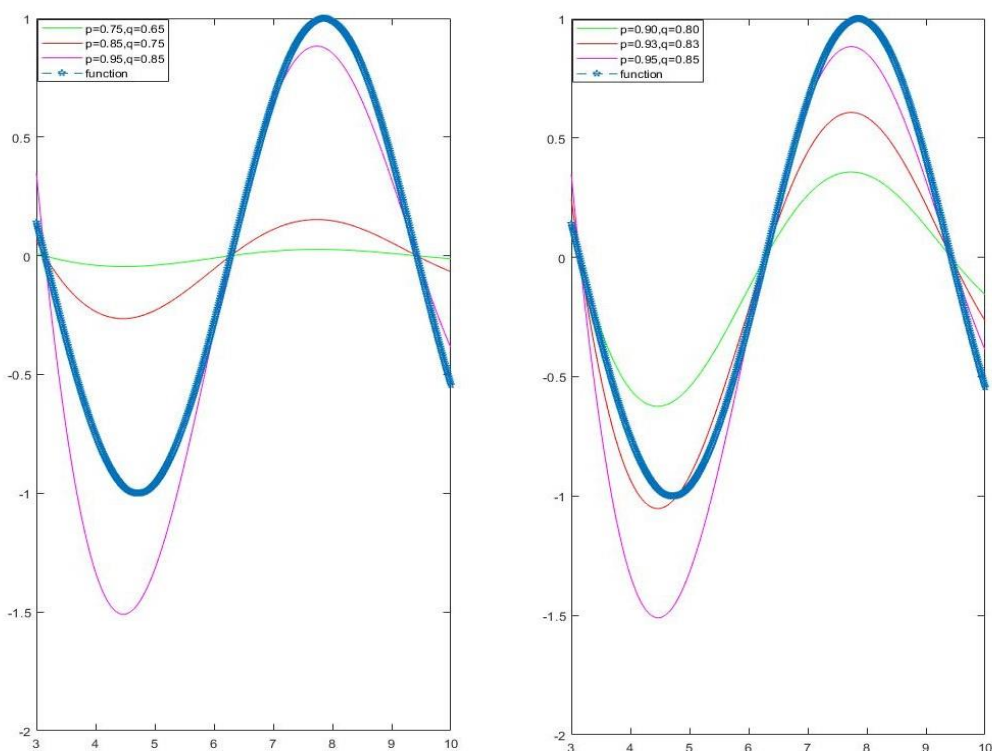


Figure 1. Approximation by (p, q) Baskakov operators to $f(x)$ for $x \in [3,10]$ and from $\nu = 0$ to $\nu = 30$ and $m = 5$.

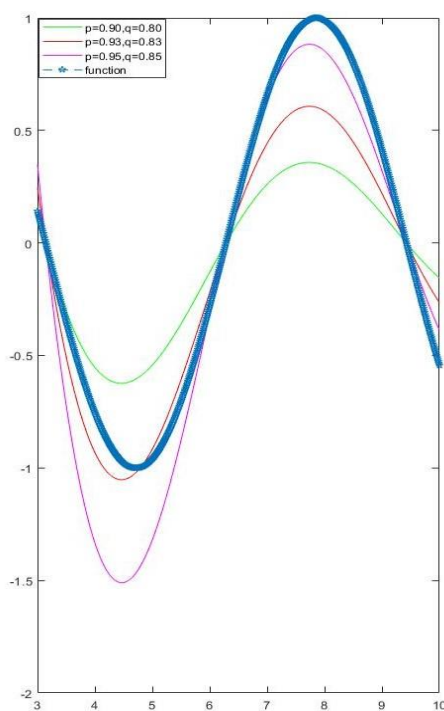


Figure 2. Approximation by (p, q) Baskakov operators to $f(x)$ for $x \in [3,10]$ and from $\nu = 0$ to $\nu = 50$ and $m = 5$.

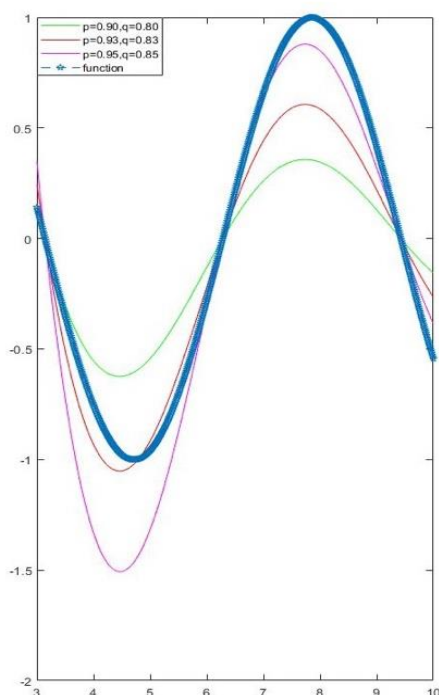


Figure 3. Approximation by (p, q) Baskakov operators to $f(x)$ for $x \in [3,10]$ and from $v = 0$ to $v = 10$ and $m = 5$.

References

- [1] Jackson F.H. 1909. On q -functions and a certain difference operator. Transactions Royal Society Edinburgh, 46 (2): 253-281.
- [2] Lupaş A. 1987. A q -analogue of the Bernstein operator, in Seminar on Numerical and Statistical Calculus. University of Cluj-Napoca, 9: 85-92.
- [3] Phillips G.M. 1997. Bernstein polynomials based on the q -integers. Ann. Numer. Math., 4: 511-518.
- [4] Aral A., Gupta V. 2009. On q -Baskakov type operators. Demons. Math., 42 (1): 109-122.
- [5] Aral A., Gupta V. 2010. On the Durrmeyer type modification of the q Baskakov type operators. Nonlinear Anal. Theor. Meth. Appl., 72 (3-4): 1171-1180.
- [6] Aral A., Gupta V. 2011. Generalized q -Baskakov operators, Math. Slovaca, 61(4): 619-634.
- [7] Finta Z., Gupta V. 2010. Approximation properties of q -Baskakov Operators. Cent. Eur. J. Math., 8 (1): 199-211.
- [8] Aral A., Gupta V., Agarwal R.P. 2013. Applications of q -calculus in Operator Theory. Springer, New York, 262p.
- [9] Ernst T. 1999. A new notation for q -calculus and new q -Taylor formula. Uppsala University, Report Depart. Math., 1-28.
- [10] Heping W. 2007. Properties of convergence for the q -Meyer-König and Zeller operators. J. Math. Anal. Appl., 335 (2): 1360-1373.
- [11] Doğru O., Duman O. 2006. Statistical approximation of Meyer-König and Zeller operators based on the q -integers. Publ. Math. Debrecen, 68: 190-214.
- [12] Heping W., Meng F. 2005. The rate of convergence of q -Bernstein polynomials for $0 < q < 1$. J. Approx. Theor., 136 (2): 151-158.
- [13] Il'inskii A., Ostrovska S. 2002. Convergence of Generalized Bernstein Polynomials. J. Approx. Theor., 116 (1): 100-112.
- [14] Ostrovska S. 2003. q -Bernstein polynomials and their iterates. J. Approx. Theory, 123 (2): 232-255.
- [15] Nowak G., Gupta V. 2011. The rate of pointwise approximation of positive linear operators based on q -integer. Ukrainian Math. J., 63 (3): 350-360.

- [16] Radu C. 2009. On statistical approximation of a general class of positive linear operators extended in q -calculus. *Appl. Math. Comput.*, 215 (6): 2317-2325.
- [17] Şimşek E., Tunç T. 2017. On the construction of q -analogues for some positive linear operators. *Filomat*, 31 (13): 4287-4295.
- [18] Şimşek E. 2018. On a New type of q -Baskakov operators. *Süleyman Demirel Üniv. Fen Bilim. Der.*, 22 (1): 121-125.
- [19] Şimşek E., Tunç T. 2018. On approximation properties of some class positive linear operators in q -analysis. *J. Math. Inq.* 12 (2): 559-571.
- [20] Sadjang P.N. 2018. On the Fundamental Theorem of (p, q) -calculus and some (p, q) -Taylor formulas. *Result. Math.*, 73: 39.
- [21] Mursaleen M., Ansari K.J., Khan A. 2015. On (p, q) -analogue of Bernstein operators. *Appl. Math. Comput.*, 266: 874-882.
- [22] Aral A., Gupta V. 2016. (p, q) -type Beta functions of second kind. *Adv. Oper. Theory*, 1 (1): 134–146.
- [23] Mursaleen M., Alotibi A., Ansari J. 2016. On a Kantorovich variant of (p, q) -Szász-Mirakjan operators. *J. Funct. Spaces*, Article ID 1035253, 9 pages.
- [24] Mursaleen M., Ansari K.J., Khan A. 2015. Some Approximation results by (p, q) -analogue of Bernstein-Stancu operators. *Appl. Math. Comput.*, 264: 392-402.
- [25] Acar T. 2016. (p, q) -generalization of Szász-Mirakyan operators. *Math. Methods Appl. Sci.*, 39 (10): 2685-2695.
- [26] Acar T., Aral A., Mohiuddine S.A. 2018. Approximation by bivariate (p, q) -Bernstein-Kantorovich operators. *Iran J. Sci. Technol. Trans.*, 42: 655-662.
- [27] Acar T., Aral A., Mohiuddine S.A. 2016. On Kantorovich modification of (p, q) -Baskakov operators. *J. Inequality Appl.*, 98, doi:10.1186/s13660-016-1045-9.
- [28] Cai Q.B., Zhou G. 2016. On (p, q) -analogue of Kantorovich type Bernstein-Stancu-Schurer operators. *Appl. Math. Comput.*, 276: 12-20.
- [29] Sharma H. 2016. On Durrmeyer-type generalization of (p, q) -Bernstein operators. *Arab J. Math.*, 5: 239-248.
- [30] Gupta V. 2016. (p, q) -Baskakov-Kantorovich operators, *Appl. Math. Inf. Sci.*, 10 (4): 1551-1556.
- [31] Şimşek E., Tunç T. 2018. On some sequences of the Positive Linear Operators Based on (p, q) -calculus, ICMSA (International Conference on Mathematical Studies and Applications) 4-6 October, Abstract Book, pp: 250-257, Kırşehir.

Araştırma Makalesi / Research Article

The Effect of Pressure to the Crystallization and Glass Transition Temperature of Liquid PdSi Alloy Modelled with Quantum Sutton-Chen Potential

Sefa KAZANC¹, Canan AKSU CANBAY^{2*}

¹Firat University, Department of Mathematics and Science, 23119, Elazig, Turkey

²Firat University, Department of Physics, Elazig 23169, Turkey
(ORCID: 0000-0002-8896-8571) (ORCID: 0000-0002-5151-4576)

Abstract

In this work, the effect of pressure on the crystallization (T_c) and glass transition (T_g) temperatures of a modelled PdSi liquid alloy was investigated for different cooling rates by using Quantum Sutton Chen(K-SC) potential which is used to determine the interactions between atoms. It was determined that at the cooling rates of $2,5 \times 10^{11}$ K/s and $2,5 \times 10^{12}$ K/s the alloy system in liquid phase transformed into crystal and amorphous phase, respectively. The glass transition temperature was defined by the Wendt-Abraham parameter and radial distribution function (RDF) peaks. It was concluded that the increment of pressure led to an increase in the crystallization and glass transition temperatures and the ratio of T_g/T_m resulted in an improvement of the glass forming ability.

Keywords: Quantum Sutton Chen, Glass transition temperature, Crystallization temperature, PdSi alloy.

Quantum Sutton-Chen Potansiyeli ile Modellenen Sıvı PdSi Alaşımının Kristalizasyon ve Camı Geçiş Sıcaklığına Basıncın Etkisi

Öz

Bu çalışmada atomlar arasındaki etkileşmelerin belirlenmesinde Kuantum Sutton Chen (K-SC) potansiyel fonksiyonu kullanılarak farklı soğutma hızları için model PdSi sıvı alaşımının kristalleme (T_c) ve camı geçiş sıcaklıklarına (T_g) basıncın etkisi incelendi. $2,5 \times 10^{11}$ K/s ve $2,5 \times 10^{12}$ K/s soğutma hızlarında sıvı fazdaki alaşım sisteminin sırasıyla kristal ve amorf faza dönüştüğü tespit edildi. Camı geçiş sıcaklığı, Wendt-Abraham parametresi ve radyal dağılım fonksiyonu (RDF) piklerinden belirlendi. Basınç artışının kristalleme, camı geçiş sıcaklığı ve T_g/T_m oranını yükselterek camı oluşum kabiliyetini artırdığı tespit edildi.

Anahtar kelimeler: Kuantum Sutton Chen, Cam geçiş sıcaklığı, Kristalleşme sıcaklığı, PdSi alaşımı.

1. Introduction

The glassy metals (also known as metallic glasses or amorphous metals) are attractive materials due to their wear, high corrosion resistance, hardness and superior magnetic properties [1, 2]. The first metallic glass was first synthesized by fast cooling of $Au_{75}Si_{25}$ alloy from liquid phase by Duwez et al. in 1960 [3]. Amorphous structures are generally obtained by cooling the material from the liquid phase with a cooling rate (10^6 - 10^{12} K/s) which will not allow the crystalline phase to nucleation and grow [4, 5]. Droplet cooling and piston anvil method [6], blow molding method [7], levitation melting and casting method [8] are the most commonly used methods in the production of metallic glasses. In addition to these, milling [9], mechanical alloying [10], laser and electron bombardment [11] methods are also used in the manufacture of metallic vitreous materials in frequently. The metals in the liquid phase may solidify in crystalline or amorphous form depending on the cooling rate. The elements and alloys

*Sorumlu yazar: caksu@firat.edu.tr

Geliş Tarihi: 08.05.2019, Kabul Tarihi: 19.09.2019

solidified in amorphous form have a thermodynamically semi-stable structure [12]. The best metallic glasses are obtained from zirconium and palladium alloys. Composite armors, aircraft and ship parts, biomedical materials, electrical transformers, solar and wind panels are the application areas where metallic glasses are used [13]. The difficulties in their production due to weakness of their plastic deformations bring into being the biggest disadvantage of these materials. In the recent research made on glassy metals, the necessary factors were determined for glass forming.

The ratio of glass transition (T_g) temperature over melting temperature (T_m) which is reduced glass temperature ($T_{rg}=T_g/T_m$) can be used as a benchmark to determine the glass forming ability of an element or alloy [3]. For pure metals $T_{rg}=0,25$ and for alloy systems it can take the values between 0.5 and 0.8 [3, 14]. It is very important to know the microscopic mechanism of the formation of crystalline and amorphous structure from liquid phase. However, to study the effect of pressure experimentally on glass transition temperature is quite difficult. Recently, through the development of computer technology, researchers have been studied the effect of the applied pressure in the process of fast-cooling from the liquid phase theoretically by using the molecular dynamic simulation techniques [15-17]. There are effective simulation techniques that provide an understanding of the physical structure and properties of the systems in atomic scale. One of these techniques, the Molecular Dynamic (MD) simulation method, is widely used to study the structural and thermodynamic properties of high-tech materials such as intermetallic alloys, metallic glasses, semiconductors, polymers and nanostructures [18-21].

For a system composed of N particles, solving the equations of motion determined by the Lagrange or Hamiltonian functions by means of an appropriate numerical algorithm constitutes the basis of classical MD simulation method. [22, 23]. In MD simulation studies, determining the correct potential energy function that defines interatomic interactions for the system to be examined is extremely important for the obtained results to be consistent with the experimental data.

On the other hand, the determination of potential energy parameters for different atomic types in the modelling of alloy systems is a problem faced in MD studies [18-21]. One of the effective potential functions used in the modelling of both monatomic and alloy systems is the Embedded Atom Method, which involves many-body interactions proposed by Daw and Baskes [24]. Furthermore, varied types of function have been developed by Voter-Chen [25], Finnis-Sinclair [26] and Sutton-Chen [27] to model different metallic systems [28, 29].

The systems to be examined can be modelled by first-principles methods more realistically. However, low number of particles and high-speed computers for calculations are necessary [30]. The K-SC potential determined by fitting the parameters to the properties of first-principles has been used successfully in examining the glassy formation, crystallization phenomena and surface properties of metallic systems and in the modelling of clustered structures and nanowires [14].

In this study, the liquid PdSi alloy was modelled by using the potential function of Quantum Sutton-Chen (K-SC) [28] and the effect of pressure on the phase transformation temperatures was investigated under different cooling rates. The temperatures of transitions from alloy system modelled in liquid phase to the crystal and amorphous structures obtained under different cooling rates were determined from the discontinuities in the cohesive energy and the Wendt-Abraham parameter, respectively. Furthermore, it was tried to identify the structure of the modelled alloy system by using the Radial Distribution Functions (RDF) obtained under different temperature and pressure values.

2. Material and Methods

The solution of the motion equation of the system to be modelled obtained from the Lagrange function by a suitable numerical algorithm forms the basis of MD simulation. The Lagrange function of MD cell composed of N atoms allowed to change shape and volume [31, 32] is given as;

$$L_{PR}(\mathbf{r}^N, \dot{\mathbf{r}}^N, \mathbf{h}, \dot{\mathbf{h}}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\dot{\mathbf{s}}_i^t \mathbf{G} \dot{\mathbf{s}}_i) - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \phi(|\mathbf{h}\mathbf{s}_{ij}|) + \frac{1}{2} M \text{Tr}(\dot{\mathbf{h}}^t \dot{\mathbf{h}}) - P_{ext} V \quad (1)$$

Here, m_i is the mass of the i particle; s_i is the coordinate of the i^{th} atom that can take the values between 0 and 1; \mathbf{a} , \mathbf{b} , and \mathbf{c} representing the computational cell axes constitute the $\mathbf{h}=(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ matrix; and \mathbf{G} refers to the metric tensor having the value of $\mathbf{h}^t \mathbf{h}$. Besides, M having an arbitrary value denotes the mass of

the computational cell; P_{ext} refers to the value of external pressure; and V obtained from taking the determinant of \mathbf{h} matrix is the volume of the MD cell. From Equation (1) the equations of motion of the system were found as;

$$\ddot{\mathbf{s}}_i = -\frac{1}{m_i}\mathbf{F}_i - \mathbf{G}^{-1}\dot{\mathbf{G}}\dot{\mathbf{s}}_i \tag{2}$$

$$\ddot{\mathbf{h}} = M^{-1}(\Pi - \mathbf{I}P_{ext})\sigma \tag{3}$$

In these equations, $\sigma = (\mathbf{b} \times \mathbf{c}, \mathbf{c} \times \mathbf{a}, \mathbf{a} \times \mathbf{b})$ and Π refers to the microscopic stress tensor. The clear express of microscopic stress tensor is given as below;

$$\Pi = V^{-1} \left[\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{F_{ij}}{r_{ij}} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i \right] \tag{4}$$

2.1. Potential Energy Function

In this study, in order to determine the physical interactions between the atoms of the binary alloy system, the K-SC potential, a type of the Embedded Atom Method (EAM) involving many-body interactions, was used. According to this EAM method, the total energy of a system consisting of N atoms and containing two different atomic types such as a and b is expressed as;

$$E_T^{SC} = \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i^a, j^a}^{N^a} \varepsilon_a \left(\frac{A_a}{r_{ij}} \right)^{n_a} - \sum_{i^a}^{N^a} \varepsilon_a c_a \left[\sum_j \left(\frac{A_a}{r_{ij}} \right)^{m_a} \right]^{1/2} \right\} +$$

$$\left\{ \frac{1}{2} \sum_{i^b, j^b}^{N^b} \varepsilon_b \left(\frac{A_b}{r_{ij}} \right)^{n_b} - \sum_{i^b}^{N^b} \varepsilon_b c_b \left[\sum_j \left(\frac{A_b}{r_{ij}} \right)^{m_b} \right]^{1/2} \right\} +$$

$$\frac{1}{2} \sum_{i^a, j^b}^{N^{ab}} \varepsilon_{ab} \left(\frac{A_{ab}}{r_{ij}} \right)^{n_{ab}} + \frac{1}{2} \sum_{i^b, j^a}^{N^{ba}} \varepsilon_{ba} \left(\frac{A_{ba}}{r_{ij}} \right)^{n_{ba}} \tag{5}$$

Here, i^a and i^b represent the sums over all a and b type atoms. In calculations, the potential parameters used to determine the interactions between different types of atoms that form the alloy system were proposed by Lorentz-Berthelet [18] following as below;

$$A_{ij} = A_{ji} = \frac{A_i + A_j}{2}, \quad n_{ij} = n_{ji} = \frac{n_i + n_j}{2}, \quad m_{ij} = m_{ji} = \frac{m_i + m_j}{2} \tag{6}$$

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \tag{7}$$

Here, A is a parameter of length dimension; m and n are integers having positive values. In this study, K-SC potential parameters used for Pd and Si elements were determined by fitting the experimental parameters such as lattice constant, cohesive energy and bulk modulus. The potential parameters used in the calculations for Pd and Si elements were given as in Table 1 [14].

Table 1. The K-SC potential parameters for Pd and Si elements [14].

Element	n	m	ε (eV)	c	A (Å)
Pd	12	7	0,003967	113,14	3,9382
Si	6	5,25	0,064310	12,76	3,7653

In this study, the atoms of the modelled PdSi alloy system were randomly placed at fcc (face-centered cubic) lattice points as their initial positions. Periodic boundary conditions were applied to minimize finite volume effects along three axes of the MD cell. The value of cut-off potential was determined as $2.2A_{PdPd}$. The initial velocities of the atoms were randomly assigned in compliance with the Maxwell-Boltzman distribution at a temperature selected as the starting condition.

By multiplying the atomic velocities by the thermostat parameter in both steps of integration the temperature of the system was kept at the desired value. Gear's 5th order predictor-corrector algorithm was used for the numerical solution of motion equations. The MD computation time was determined as 8.29 fs. By keeping the alloy system along 5×10^4 MD steps at the temperature value of 2000 K, the structure was allowed to transform completely into the liquid phase. This modelled alloy system balanced in liquid phase was used for all cooling rates and pressures applied. Radial distribution functions are commonly used in MD simulation studies to determine crystal, amorphous and liquid phase structures.

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \frac{\sum_i n_i(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \quad (8)$$

Here, r represents the interatomic distance; $n(r)$ denotes the number of particles in the spherical shell having Δr thickness positioned at the distance of r away from I atom; N is the total number of particles; and V expresses the MD cell volume [33].

3. Results

In this study, in order to detect the melting temperature of the PdSi alloy, the temperature of the system was increased by starting from 500K to 2000K by increment steps of 100K. At each temperature value, the system was balanced by 5×10^4 MD steps. In order to determine the melting temperature, the cohesive energy was plotted against the temperature, as shown in Figure 1. The cohesive energy values were determined by averaging on the last 5000 MD steps for each temperature.

As seen in this plot, the energy increasing linearly with temperature shows a discontinuity when it reaches 1200K. This discontinuity indicates that the modelled alloy system was transformed from a solid phase to a liquid phase. The melting temperature was determined as 1250 ± 50 K from the plot in Figure 1. The experimental melting temperature of the PdSi alloy is 1245K [34]. It is seen that the melting temperature result obtained from MD calculations made for this study is consistent with the experimental values.

After the modelled PdSi alloy system consisting of 4000 atoms gain edits liquid phase structure by having been kept with 5×10^4 MD steps at the temperature value of 2000 K, it was cooled down to the temperature of 300 K at the cooling rates of 2.5×10^{11} K/s and 2.5×10^{12} K/s and under pressure values of 0, 3 and 7 GPa. The RDF curves for the modelled alloy system at different temperatures obtained at the cooling rate of 2.5×10^{11} K/s and under three different pressure values are shown in Figure 2.

It was determined from RDF curves obtained at 1400 K that PdSi alloy had a liquid phase structure under all three pressure values. The same graphs show the splittings one very secondary peak at 700 K for 0 GPa, 800K for 3 GPa and 1000 K for 7 GPa. This splitting on the second peak is known as a characteristic feature of metallic glasses.

The obtained glassy structure has no stable structure. It can be seen from RDF curves where sharper peaks begin to form at different points by decreasing temperature. The peak intensities increased with decreasing temperature and the modelled alloy system has been transformed into a fcc unit cell crystal structure under all three pressure values at 300 K temperature. When the peaks started to form, the nucleation of the crystalline phase began in the liquid phase and the increasing peak intensities with decreasing temperature indicate that the nuclei have been grown and at the end the structure transformed into a crystalline phase [35]. Plus, the inter-atomic distances decreased with increasing pressure caused the peaks shifting to the left.

As shown in Figure 3, the transition temperature of the PdSi alloy system from liquid phase to crystal phase was determined from the cohesive energy change versus temperature for three pressure values. During cooling down from high-temperature, the values decreasing almost linearly showed a sudden discontinuity at certain temperatures. This discontinuity in the cohesive energy refers to the crystallization temperature (T_c), indicating the transition from the liquid phase to the crystal phase [30]. Crystal phase transition temperatures of modelled alloy system were determined as 650 K for 0 GPa, 750 K for 3 GPa and 950 K for 7 GPa of pressure values.

The pressure increment led to an increase in the temperature of transition from liquid phase to crystal phase. Increasing pressure enhanced the density of the modelled alloy system and caused a decrease in the inter-atomic distance. Therefore, it can be said that the pressure increase is a very effective factor in the nucleation and growth of the crystalline phase in the liquid phase [36].

Figure 4 shows the RDF curves obtained by cooling the PdSi alloy system from the liquid phase at the cooling rate of 2.5×10^{12} K/s. As seen in this figure, while the modelled alloy system was in the liquid phase at the temperature of 1400 K, as a result of the rapid cooling the slumps were appeared to fall to down from the top of the secondary peaks of the RDF curves at the temperature values of 600 K for 0 GPa, 700 K for 3 GPa and 900 K for 7 GPa. By the decrease in temperature this slumps have become more distinct. This slump seen at the secondary peak on the RDF curve shows the transition from the liquid phase to the amorphous structure. It is seen that the modelled alloy system has amorphous phase structure at room temperature in all pressure values. In addition, the primary peak intensity increases with the decrease in temperature in all three pressure cases. It can be said that during the solidification by decreasing temperature, the increase in the close neighbouring order of the atoms in the PdSi alloy caused an increase in the primary peak intensity.

In MD simulations, the Wendt-Abraham parameter is used to determine the glass transition temperature. This parameter is obtained by dividing the first minimum g_{\min} value of the RDF curve by the first maximum g_{\max} value (g_{\min}/g_{\max}) [1]. As shown in Figure 5, in order to determine the glass transition temperature of the modelled alloy system the g_{\min}/g_{\max} change versus temperature was given for different pressure values.

Decreasing almost linearly with decreasing temperature, the g_{\min}/g_{\max} parameter can be seen to be changed at some temperatures for all three pressure values. The temperature value of this change refers to the glass transition temperature of the modelled alloy system. The glass transition temperature was determined as 600 K, 700 K and 900 K for pressure values of 0 GPa, 3 GPa and 7 GPa, respectively. The increase in pressure applied on the model alloy system increased the glass transition temperature. In previous studies [14, 17] made for different element and alloy systems, it was also reported that the glass transition temperature had increased by increased pressure. At high pressure values, the distance between the atoms in the liquid phase decreases and the model alloy system gains a higher density. As a result, the decrease in the mobility of atoms due to high pressure increases the T_g value [17].

The reduced glass transition temperature (T_{rg}), known as the ratio of the glass transition temperature to the melting temperature, is a criterion for glass forming ability of alloy systems and can take values from 0.5 to 0.8 [3, 14]. In these MD calculations made here for PdSi alloy system, the T_{rg} values were determined as 0.48 for 0 GPa, 0.56 for 3 GPa and 0.72 for 7 GPa of pressure values. From obtained results, it can be said that the pressure increment led to an increase in the value of T_{rg} and in the glass forming ability for the cooling rate used.

In Figure 6 (a-c), the positions of the Pd and Si atoms in the modelled alloy system consisting of 4000 atoms can be seen. Figure 6 (a) shows the atomic positions in the modelled alloy system under a pressure of 0 GPa and at a temperature of 2000 K. Since the atoms are completely positioned randomly and irregularly, it can be said that the alloy system is in liquid phase. Figures 6 (b and c) displays the atomic positions obtained at a temperature of 300 K and under the pressure values of 0 GPa and 7 GPa.

At the temperature of 300 K, it is obviously seen that the atoms of the alloy system have a regular arrangement, so it can clearly be concluding that the structure completely transformed into crystal phase from liquid phase. It can also be said that the increase in pressure increased the degree of order of the structure by looking at the atomic positions obtained at the pressure value of 7 GPa.

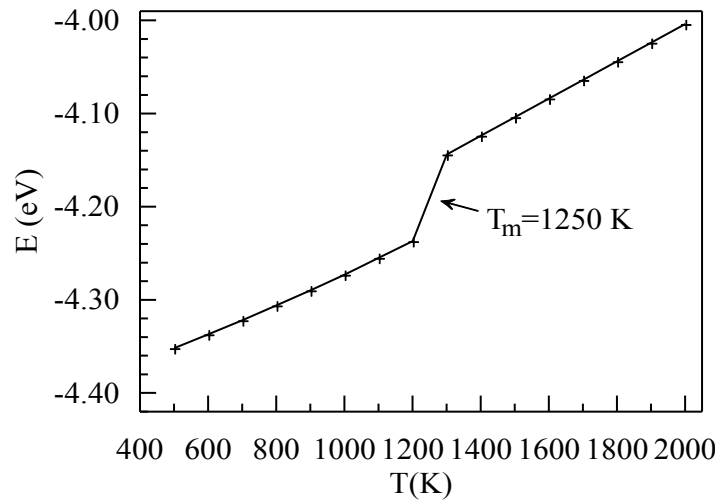


Figure 1. Cohesive energy change versus temperature.

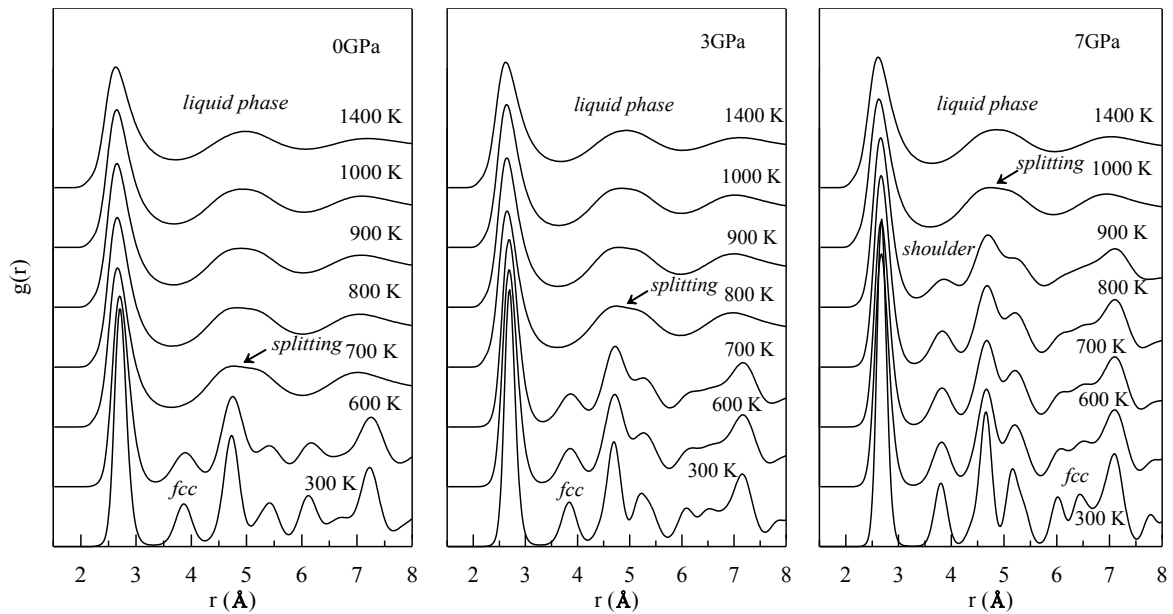


Figure 2. RDF curves obtained for modelled PdSi alloy system under three different pressure values and at the cooling rate of 2.5×10^{11} K/s.

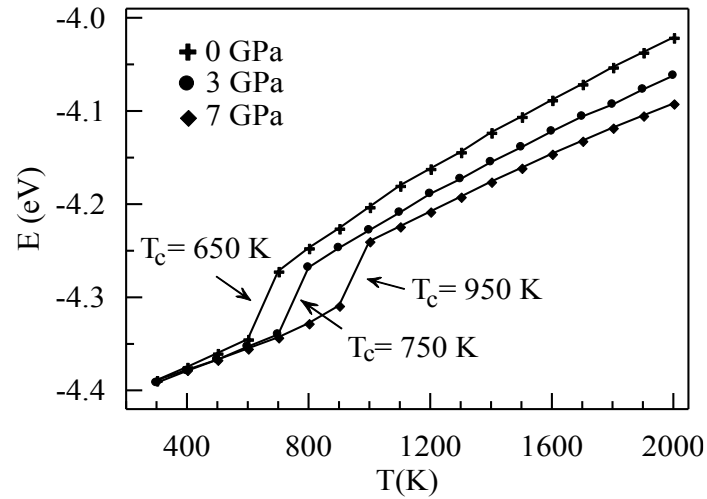


Figure 3. Cohesive energy change versus temperature at the cooling rate of 2.5×10^{11} K/s.

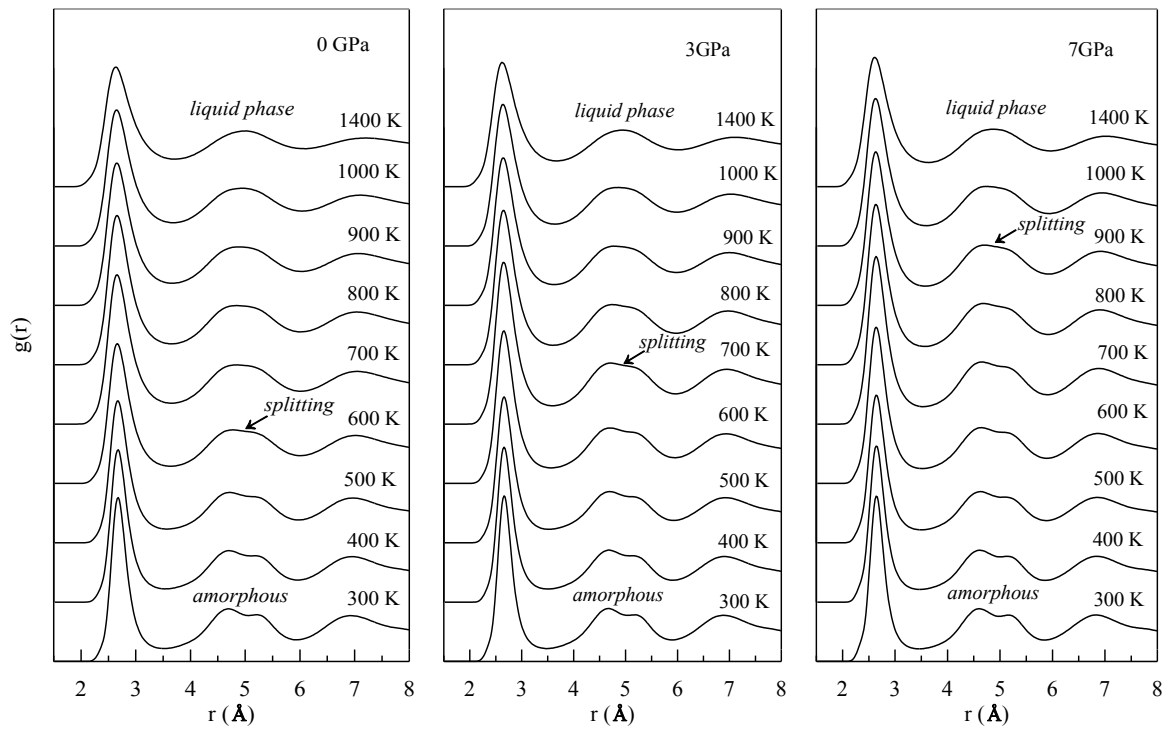


Figure 4: RDF curves obtained for modelled alloy system under three different pressure values and at the cooling rate of 2.5×10^{12} K/s.

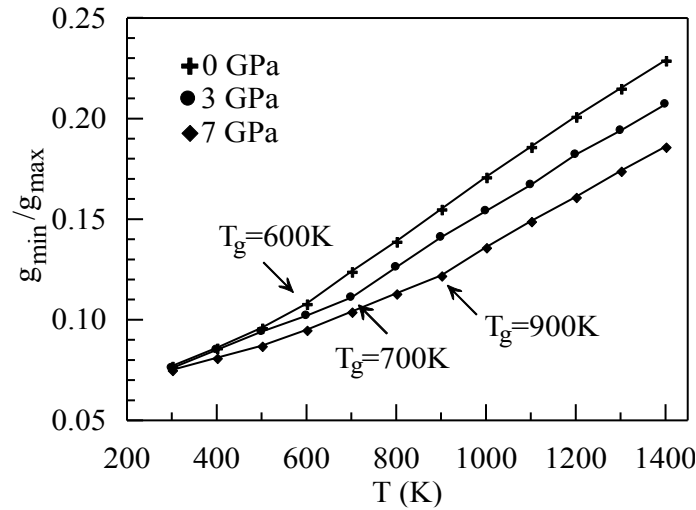


Figure 5.The glass transition temperature under different pressure values and at the cooling rate of 2.5×10^{12} K/s.

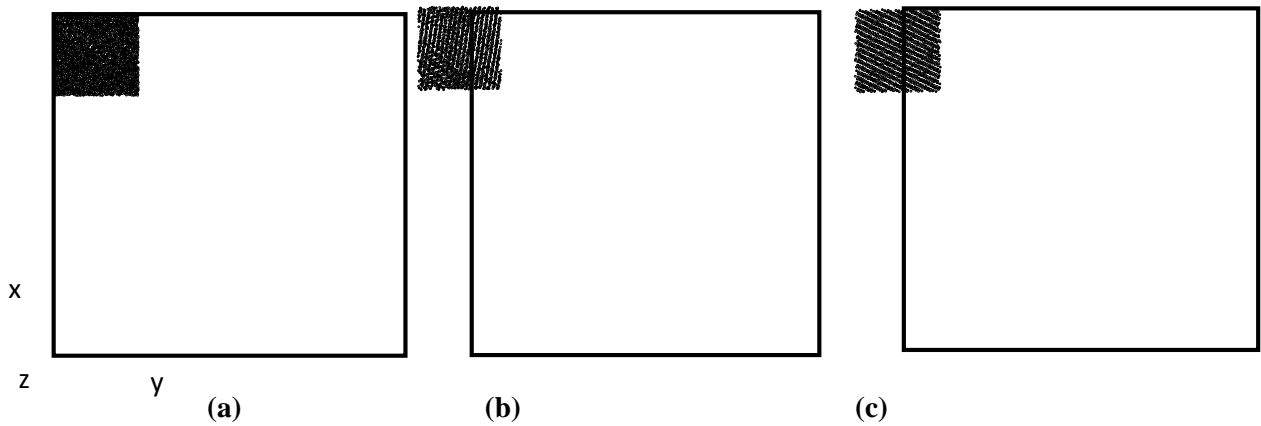


Figure 6.The atomic positions of PdSi alloy system at different temperature and pressure values; (a) 1400 K-0 GPa, (b) 300 K-0 G Pa, (c) 300 K-7 GPa. White spheres show Pd atoms, black spheres show Si atoms.

4. Conclusion

In this work, the effect of pressure on crystallization (T_c) and glass transition temperatures (T_g) of PdSi liquid alloy was investigated for cooling rates of 2.5×10^{11} K/s and 2.5×10^{12} K/s. Interactions between atoms were determined by using the Quantum Sutton Chen (K-SC) potential function. It was observed that, the PdSi alloy system was in fcc structure at 300 K temperature under the cooling rate of 2.5×10^{11} K/s and in amorphous structure under the cooling rate of 2.5×10^{12} K/s. The glass transition temperature was determined from Wendt-Abraham parameter and radial distribution function (RDF) peaks. By increasing the application pressure on the alloy system the crystallization, glass transition temperature and T_g/T_m ratio increased and the glass formation ability enhanced..

References

- [1] Qi L., Zhang H., Hu Z. 2004. Molecular dynamic simulation of glass formation in binary liquid metal: Cu–Ag using EAM. *Intermetallics*, 12 (10-11): 1191-1195.
- [2] Ozgen S., Duruk E. 2004. Molecular dynamics simulation of solidification kinetics of aluminium using Sutton–Chen version of EAM. *Materials Letters*, 58 (6): 1071-1075.

- [3] Wang W.-H., Dong C., Shek C. 2004. Bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 44 (2-3): 45-89.
- [4] Cong H.-R., Bian X.-F., Zhang J.-X., Li H. 2002. Structure properties of Cu-Ni alloys at the rapid cooling rate using embedded-atom method, *Materials Science and Engineering: A*, 326 (2): 343-347.
- [5] Qi L., Zhang H., Hu Z., Liaw P. 2004. Molecular dynamic simulation studies of glass formation and atomic-level structures in Pd-Ni alloy. *Physics Letters A*, 327 (5-6): 506-511.
- [6] Schroers J., Pham Q., Peker A., Paton N., Curtis R.V. 2007. Blow molding of bulk metallic glass. *Scripta Materialia*, 57 (4): 341-344.
- [7] Laws K., Gun B., Ferry M. 2006. Effect of die-casting parameters on the production of high quality bulk metallic glass samples. *Materials Science and Engineering: A*, 425 (1-2): 114-120.
- [8] Busch R., Kim Y., Johnson W. 1995. Thermodynamics and kinetics of the undercooled liquid and the glass transition of the Zr₄₁. 2Ti₁₃. 8Cu₁₂. 5Ni₁₀. 0Be₂₂. 5 alloy. *Journal of applied physics*, 77 (8): 4039-4043.
- [9] Luzzi D., Meshii M. 1986. Criteria for the amorphisation of intermetallic compounds under electron irradiation. *Scripta metallurgica*, 20 (6): 943-948.
- [10] Etemadi R. 2014. Effect of processing parameters and matrix shrinkage on porosity formation during synthesis of metal matrix composites with dual-scale fiber reinforcements using pressure infiltration process. University of Wisconsin Uw milwaukee, Master of Science in Engineering, Master, ABD.
- [11] Tuli M., Strutt P.R. 1978. Claitor's Publishing Devision, B. Rouge Louisiana: 113.
- [12] Yan M., Sun J.F., Shen J. 2004. Isothermal annealing induced embrittlement of Zr₄₁. 25Ti₁₃. 75Ni₁₀Cu₁₂. 5Be₂₂. 5 bulk metallic glass. *Journal of alloys and compounds*, 381 (1-2): 86-90.
- [13] Xi X.K. 2005. Preparation of Mg-based bulk metallic glasses and their fracture behaviors. Institute of Physics, CAS.
- [14] Faruq M., Villesuzanne A., Shao G. 2018. Molecular-dynamics simulations of binary Pd-Si metal alloys: Glass formation, crystallisation and cluster properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 487: 72-86.
- [15] Hui L., Pederiva F. 2004. Structural study of local order in quenched lead under high pressures. *Chemical physics*, 304 (3): 261-271.
- [16] Wang Z., Wang R., Wang W. 2006. Elastic properties of Cu₆₀Zr₂₀Hf₁₀Ti₁₀ bulk metallic glass under high pressure. *Materials Letters*, 60 (6): 831-833.
- [17] Shimojo F., Hoshino K., Zempo Y. 2002. Intermediate-range order in liquid and amorphous As₂S₃ by ab initio molecular-dynamics simulations. *Journal of non-crystalline solids*, 312: : 388-391.
- [18] Çağın T., Dereli G., Uludoğan M., Tomak M. 1999. Thermal and mechanical properties of some fcc transition metals. *Physical Review B*, 59 (5): 3468.
- [19] Zhang X.-J., Chen C.-L. 2012. Phonon dispersion in the Fcc metals Ca, Sr and Yb. *Journal of Low Temperature Physics*, 169 (1-2): 40-50.
- [20] Tolpin K., Bachurin V., Yurasova V. 2012. Features of energy dependence of NiPd sputtering for various ion irradiation angles. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 273: 76-79.
- [21] Louail L., Maouche D., Roumili A., Hachemi A. 2005. Pressure effect on elastic constants of some transition metals. *Materials chemistry and physics*, 91 (1): 17-20.
- [22] Pelaz L., Marqués L. A., Aboy M., López P., Barbolla J. 2005. Atomistic modeling of dopant implantation and annealing in Si: damage evolution, dopant diffusion and activation. *Computational materials science*, 33 (1-3): 92-105.
- [23] Shao Y., Clapp P.C., Rifkin J. 1996. Molecular dynamics simulation of martensitic transformations in NiAl. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27 (6): 1477-1489.
- [24] Daw M. S., Hatcher R. 1985. Application of the embedded atom method to phonons in transition metals. *Solid state communications*, 56 (8): 697-699.
- [25] Voter A.F., Chen S.P. 1986. Accurate interatomic potentials for Ni, Al and Ni₃Al. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 82: 175.
- [26] Finnis M., Sinclair J. 1984. A simple empirical N-body potential for transition metals. *Philosophical Magazine A*, 50 (1): 45-55.

- [27] Sutton A., Chen J. 1990. Long-range finnis–sinclair potentials. *Philosophical Magazine Letters*, 61 (3): 139-146.
- [28] Grujicic M., Dang P. 1995. Computer simulation of martensitic transformation in Fe-Ni face-centered cubic alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 201 (1-2): 194-20.
- [29] Gui J., Cui Y., Xu S., Wang Q., Ye Y., Xiang M., Wang R. 1994. Embedded-atom method study of the effect of the order degree on the lattice parameters of Cu-based shape memory alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6 (24): 4601.
- [30] Caprion D., Schober H. 2003. Computer simulation of liquid and amorphous selenium. *Journal of non-crystalline solids*, 326: 369-373.
- [31] Parrinello M., Rahman A. 1980. Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study. *Physical Review Letters*, 45 (14): 1196.
- [32] Parrinello M., Rahman A. 1981. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied physics*, 52 (12): 7182-7190.
- [33] Rigby M., Maitland G.C., Smith E.B., Wakeham W.A. 1986. *The forces between molecules*, T144, Oxford University Press, Clarendon Press.
- [34] Baxi H., Massalski T. 1991. The pdsi (palladiumsilicon) system. *Journal of phase equilibria*, 12 (3): 349-356.
- [35] Wang L., Peng C., Wang Y., Zhang Y. 2006. Relating nucleation to dynamical and structural heterogeneity in supercooled liquid metal. *Physics Letters A*, 350 (1-2): 69-74.
- [36] Shimono M., Onodera H. 2001. Molecular dynamics study on formation and crystallization of Ti–Al amorphous alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 304: 515-519.

Araştırma Makalesi / Research Article

Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Zenginleştirildikten Sonra Ponceau 4R'nin Şurup ve Meyve Şekerinde Spektrofotometrik Tayini

Tufan GÜRAY*, Şirin ALPER

*Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Bölümü, Eskişehir
(ORCID: 0000-0002-7509-7260) (ORCID: 0000-0002-3304-569X)*

Öz

Ponceau 4R (E-124) özellikle gıda ve ilaç sanayisinde sıklıkla kullanılan bir gıda boyasıdır. Bu çalışmada, Ponceau 4R'nin bulut noktası ekstraksiyonu için non iyonik bir yüzey aktif madde olan Brij 58 kullanılarak ön deriştirme ve ayırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu ön deriştirme işlemi sonrasında Ponceau 4R spektrofotometrik tayini yapılmıştır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu sonrasında ayrılan yüzey aktif maddece zengin fazdaki Ponceau 4R, su ile 0.5 mL'ye seyreltilmiş ve köre karşı 510 nm'de UV-görünür spektrofotometri ile absorbansı ölçülmüştür. Ekstraksiyon için optimum şartlar pH 6-9 aralığında, Brij 58 miktarı % 0.5 (w/v), tuz miktarı % 20 (w/v), inkubasyon sıcaklığı 70 °C ve 10 dk bekleme süresi olarak belirlenmiştir. Yöntemin tayin aralığı 0.08 - 2.50 µg mL⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu yöntemin saptama sınırı (LOD), 0.00453 µg mL⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu geliştirilen seçici ve hassas bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi, Ponceau 4R'nin rutin analizi için kullanılabilir.

Anahtar kelimeler: Ponceau 4R, E124, spektrofotometrik, bulutlanma noktası ekstraksiyonu.

Spectrophotometric Determination of Ponceau 4R in Syrup and Fruit Candy after Enrichment with Cloud Point Extraction

Abstract

Ponceau 4R (E-124) is a food dye that is commonly used in the food and pharmaceutical industry. In this study, pre-concentration and separation was performed using Brij 58, a non-ionic surfactant, for cloud point extraction of Ponceau 4R. After this pre-concentration procedure, Ponceau 4R spectrophotometric determination was performed. After the cloud point extraction, the surfactant-rich phase Ponceau 4R was diluted to 0.5 mL with water and the absorbance was measured by UV-visible spectrophotometry at 510 nm against to blank. The optimum conditions for extraction were determined as in the pH range of 6-9, the amount of Brij 58 was 0.5% (w/v), the salt amount was 20% (w/v), the incubation temperature was 70 °C and the 10 min waiting time. The determination range of the method was 0.08 - 2.50 µg mL⁻¹. The detection limit (LOD) of this method was found to be 0.00453 µg mL⁻¹. This developed selective and sensitive cloud point extraction method can be used for routine analysis of Ponceau 4 R.

Keywords: Ponceau 4R, E124, spectrophotometric determination, cloud point extraction.

1. Giriş

Ponceau 4R (Food Red, Acid Red 18, E124), alkollü içecekler ve alkolsüz içecekler, şekerler, şuruplar, unlu mamuller, soslar gibi çeşitli gıda maddelerine kırmızı renk vermek için gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir sülfonatlı azo boyasıdır [1]. Son yıllarda yapılan çalışmalara göre, Ponceau 4R ve benzeri gıdalarda kullanılan azo boyar maddeler alımı çocukların davranışlarını etkilediğinden, artan hiperaktiviteye ve hoşgörüsüzlüğe neden olan ciddi sonuçlar ortaya çıkmıştır [2]. 2009 yılında, Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi (EFSA), bir gıda katkı maddesi olarak bu boyanın güvenli kullanım miktarını

*Sorumlu yazar: tguray@ogu.edu.tr

Geliş Tarihi: 09.05.2019, Kabul Tarihi:06.08.2019

yeniden değerlendiren ve sonunda Günlük Kabul Edilebilir Alım Miktarını 0-4 mg kg⁻¹ 'dan 0.7 mg kg⁻¹'a düşüren bir bilimsel görüş ortaya koyarak düzenleme yapmıştır [1].

HPLC [3], diferansiyel puls polarografisi [4], spektrofotometri [5] gibi Panceau 4R tayini için literatürde birçok çalışma vardır. Bu çalışmalarda ve benzeri pek çok çalışma için tayin öncesinde sıvı sıvı ekstraksiyon (LLE), katı faz ekstraksiyon (SPE) ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) gibi bir takım ayırma ön deriştirme işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yüzey aktif maddelerin analitik kimyadaki pratik uygulamalarındandır. Geleneksel sıvı sıvı ekstraksiyona kıyasla, yüzey aktif maddeler kullanılarak, çok miktarda pahalı, toksik ve yanıcı organik çözücü kullanımından kaçınılır. İyonik olmayan yüzey aktif maddelerinin su çözeltilerinde faz ayrılması, kritik sıcaklığın (bulutlanma noktası sıcaklığının) üzerinde sıcaklıklara ısıtılması veya inorganik tuzların eklenmesi ile elde edilir. Sonuç olarak, iki faz oluşur: Birincisi küçük hacimli yüzey aktif madde bakımından zengin bir faz ve ikincisi büyük hacimli su fazıdır [6]. Böylece, tayin edilecek madde küçük hacme deriştirilmiş olur.

Bu çalışmada, Ponceau 4R'nin spektrofotometrik tayini için ilk defa Brij 58 yüzey aktif maddesi kullanılarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu ile zenginleştirme işlemi yapılmıştır. Yöntem pH, yüzey aktif madde derişimi, ekstraksiyon süresi ve sıcaklığı, tuz cinsi ve tuz derişimi gibi çeşitli parametreler incelenmiştir. Geliştirilen yeni yöntem ile şurupta ve meyve şekerinde bulunan Ponceau 4R boyar maddesinin miktarının saptanması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Cihazlar

Numune tartımları için Sartorius terazisi kullanıldı. Ortamın pH'nın ayarlanması için pH metre (ISO LAB Laborgerate GmbH) kullanıldı. Ponceau 4R'nin absorbans değerleri 300-800 nm dalga boyu aralığında kaydedildi. Karıştırma işlemleri için vorteks (ISOLAB, Laborgerate GmbH) kullanıldı. Ultrasonik çözdürme işlemleri için Bandelin Sonarex Super model bir ultrasonik banyo kullanıldı. Ortam sıcaklığının ayarlanması için sıcak su banyosu (Water Bath RE 100 B) kullanıldı. Faz ayırımının gerçekleştirilmesi için santrifüj cihazı (Sigma 1-6 P) kullanıldı. Absorbans değerini ölçmek için 1 mL hacimde kuvars hücreli bir UV-Vis spektrometresi (Agilent Technologies, Cary 60) kullanıldı.

2.2. Reaktifler

Na₂SO₄, Brij 58, Ponceau 4R gıda boyası ve diğer kimyasallar Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir.

2.3. Numuneler

Forza şurup eczaneden temin edildi. (Aris Ali Raif İlaç Sanayi, üretim yeri: Pharmactive İlaç San. Ve Tic. A.Ş., Karaağaç Mah., Fatih Bulvarı, No:32 , ÇOSB, Kapaklı/ Tekirdağ). 10 mL şurup numunesi 100 mL 'ye seyreltilerek işlemler gerçekleştirildi. Bölge marketlerinden alınan uygun miktarda meyve şekeri (5.0000 ± 0.0005 g) ılık su içinde ultrasonik banyoda çözüldü, süzöldü ve 500 ml'lik hacimsel şişelerde hacme tamamlandı. Ponceau 4R'nin spektrofotometrik tayini için önerilen ekstraksiyon prosedürünün uygulanması için örnek çözeltiden uygun hacimler alındı.

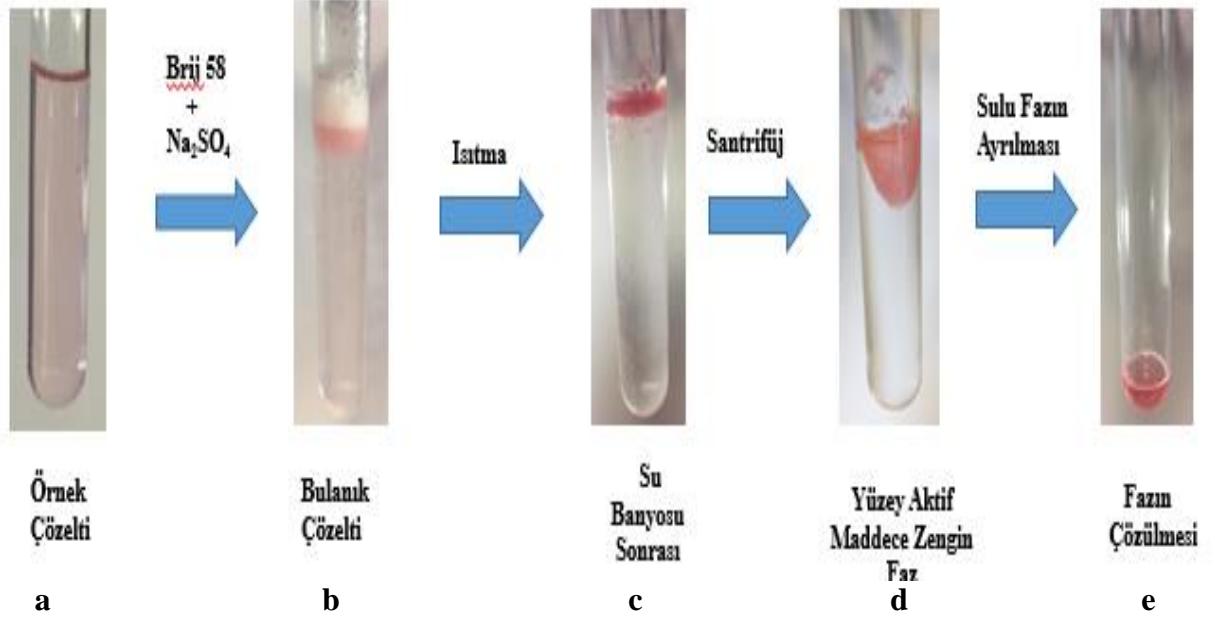
2.4. Standart çözeltilerin hazırlanması

100 mg L⁻¹ stok Ponceau 4R çözeltisi hazırlamak için, 0.1 g boya deiyonize suda çözüldü ve 1000 mL'ye seyreltildi. Çalışma standardı çözeltiler istenen konsantrasyonları stok çözeltiden seyrelterek günlük olarak hazırlandı. Bu çözeltiler karanlıkta 4°C 'de saklandı. % 10'luk (w/v) Brij 58 çözeltisi hazırlamak için, Brij 58 'in on gramı tartıldı ve ultrasonik banyoda 100 ml deiyonize su ile çözüldü.

2.4. Ponceau 4R'nin şurupta ve meyve şekerinde tayini için önerilen yöntem

Önerilen yöntem, 1mL örnek çözeltisinden 15 mL'lik vidalı kapaklı santrifüj tüpüne alınır. Örnek üzerine 0,5 mL %10'luk Brij 58 ve 2,0000±0,0005 g Na₂SO₄ tartılıp eklenir. 10 mL'ye tampon (pH 6-

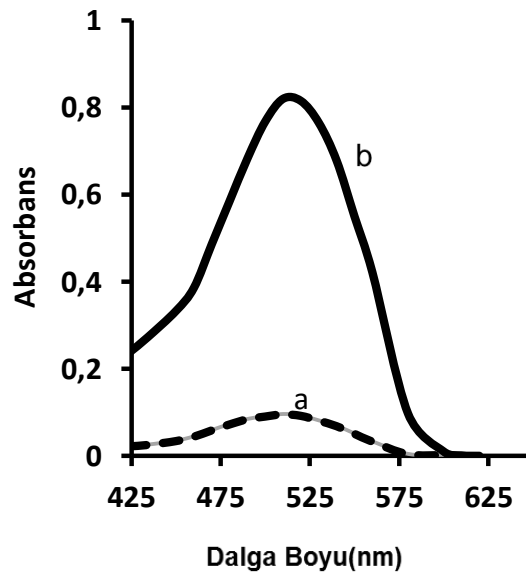
9) ile tamamlanır. Karışım 70°C’ de 10 dakika bekletilir. Daha sonra oda sıcaklığına gelmesi beklenir. Faz ayrımı için 5 dakika 4000 rpm’de santrifüj yapılır. Yüzey aktif maddece zengin faz ayrılarak 0,5 mL tampon ile vortekste çözülerek 510 nm’ de köre karşı UV-GB spektroskopisinde köre karşı ölçüm alınır.



Şekil 1. a- Örnek çözeltisi, b- Brij 58 + Na₂SO₄ ‘ten eklendikten sonra, c- İnkübasyondan sonra, d- Santrifüj işleminden sonra, e- Yüzey aktif madde bakımından zengin fazın ayrılmasından sonra 0,5 mL suda çözünür.

3. Bulgular ve Tartışma

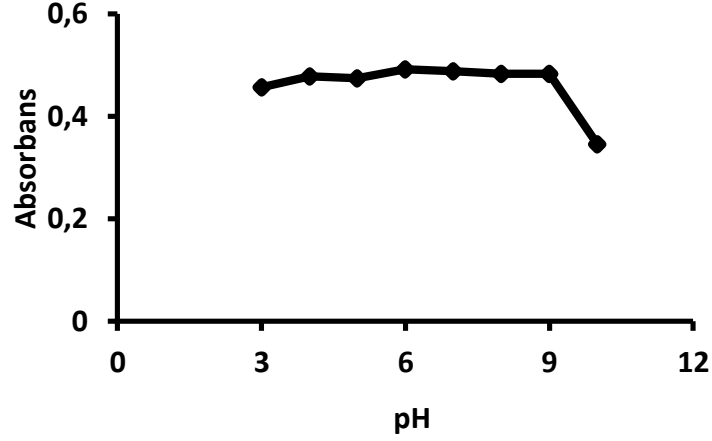
Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi ile ponceau 4R'nin kantitatif geri kazanımlarını elde etmek için, zenginleştirme ve ayırma işlemi, noniyonik yüzey aktif madde Brij-58 konsantrasyonu, tuz konsantrasyonu etkisi, denge sıcaklığının etkisi ve inkübasyon süresi gibi çeşitli analitik faktörlerde araştırıldı. Bu ekstraksiyon işleminden sonra ponceau 4R'nin maksimum absorpsansı 510 nm'de olarak gözlemlendi.



Şekil 2. a) Bulutlanma noktası ekstraksiyonu öncesi ve b) bulutlanma noktası ekstraksiyonu sonrası Ponceau 4R için absorpsiyon spektrumları.

3.1. pH'in etkisi

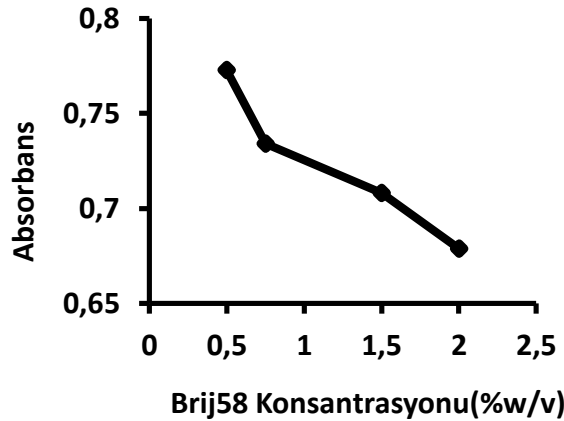
Bu yöntemde, pH, sulu faz ile yüzey aktif madde bakımından zengin faz arasındaki analitin dağılım katsayısını arttıran önemli bir parametredir. Bu nedenle, Ponceau 4R ekstraksiyon verimliliğini etkileyen pH 3 ve 10 arasında incelenmiştir. Çözeltinin pH'ı, bazik bölgede $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, HCl ve NaOH; asidik bölge için NH_3 ve CH_3COOH ilavesi ile pH metre kullanılarak istenilen değere ayarlanmıştır. Ponceau 4R 'nin absorbanı 510 nm'de ölçülmüştür. pH 6-9 aralığında en yüksek absorban değerleri gözlenmiştir. Bu pH aralığı optimum aralık olarak seçilmiştir.



Şekil 3. pH'nın ekstraksiyon verimliliği üzerine etkisi. 2,4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Ponceau 4R, %10 Brij 58, 2,000 g Na_2SO_4 , 70°C' de 10 dakika süreyle inkübasyon.

3.2. Yüzey aktif madde derişiminin etkisi

Yüzey aktif madde derişimini optimize etmek, ekstraksiyon verimini arttırmak için önemli parametrelerden biridir. Böylece, Brij 58'in konsantrasyonunun Ponceau 4R' nin absorbanı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir. Görülebileceği gibi, absorban Brij 58'in % 0,5 (w/v) 'den daha yüksek derişimlerde düştüğü görülmektedir.

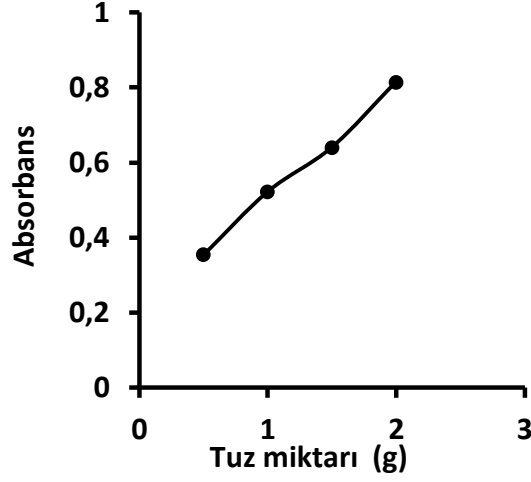


Şekil 4. 2,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Ponceau 4R, pH 6-9, 2,000 Na_2SO_4 , %10 Brij 58, 70°C' de 10 dakika süreyle inkübasyon

3.3. Tuzun etkisi

Ekstraksiyon yönteminde, tuz konsantrasyonu önemlidir, bunun nedeni faz ayrılmasına, analitin sulu fazdan yüzey aktif madde bakımından zengin faza kütle transferini arttırmaya ve bulutlanma noktası sıcaklığını azaltmaya yardımcı olmasıdır. Bu nedenlerden dolayı, NaCl, Na_2SO_4 ve Na_2CO_3 gibi yaygın olarak kullanılan tuzlar denenmiş ve ekstraksiyon işlemi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Na_2SO_4

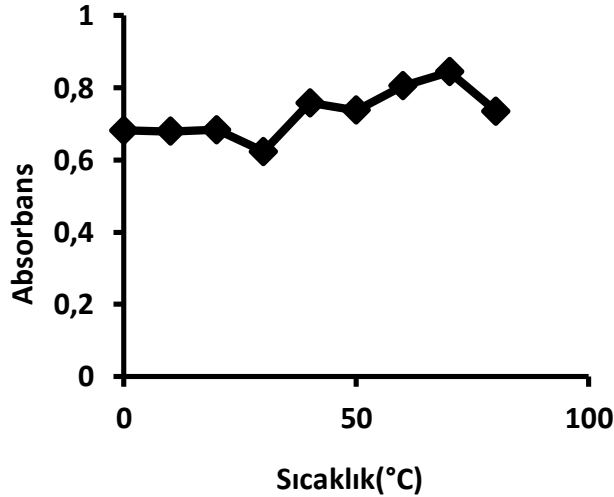
dışındaki diğer tuzlar kullanıldığında faz ayrımı olmadığı görüldü. Bu nedenle, Na_2SO_4 tercih edildi. Na_2SO_4 miktarı 2 g ve üstündeki miktarlarda absorpsiyon artışına neden olmuştur. Ancak bu miktarın üstündeki değerler ilave edildiğinde faz ayırımından sonraki yüzey aktif maddece zengin fazın çözünmesi işleminde güçlükler çıkarması ve çökmenin olması absorpsiyon ölçümünü imkansız kılmaktadır. Sonuçlar, Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. $2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ Ponceau 4R, pH 6-9, $2,000 \text{ Na}_2\text{SO}_4$, %10 Brij 58, 70°C ' de 10 dakika süreyle inkübasyon

3.4. Denge sıcaklığının ve inkübasyon süresinin etkisi

Bulutlanma noktası ekstraksiyonu yönteminde incelenen diğer iki önemli parametre, denge sıcaklığı ve inkübasyon süresidir. Çalışılan sıcaklık aralıkları $0-80^\circ\text{C}$ idi ve en yüksek ekstraksiyon verimliliği 70°C 'de gözlemlendi. 5-15 dakika arasında inkübasyon süresi çalışılmıştır. Maksimum absorpsiyon, 10 dakika bekleme sürecinde elde edilmiştir. Diğer çalışmalarda, bu optimum koşullarda gerçekleştirilmiştir.

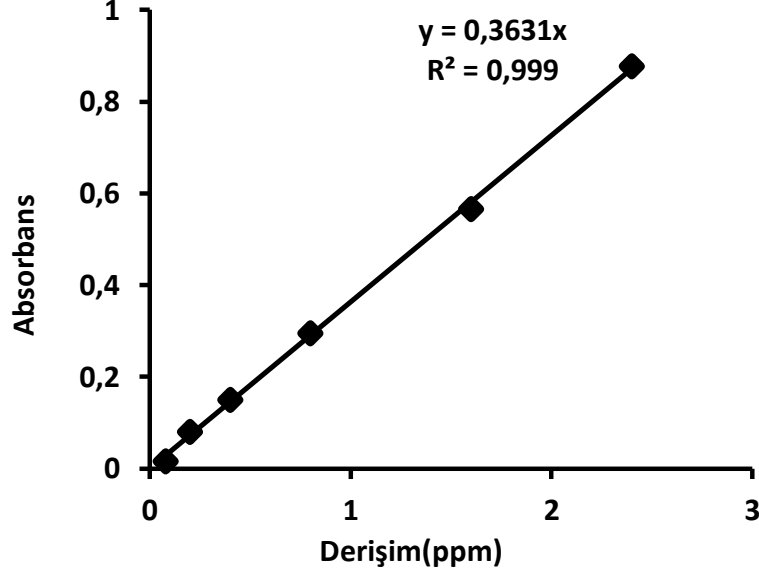


Şekil 6. $2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ Ponceau 4R, pH 6-9, $2,000 \text{ Na}_2\text{SO}_4$, %10 Brij 58, 70°C ' de 10 dakika süreyle inkübasyon

3.5. Analitik performans

Önerilen yöntemle korelasyon grafikleri, ölçülen absorpsiyona karşı artan Ponceau 4R konsantrasyonları arasındaki optimum şartlarda elde edilmiştir. Ponceau 4R'nin absorpsiyonu, optimum koşullarda, $0,08 \mu\text{g mL}^{-1}$ ile $2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ arasındaki Lambert-Beer yasasına uyar. Ponceau 4R için korelasyon katsayısı 0,999'dur. Eğim değeri 0,3631'dir. Yöntemin gözlemlenebilirlik sınırı (LOD) kör ölçümünün standart sapmasının, kalibrasyon grafiğinin eğimine oranı olarak hesaplanmış ve $0,00453 \mu\text{g mL}^{-1}$, tayin sınırı

(LOQ), bu oranın 3 ile çarpılması ile hesaplanmış $0,01509 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca, yöntemin tekrarlanabilirliği için kalibrasyon doğrusundaki en küçük derişimin ($0,08 \mu\text{g mL}^{-1}$) beş tekrar ölçümü alınarak hesaplanmış ve % 1,27 (bağıl standart sapma, %RSD) olarak hesaplanmıştır. Bu değerler literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırıldığında çok daha hassas olduğu görülmektedir (Tablo 1).



Şekil 7. $0,08-2,4 \mu\text{g mL}^{-1}$ arasında değişen Ponceau 4R derişimi, pH 6-9, $2,000 \text{ Na}_2\text{SO}_4$, % 10 Brij 58, 70°C ' de 10 dakika süreyle inkübasyon

Tablo 1. Literatürde bildirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu sonrasında Ponceau 4R'nin spektrofotometrik tayini yöntemlerinin mevcut yöntem ile karşılaştırılması

Yüzeysel Madde	aktif	Tuz	pH	İnkübasyon Sıcaklığı, ($^\circ\text{C}$)	İnkübasyon süresi, (dk)	Seyreltme çözücüsü	Kalibrasyon aralığı, ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	LOD, ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	%RSD	% Geri kazanım	Kaynak
Triton X-114, 0,5 mL, %2		Na_2SO_4 , 0,5 mL, %5	6	-	-	Aseton, 40 μL	2,0-12,0	0,111	9,93	117,24-105,98	[7]
Triton X-114 veya Brij 56, 2 mL, 0,5 M		NaCl , 0,75 mL, 2M	3	Triton X-114 için 50, Brij 56 için 70	Triton X-114 için 20, Brij 56 için 30	Su, 5 mL	0,05	Triton X-114 için 0,025, Brij 56 için 0,062	Triton X-114 için 2,45, Brij 56 için 3,43	Triton X-114 için 94-98, Brij 56 için 52-87	[8]
Brij 58		Na_2SO_4 , 2 g	6-9	70	10	Su, 0,5 mL	0,08-2,5	0,00453	1,27	97,2-99,4	Mevcut çalışma

3.6. Yöntemin gerçek örneklerle uygulaması

Ponceau 4R'nin spektrofotometrik tayini için geliştirilen bu yöntem, bir şurup örneğine ve meyve şekerine uygulanmıştır. Örneklerde Ponceau 4R analizi, deneysel çalışma bölümünde açıklanan "Ponceau 4R'nin Şurupta ve Meyve Şekerinde Tayini için Önerilen Yöntem" bölümünde belirtildiği gibi yapıldı. Gerçek numunelerden Ponceau 4R'nin geri kazanımı % 97,20-99,40 arasında değişmiştir. Bu, önerilen yöntemin Ponceau 4R'nin bulutlanma noktası ekstraksiyonu için şurup ve meyve şekeri örneklerinde uygulanabilirliğini göstermektedir (Tablo 2). Sonuçlar, önerilen ekstraksiyon yönteminin, şurup ve meyve şekeri örneklerinde Ponceau 4R'nin spektrofotometrik tayini için kullanılabilceğini göstermektedir.

Tablo 2. Amaçlanan bulutlanma noktası ekstraksiyonu sonrasında şurup ve meyve şekerinde Ponceau 4R'nin spektrofotometrik tayini

Örnek	Eklene Ponceau 4R ± GS ^a (µg mL ⁻¹)	Bulunan Ponceau 4R ± GS ^a (µg mL ⁻¹)	Geri kazanım ^b
Şurup	-	0,135	-
	0,5	0,632±0,01	99,4
	0,75	0,864±0,03	97,2
Meyve Şekeri	-	1,15	-
	0,5	1,645±0,02	99,0
	0,75	1,894±0,02	99,2

^aGS, güven sınırlarıdır, $(\frac{ts}{\sqrt{n}})$; n=5

^bGeri kazanım = $\frac{(C_2 - C_1)}{C_3} \times 100$

C₁= Örnek konsantrasyonu

C₂= Örnek + Eklene std konsantrasyonu

C₃=Eklene std konsantrasyonu

4. Sonuç ve Öneriler

Geliştirilen bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi, düşük maliyetli, hassas, seçici, yüksek ekstraksiyon verimli ve çevre dostu gibi avantajlara sahiptir. Brij 58, bulutlanma ekstraksiyonundan sonra Ponceau 4R tayini için, bir yüzey aktif madde olarak ilk kez tarafımızdan kullanılmıştır. Bu yeni geliştirilen yöntem, rutin analizlerde kısa sürede Ponceau 4R'nin hassas, seçici ve tekrarlanabilir tayini için literatürdeki çalışmalara alternatif bir yöntem olarak kullanımı düşünülebilir.

Kaynaklar

- [1] European Food Safety Authority (EFSA). 2009. Scientific Opinion on The Re-Evaluation of Ponceau 4R (E 124) as a Food Additive. EFSA Journal, 7 (11): 1-49.
- [2] de Moraes P.B., Hudari F.F., Silva J.P., Zanon M.V.B. 2018. Enhanced Detection of Ponceau 4R Food Dye by Glassy Carbon Electrode Modified with Reduced Graphene Oxide. Journal of Brazilian Chemical Society, 29 (6): 1237-1244.
- [3] Petronijević R.B., Matekalo-Sverak V.F., Spirić A.T., Vuković I.K., Babić J.A., Milijašević M.P., Trbović D.K. 2014. Chemometric Approach in The Development of The Colorimetric Method for The Estimation of Food Colorants in Meat Products. Hemijska industrija, 68 (6): 781-791.
- [4] Combeau S., Chatelut M., Vittori O. 2002. Identification and Simultaneous Determination of Azorubin, Allura Red and Ponceau 4R by Differential Pulse Polarography Application to Soft Drinks. Talanta, 56 (1): 115-122.
- [5] Berzas-Nevado J.J., Guiberteau-Cabanillas C., Contento-Salcedo A.M., Martín-Villamuelas R. 1999. Spectrophotometric Simultaneous Determination of Amaranth, Ponceau 4R, Allura Red and Red 2G by Partial Least Squares and Principal Component Regression Multivariate Calibration. Analytical Letters, 32 (9): 1879-1898.
- [6] Doroschuk V.O., Lelyushok S.O., Rakhilchuk O.O., Kulichenko S.A. 2006. Lyophilic Properties of Surfactant-Rich Phases of Polyethoxylatedalkylphenols Formed at Cloud Point Temperature. Journal of Colloid Interface, 299 (1): 403-409.
- [7] Ghasemi E., Kaykhai M. 2016. Application of a Novel Micro-Cloud Point Extraction for Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Azo Dyes. Journal of Brazilian Chemical Society, 27 (9): 1521-1526.
- [8] Thani M.Z., Al-Ameri S.A.H., Sultan M.S. 2018. Spectrophotometric Determination of Ponceau 4R in the Several Beverages Using Mixed Micelles After Cloud Point Extraction. Journal of Al-Nahrain University, 21 (1): 8-13.

Araştırma Makalesi / Research Article

Hakkâri Ekolojik Koşullarında Bazı Kuru Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) Çeşitlerinin Verim ve Verim Özelliklerinin Belirlenmesi

Numan BİLDİRİCİ^{1*}, Savaş DEMİR²

¹Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Gevaş Meslek Yüksek Okulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Gevaş, Van

²Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Ana Bilim Dalı, Van
(ORCID: 0000-0003-3587-8561) (ORCID: 0000-0002-3795-8883)

Öz

Bu çalışmada, bazı kuru fasulye çeşitlerinin (Yunus-90, Noyanbey-98, Topçu, Önceler-98, Göynük-98, Akman-98, Karacaşehir-90, Yakutiye-98 ve Aras-98) Hakkâri ekolojik şartlarında verim ve verim özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Deneme 3 tekerrürlü olarak tesadüf blokları deneme desenine göre kurulmuştur. Çalışmada fasulye çeşitlerinde bitki boyu, dal sayısı, bitkide bakla sayısı, baklada dane sayısı, bitkide dane sayısı, bitkide dane verimi, yüz dane ağırlığı, dekara dane verimi gibi özellikleri incelenmiştir. Araştırmanın sonuçlarına göre bitki boyu 38.80-59.16 cm, dal sayısı 4.03-5.40 adet bitki⁻¹, bakla sayısı 7.90-14.95 adet bitki⁻¹, baklada dane sayısı 3.00-4.50 adet bakla⁻¹, bitkide dane sayısı 27.26-48.30 adet bitki⁻¹, yüz dane ağırlığı 16.47-52.16 g ve bitkide dane verimi 7.46-21.38 gr bitki⁻¹, dekara dane verimi 79.78-345.41 kg da⁻¹ arasında değişiklik göstermiştir. Çalışma sonucunda en yüksek dekara dane verimi Önceler-98 çeşidinden (345.41 kg da⁻¹), en düşük dekara dane verimi ise (79.78 kg da⁻¹) Karacaşehir-90 çeşidinden elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Kuru fasulye, çeşit, verim, verim özellikleri.

Determination of Yield and Yield Characteristics of Some Dry Beans (*Phaseolus vulgaris* L.) Varieties in The Hakkâri Ecological Conditions

Abstract

This research was conducted to determine the yield and yield components of some dry bean varieties (Yunus-90, Noyanbey-98, Topçu, Önceler-98, Göynük-98, Akman-98, Karacaşehir-90, Yakutiye-98 and Aras-98) in the ecological conditions of Hakkâri. The experiment was established in Randomized Block Design with three replications. In this study; plant height of dry bean cultivars, number of branches, number of pods per plant, number of seeds per pod, number of seeds per plant, seed yield per plant, 100 seeds weight, seed yield per decare were examined. According to results the following findings were determined: The plant height 38.80-59.16 cm, the number of branches 4.03-5.40 pieces plant⁻¹, the number of pods 7.90-14.95 pieces plant⁻¹, the number of seeds in the bean 3.00-4.50 pieces pods⁻¹, the number of seeds in the plant 27.26-48.30 pieces plant⁻¹, hundred seeds weight 16.47-52.16 g and seed yield per plant 7.46-21.38 gr plant⁻¹, seed yield per decare of 79.78-345.41 kg da⁻¹. And at the end of research, while highest seed yield per area was obtained from Önceler-98 variety with 345.41 kg da⁻¹, the lowest seed yield per area was obtained from the Karacaşehir-90 variety with 79.78 kg da⁻¹.

Keywords: Dry beans, variety, yield, yield components.

1. Giriş

Günümüzde açlık ve yetersiz beslenme en önemli sorunlar arasında yer almaktadır. Tahıl proteininin bazı aminoasitleri sınırlı oranda içermesi ve hayvansal kaynaklı gıdaların fiyatlarının yüksek oluşu, protein ihtiyacının karşılanmasında yemeklik dane baklagilleri vazgeçilmez bir alternatif konuma getirmiştir. Yemeklik baklagiller içerisinde yer alan fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) gerek ülkemizde gerekse dünyada önemli bir yere sahip olduğu için çok fazla tüketilmektedir. Mineraller, vitaminler ve

*Sorumlu yazar: numanbildirici@yyu.edu.tr

Geliş tarihi: 12.06.2019, Kabul Tarihi: 11.09.2019

protein (% 18.0-31.6) bakımından oldukça zengin olan fasulye, insan beslenmesinde önemli bir yere sahiptir [1].

Amerika ve Güney Asya kökenli olduğu bilinen fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) sıcak-ılıman iklim bölgelerine iyi adapte olan dünyada geniş ekim alanına sahip yemeklik tane baklagil bitkisidir. Çimlenme döneminde sıcaklığa, çiçeklenme döneminde ise kuraklığa karşı oldukça hassastır [1].

Ülkemizde tarla bitkilerinin ekim alanının %74'lük kısmını tahıllar oluştururken, %8.3'lük kısmını ise yemeklik dane baklagiller oluşturmaktadır. Yemeklik dane baklagiller ekim alanı bakımından tahıllardan sonra üçüncü sıradadır. 2017 verilerine göre yemeklik dane baklagiller toplam ekim alanı 7.904.833 dekar'dır. Yemeklik dane baklagiller içerisinde kuru fasulyenin ekim alanı 897.221 dekar, üretimi 239.000 ton ve verimi ise 266 kg da⁻¹'dir [2].

Hakkâri ilinde 2018 yılında kuru fasulye ekim alanı 490 dekar, üretimi 97 ton, dane verimi ise 200 kg da⁻¹ olarak gerçekleşmiştir [3]. Hakkâri'de kuru fasulye verimi Türkiye ortalamasının altında gerçekleşmektedir.

Ekilebilir tarım alanları günümüzde hızla azalmaktadır. Bitkisel üretimdeki artış ancak birim alandaki verim artışı ile sağlanabilir. Birim alandaki verimi artırmak için ise bölgenin ekolojik koşullarına en iyi adapte olan ve verimi en yüksek çeşitleri üretmek ile elde edilebilir. Farklı kültür bitkilerinde olduğu gibi fasulyede de birim alandan elde edilen verimi artırmada, diğer kültürel uygulamaların yanı sıra bölge koşullarına en çok uyum sağlayan çeşitlerin kullanılması bu nedenle büyük önem taşımaktadır [4].

Bu kapsamda, Hakkâri ilinde yürütülen bu çalışma ile ülkemizde ekonomik öneme sahip olan bazı tescilli kuru fasulye çeşitlerinin bölge koşullarında yetiştirilebilmesi için en iyi adaptasyon sağlayan ve verim potansiyeli yüksek olan çeşitleri saptamak suretiyle bölgede kuru fasulye tarımının yaygınlaştırılması ve kalitesinin artırılmasına katkı sunmaya çalışılmıştır

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Araştırmada tohum materyali olarak; Eskişehir Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Enstitüsünden temin edilen Yakutiye-98, Noyanbey-98, Karacaşehir-90, Önceler-98, Göynük-98 Yunus-90, Topçu ve Aras-98 çeşitleri ile Samsun Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsünden tedarik edilen Akman-98 çeşidi olmak üzere ülkemizde ekonomik öneme sahip tescilli fasulye çeşitlerinden toplam 9 adet bodur kuru fasulye çeşidi kullanılmıştır.

2.1.1. Araştırma yerinin iklim özellikleri

Hakkâri Doğu Anadolu Bölgesi'nin güneydoğu ucunda 42-10° ve 44-50° doğu boylamları ile 36-57° ve 37-48° kuzey enlemleri arasında yer almaktadır. Toplam yüz ölçümü 714.6 km²'dir. Deniz seviyesinden yüksekliği 1720 m dir [3]. Hakkâri ilinin iklimi, yörelere göre de değişiklikler göstermektedir. İlin yüksek kesimlerinde Doğu Anadolu'nun sert karasal iklimine yakın bir iklim tipi egemenken, ildeki vadi tabanında Akdeniz ikliminin etkisi görülmektedir (Tablo 1). Bu iklim koşulları bitki örtüsünü de belirlemektedir [3].

Tablo 1. Hakkâri ilinin vejetasyon dönemine ait 2018 yılı bazı meteorolojik veriler*

Aylar	Sıcaklık (C°)			Ortalama Nem (%)	Yağış (MM)
	Min.	Max.	Ort.		
Mayıs	6.2	26.5	14.2	63.7	131.6
Haziran	12.0	34.1	21.2	38.0	11.6
Temmuz	17.0	37.3	26.8	24.2	-
Ağustos	17.8	35.4	26.0	25.2	0.8
Eylül	13.4	32.4	21.9	26.4	-

*[5]Hakkâri Meteoroloji İl Müdürlüğü kayıtları

2.1.2. Araştırma alanının toprak özellikleri

Araştırmanın yapıldığı Hakkâri'nin Depin mevkiindeki deneme alanından, 0-20 cm arasında 3 farklı noktadan toprak örneği alınarak Van Ticaret Borsası Toprak Analiz Laboratuvarında analiz edilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen veriler, Tablo 2'de gösterilmiştir [6].

Tablo 2. Deneme alanının toprak analiz sonuçları

Derinlik (cm)	Tekstür Sınıfı	pH	Kireç (%)	Tuz (%)	Organik Madde (%)	Toplam (% N)	P (ppm.)	K (ppm.)
0-20	Killi-Tınlı	7.44	17.77	0.0074	2.40	0.643	5.53	92.49

Toprak analiz sonuçlarına göre, deneme alanı toprağının killi-tınlı tekstürlü, kireç oranı oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Topraktaki tuz içeriği yönünden tuzsuz, pH ise nötr olduğu tespit edilmiştir. Toprağın katmanları organik madde ve azot içeriği bakımından fakir, yarıyıllı fosfor ve potasyum içeriği 0-20 cm derinlikte az olduğu görülmüştür.

2.2. Metot

Deneme, Tesadüf Blokları Deneme Desenine göre 3 tekerrürlü olarak yürütülmüştür. Araştırmada toplam 27 parsel bulunmaktadır. Parseller 5.0 m x 1.60 m = 8.00 m² ebadından oluşturulmuştur. Her parselde 4 sıra, sıralar arası mesafe 40 cm ve sıra üzeri ise 10 cm olacak şekilde 15 Mayıs 2018 tarihinde elle tohum ekimi yapılmıştır. Deneme alanına ekim öncesi dekara 15 kg DAP gübresi verilmiştir. Parsel başlarından 0.50 cm ve parsel yanlarındaki birer sırada bulunan bitkiler kenar tesiri olarak gözlem dışı bırakılmıştır. Bütün gözlem ve ölçümler 4 m x 0.80 m = 3.20 m²'lik alandaki bitkiler arasından seçilen 10 bitki üzerinden yapılmıştır.

2.2.1. Verilerin elde edilmesi

Denemede bitki boyu (cm), dal sayısı (adet bitki⁻¹), bakla sayısı (adet bitki⁻¹), bakla dane sayısı (adet bakla⁻¹), bitkideki dane sayısı (adet bitki⁻¹), yüz dane ağırlığı (g), bitkide dane verimi (g bitki⁻¹) ve dekara dane verimi (kg da⁻¹) gibi özellikler [7, 8, 9]'a göre incelenmiştir.

2.2.2. Verilerin istatistik değerlendirilmesi

Araştırmada kullanılan fasulye çeşitlerinin verim ve verim özellikleri açısından aralarındaki farklılığın belirlenmesinde tesadüf blokları deneme deseni varyans analizi metodundan, grupların karşılaştırılmasında ise LSD (%5) Çoklu Karşılaştırma Testi'nden [10] yararlanılmış ve Costat paket programı kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Hakkâri ekolojik koşullarındaki bazı kuru fasulye çeşitleriyle yürütülen çalışmanın varyans analiz sonuçları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Çalışmada incelenen özelliklere ait varyans analiz sonuçları*

Varyasyon Kaynakları	SD	Kareler Ortalaması							
		Bitki Boyu	Dal Sayısı	Bakla Sayısı	Bakla Dane Sayısı	Bitkide Dane Sayısı	Yüz Dane Ağırlığı	Bitkide Dane Verimi	Bitkide Dane Verimi
Çeşit	8	121.246 **	0.481 **	13.411 **	6.640 **	207.455 **	319.715 **	73.167 **	24591.279 **
Blok	2	7.893	0.076	0.111	0.12	4.684	0.560	0.088	539.772
Hata	16	4.312	0.063	1.844	0.1	0.889	3.573	1.529	502.481
Toplam	26								

*: P< 0.01 düzeyinde önemli; **: P< 0.01 düzeyinde önemli

3.1. Bitki boyu

Varyans analiz sonuçları incelendiğinde bitki boyu açısından çeşitler arasındaki farkın % 1 düzeyinde önemli olduğu tespit edilmiştir (Tablo 3). Çalışmada kullanılan fasulye çeşitlerinin bitki boyu ortalamaları 38.80-59.16 cm arasında değişmiştir. En uzun bitki boyu değeri Karacaşehir-90 çeşidinden elde edilirken, En kısa bitki boyu değeri Topçu çeşidinden elde edilmiştir (Tablo4).

Konuyla ilgili daha önce yapılan çalışmalarda bitki boyu ortalamaları; 38.6-50.7 cm [11], 33.5-50.0 cm [12], 24.55-72.28 cm [13], 40.80-46.40 cm [14], 44.1-84.8 cm [15], 25.44-68.89 cm [16], 33.2-62.4 cm [17] arasında bulunmuştur. Elde ettiğimiz bulgular bitki boyu açısından, Karabacak [17], Madakbaş ve ark. [12], Anlarsal ve ark. [11], Varankaya ve Ceyhan [16]'ın çalışmalarıyla benzerlik teşkil ederken; Ceyhan ve ark. [15] ve Peşken [13] tarafından yapılan çalışmalarla benzerlik oluşturmamıştır.

3.2. Bitkide dal sayısı

Analiz sonuçları incelendiğinde dal sayısı açısından çeşitler arasındaki farkın %1 düzeyinde önemli olduğu bulunmuştur (Tablo 3). Denemede kullanılan fasulye çeşitlerinin dal sayısı ortalamaları 4.03-5.40 adet arasında değiştiği ölçülmüştür. Bitki çeşitlerinde dal sayısı en az ise Yakutiye-98 çeşidinde elde edilirken, Yunus-90, Topçu, Karacaşehir-90 ve Aras-98 çeşitleri arasındaki farkın istatistiksel olarak önemsiz olduğu tespit edilmiştir. En fazla dal sayısı Akman-98 çeşidinde elde edilmiştir (Tablo 4).

Yapılan farklı çalışmalarda dal sayıları; 4.02-5.05 adet [18], 1.44-4.89 adet [16], 2.23- 5.90 adet [19] ve 3.97-6.82 adet [17], 4.00-7.00 adet [20] arasında bulunmuştur. Elde edilen bulgular Önder ve Şentürk [18], Zirek [19], Karabacak [17] ve Fırtına [20]'nın çalışmalarıyla dal sayıları bakımından benzerlik teşkil ederken; Varankaya ve Ceyhan [16]'nın bulgularıyla farklılık göstermektedir. Bulgulardaki farklılığın yetiştirme koşulları ve çeşit özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.3. Bakla sayısı

Baklagillerde en önemli verim özelliklerinden biri olan bitkide bakla sayısı, analiz sonuçları incelendiğinde çeşitler arasındaki farkın önemli ($P<0.01$) olduğu görülmüştür (Tablo 3). Çalışmada kullanılan fasulye çeşitlerinin bakla sayısı ortalamaları 7.90-14.95 adet arasında değiştiği belirlenmiştir. Bitki çeşitlerinden en fazla bakla sayısı Noyanbey-98 çeşidinden elde edilirken, en az bakla sayısı ise Yakutiye-98 çeşidinden elde edilmiştir (Tablo 4).

Tablo 4. Fasulye çeşitlerinde incelenen özelliklere ait ortalamalar ve oluşan LSD çoklu karşılaştırma grupları (adet bitki⁻¹)*

Çeşit	Bitki Boyu	Dal Sayısı	Bakla Sayısı	Baklada Dane Sayısı	Bitkide Dane Sayısı	Yüz Dane Ağırlığı	Bitkide Dane Verimi	Dane Verimi
Akman-98	56.63 ab	5.40 a	9.06 de	3.33 cd	27.26 c	28.49 d	7.78 de	112.91 e
Yunus-90	55.50 b	4.33 cd	12.50 b	3.00 d	36.03 b	52.16 a	16.93 b	302.08 b
Topçu	38.80 f	4.30 cd	10.50 bcd	3.30 cd	32.96 bc	30.32 d	8.57 de	171.28 cd
Karacaşehir-90	59.16 a	4.40 cd	10.50 bcd	4.50 a	46.36 a	16.47 e	7.46 e	79.78 f
Noyanbey-98	51.66 c	4.56 c	14.95 a	3.50 bc	48.30 a	41.96 b	21.38 a	269.83 b
Aras-98	47.13 de	4.51 cd	9.36 d	3.33 cd	31.46 bc	37.33 c	12.15 c	137.70 de
Önceler-98	49.80 d	5.03 b	11.43 c	3.96 ab	44.86 a	42.58 b	17.67 b	345.41 a
Göynük-98	46.80 de	4.60 bc	9.43 cd	3.46 c	29.00 c	42.55 b	12.29 c	208.68 c
Yakutiye-98	45.70 e	4.10 d	7.90 e	3.83 b	28.20 c	36.61 c	9.87 d	151.35 d
LSD 0.05	3.59	0.43	2.35	0.54	5.71	3.272	2.14	38.79

* Aynı harfler ile gösterilen ortalamalar arasındaki farklar önemli değildir.

Bitkide bakla sayılarını Çiftçi ve Yılmaz [21] 10.60-18.00 adet, Önder ve Şentürk [18] 13.75-22.33 adet ve Pekşen [13] 7.21-13.45 adet arasında tespit etmişlerdir. Elde ettiğimiz bulgular; Pekşen [13], Çiftçi ve Yılmaz [21]'in çalışmalarıyla benzerlik teşkil ederken; Önder ve Şentürk [18] ile kısmi

olarak benzerlik göstermiştir. Literatür verilerinin kullanıldığı çalışmaların farklı ekolojilerde yapılması bu tür farklılıkların oluşmasında önemli bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır.

3.4. Baklada dane sayısı

Tablo 3'den, varyans analiz sonuçları incelendiğinde baklada dane sayısı açısından çeşitler arasındaki farkın % 1 düzeyinde önemli olduğu görülmektedir. Yapılan çalışmadaki fasulye çeşitlerine ait baklada dane sayısı ortalamaları 3.00- 4.50 adet arasında değişmiştir. En az baklada dane sayısı Yunus-90 çeşidinden tespit edilirken Akman-98, Topçu, Aras-98, Noyanbey-98 ve Göynük-98 çeşitleriyle arasındaki fark ise istatistiksel olarak önemsiz bulunmuştur. En fazla baklada dane sayısı Karacaşehir-90 çeşidinden elde edilmiştir (Tablo 4). Yapılmış olan diğer çalışmalardan bazılarının baklada dane sayısı ortalamaları; 3.00-5.00 adet [21], 3.24-6.06 adet [13], 4.00-6.00 adet [15], 3.97-5.43 adet [22], 3.54-5.37 adet [23], 3.50-5.50 adet [24] arasında olduğu bildirilmiştir. Bu literatür bilgileri ışığında bu araştırmadan elde edilmiş olan bulgular tam bir benzerlik oluşturmamıştır. Fakat genel itibariyle aynı sınırlar arasında kaldıkları görülmektedir. Kullanılan çeşitlerin farklı olması ve ekolojik faktörler oluşan farklılığın nedenleri olarak tahmin edilmektedir.

3.5. Bitkide dane sayısı

Varyans analiz sonuçları incelendiğinde bitkide dane sayısı açısından çeşitler arasındaki farkın % 1 düzeyinde önemli olduğu görülmektedir (Tablo 3). Çalışmada kullanılan fasulye çeşitlerinin bitkide dane sayısı ortalamaları 27.26-48.30 adet arasında değiştiği ölçülmüştür. Bitki çeşitlerinden en fazla bitkide dane sayısı Noyanbey-98 de olurken, en az ise Akman-98 çeşidi olmuştur (Tablo 4). Farklı ekolojilerde ve çeşitlerle yapılmış olan çalışmalarda bitkide dane sayılarının; 25.2-47.5 adet [11], 21.78-63.44 adet [16], 11.03-65.88 adet [25], 32.10-96.86 adet [19] arasında değiştiği bildirilmiştir. Elde edilen bulgular, bitkide dane sayıları bakımından literatürde verilmiş olan değişken sınırlar arasında bulunmaktadır. Bu bakımdan tam olarak benzeştiği söylenemese de büyük oranda benzediği görülmektedir [11, 16, 19, 25]. Ekolojik farklılıklar ve genotip özellikler bu farklılığın oluşmasında önemli olmuştur. Nitekim yapılan çalışmada çeşitler arasındaki dane sayısı bakımından elde edilen bu farklılık araştırmacıların elde ettikleri sonuçlarla paralellik göstermekte olup farklılığın esas nedeninin genotipik farklılıktan kaynaklandığı düşünülmektedir [26].

3.6. Yüz dane ağırlığı

Gerek tüketici gerekse ıslahçı ve yetiştirici için baklagillerde en ön plana çıkan özelliklerden biri yüz tane ağırlığıdır. Bölgesel farklılıklar olmakla birlikte ülkemizde genelde diğer baklagillerde de olduğu gibi iri tane tercih nedenidir. Tane iriliğini ifade eden ölçeklerden biri olan yüz tane ağırlığı açısından çeşitler arasındaki farkın %1 düzeyinde önemli olduğu belirlenmiştir (Tablo 3). Çalışmada kullanılan fasulye çeşitlerinin yüz dane ağırlığı ortalamalarının 16.47-52.16 g arasında değiştiği görülmektedir. Yüz dane ağırlığı Yunus-90 çeşidinde en fazla elde edilirken, en az ise Karacaşehir-90 çeşidinden elde edilmiştir (Tablo 4). Gülümser ve Bozoğlu [27] tarafından yapılan benzer bir çalışmada yüz dane ağırlığı ortalamaları 15.95-52.09 g arasında tespit edilirken, Çokkızgın ve arkadaşlarının çalışmasında 14.44-49.35 g, Atıcı tarafından yapılan çalışmada ise 20.50-56.60 g arasında tespit edilmiştir [27-29]. Yüz dane ağırlığı açısından elde edilen bulgular, Gülümser ve Bozoğlu [27] ve Atıcı [29]'nın çalışmalarıyla benzerlik oluşturmuştur.

3.7. Bitkide dane verimi

Varyans analiz sonuçları incelendiğinde bitkide dane verimi açısından çeşitler arasındaki farkın % 1 düzeyinde önemli olduğu görülmektedir (Tablo 3). Çalışmada kullanılan fasulye çeşitlerinin bitkide dane verimi 7.46-21.38 g arasında değişmiştir. Bitki çeşitlerinden en fazla bitkide dane verimi Noyanbey-98'de tespit edilirken, en az ise Karacaşehir-90 çeşidinden tespit edilmiştir (Tablo 4). Yapılmış olan diğer çalışmalarda bitkide dane verimi ortalamaları; 10.20-27.40 g [30], 4.56-14.90 g [13] ve 8.83-17.77 g [31] arasında bildirilmiştir. Elde ettiğimiz bulgular, Düzdemir ve Akdağ [30], Bildirici ve Baran [31] çalışmalarıyla bitkide dane verimi bakımından benzerlik teşkil ederken; Pekşen

[13]'in çalışması ile benzerlik oluşturmamıştır. Yetiştirme koşullarının farklılığın oluşmasında önemli olduğu düşünülmektedir.

3.8. Dekara dane verimi

Tablo 3'ün incelendiğinde dekara dane verimi açısından çeşitler arasındaki farkın % 1 düzeyinde önemli olduğu tespit edilmiştir. Kuru fasulye çeşitlerinin dekara dane verim ortalamaları 79.78-345.41 kg da⁻¹ arasında değişmiştir. Fasulye çeşitlerinden en fazla dekara dane verimi Önceler-98'den elde edilirken, en az ise Karacaşehir-90 çeşidinden elde edilmiştir (Tablo 4). Daha önce yapılan çalışmalarda dane verim ortalamalarının; 47.67-650.10 kg da⁻¹ [32], 82-306 kg da⁻¹ [29], 86.00-121.30 kg da⁻¹ [33], 89.33-237.33 kg da⁻¹ [35], 141.43-333.10 kg da⁻¹ [17], 150.42-400.74 kg da⁻¹ [16], 299.27-427.41 kg da⁻¹ [34] arasında olduğu bildirilmiştir. Elde edilen bulgular, Atıcı [29], Baran [36], Mishra ve Dash [33] ve Karabacak [17]'in yaptığı çalışmalar ile dekara dane verimi bakımından benzerlik teşkil ederken; Varankaya ve Ceyhan [16] ve Kuyucuoğlu [34] ile benzerlik oluşturmamıştır. Seçilen çeşitlerin farklı ekolojilerde meydan getirdiği verim farklılığı ve iklim koşulları farklılığının oluşmasında önemli olmuştur.

4. Sonuç ve Öneriler

Hakkari koşullarında yaptığımız bu çalışmada elde ettiğimiz sonuçlara göre dekara dane verimi yönünden en yüksek verim değeri 345.41 kg / da ile Önceler-98 çeşidinde tespit edilmiştir. Bölge ekolojisine en iyi uyumu göstermesinin yanı sıra oturak çeşit olmasına karşın birim alandan yüksek verim elde edilmesi cihetleri dikkate alındığında yöre için ümitvar bir çeşit olabileceği anlaşılmaktadır. Bu nedenlerle tarım arazisi miktarının az olduğu Hakkâri ilimizde birim alandan daha fazla verim elde etmek için bu çeşidin kültürünün yapılması tavsiye edilebilir.

Kaynaklar

- [1] Şehirali S. 1988. Yemeklik Dane Baklagiller. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Yayın No: 1089, 435s. Ankara.
- [2] TÜİK. 2017. Türkiye İstatistik Kurumu Yıllık Raporu. Türkiye İstatistik Kurumu, Yayın No: 4443, 150s. Ankara.
- [3] Anonim, 2018a. Hakkâri İl Tarım ve Orman Müdürlüğü, Tarla Bitkileri Raporu. <https://hakkari.tarimorman.gov.tr/Menu/12/Hakkari> (Erişim Tarihi: 15.09.2018).
- [4] Baran İ. 2018. Bazı Kuru Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) Çeşitlerinin ve Ahlat Yerel Popülasyonunun Van-Gevaş Ekolojik Koşullarında, Verim ve Verim Özelliklerinin Belirlenmesi. YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 30s, Van.
- [5] DMİ. 2018. Hakkâri Meteoroloji İl Müdürlüğü Kayıtları. DMİ, İl Müdürlüğü Hakkâri.
- [6] Anonim, 2018b. Van Ticaret Borsası Toprak Analiz Laboratuvarı Toprak Analiz Raporu. VTBO.
- [7] Ceyhan E. 2003. Bezelye Ebeveyn ve Melezlerinde Bazı Tarımsal Özelliklerin ve Kalıtımlarının Çoklu Dizi Analiz Metoduyla Belirlenmesi. SÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 18s, Konya.
- [8] Gülümser A. 1981. Bezelyede Azotla Gübreleme ve Sulamanın Verim ve Verim Unsurları ile Tanenin Protein Oranına Etkileri. AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 38s, Ankara.
- [9] Kaçar B. 1972. Bitki ve Toprağın Analizleri, 2. Bitki Analizleri. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Yayın No: 453, 70s. Ankara.
- [10] Düzgüneş O., Kesici T., Gürbüz F. 1987. Araştırma ve Deneme Metotları. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Yayın No: 1021, 295s. Ankara.
- [11] Anlarsal A.E., Yücel C., Özveren D. 2000. Çukurova Koşullarında Bazı Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) Çeşitlerinde Tane Verimi ve Verimle İlgili Özellikler ile Bu Özellikler Arası İlişkilerin Saptanması. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 24 (1): 19-29.
- [12] Madakbaş S.Y., Kar H., Küçükumuzlu B. 2004. Çarşamba Ovası'nda Bazı Bodur Taze Fasulye Çeşitlerinin Verimliliklerinin Belirlenmesi. GOÜ. Ziraat Fakültesi Dergisi, 21 (2): 1-6.

- [13] Pekşen E. 2005. Samsun Koşullarında Bazı Fasulye (*Phaseolus Vulgaris* L.) Genotiplerinin Tane Verimi ve Verimle İlgili Özellikler Bakımından Karşılaştırılması. OMÜ. Ziraat Fakültesi Dergisi, 20 (3): 88-95.
- [14] Elkoca E., Çınar T. 2015. Erzurum Ekolojik Koşulları Altında Bazı Kuru Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) Çeşitleri ve Hatlarının Adaptasyonu, Agronomik ve Kalite Özellikleri. Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi, 30 (2):141-153.
- [15] Ceyhan Ö., Önder M., Kahraman A. 2009. Fasulye Genotiplerinin Bazı Tarımsal Özelliklerinin Belirlenmesi. Selçuk Tarım ve Gıda Bilim Dergisi, 23 (4): 67-73.
- [16] Varankaya S., Ceyhan E. 2012. Yozgat Ekolojik Şartlarında Yetiştirilen Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) Genotiplerinin Bazı Tarımsal Özelliklerinin Belirlenmesi. Selçuk Tarım ve Gıda Bilimler Dergisi, 26 (1): 27-33.
- [17] Karabacak T. 2018. Kuru Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) Çeşitlerinin Agro-Morfolojik Özelliklerinin Araştırılması. KSÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 26s, Kahramanmaraş.
- [18] Önder M., Şentürk D. 1996. Ekim Zamanlarının Bodur Kuru Fasulye Çeşitlerinde Dane ve Protein Verimi ile Verim Unsurlarına Etkisi. Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 10(3): 7-18.
- [19] Zirek İ. 2015. Türkiye’de Tescil Edilmiş Bazı Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) Çeşitlerinin Verim ve Bazı Verim Özelliklerinin Belirlenmesi. YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarla Bitkileri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 23s, Van.
- [20] Fırtına D. 2006. Türkiye’de Tescil Edilmiş Bazı Kuru Fasulye Çeşitlerinin Van-Gevaş Koşullarında Verim ve Bazı Verim Ögelerinin Belirlenmesi. YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 27s, Van.
- [21] Çiftçi V., Yılmaz N. 1992. Van Ekolojik Koşullarında Verimli Fasulye Çeşitlerinin Belirlenmesi ve Verim Komponentlerinin Tane Verimine Etkisi. YYÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 1 (2): 135-146.
- [22] Yılmaz N., Ferda O.A., Fatih O. 2014. Bazı Kuru Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) Çeşitlerinde Verim ve Verim Unsurlarının Giresun Koşullarına Göre Belirlenmesi. Türk Ziraat ve Doğa Bilimleri Dergisi, Özel Sayı, 1: 1093-1096.
- [23] Saylam A.Ç. 2017. Kırşehir Ekolojik Koşullarında Bazı Bodur Formundaki Kuru Fasulye Genotiplerinin Verim ve Kalite Unsurlarını Belirlenmesi. Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 43s, Kırşehir.
- [24] Girgel Ü., Çokkızgın A., Çölkesen M. 2018. Bayburt Koşullarında Organik Olarak Yetiştirilen Bazı Yerel Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) Genotiplerinin Bazı Morfolojik ve Agronomik Özellikleri Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. Türk Tarım-Gıda Bilim ve Teknolojik Dergisi, 6 (5): 530-535.
- [25] Düzdemir O. 1998. Kuru Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) Genotiplerinde Verim ve Diğer Bazı Özellikler Üzerine Bir Araştırma. GOÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 51s, Tokat.
- [26] Babagil G.E., Tozlu T., Dizikısa T. 2011. Erzincan ve Hıms Ekolojik Koşullarında Yetiştirilen Bazı Kuru Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) Genotiplerinin Verim ve Verim Unsurlarının Belirlenmesi. Journal of Agricultural Faculty of Atatürk University, 42 (1): 11-17.
- [27] Gülümser A., Bozoğlu H. 2000. Kuru Fasulyede (*Phaseolus vulgaris* L.) Bazı Tarımsal Özelliklerin Genotip Çevre İnteraksiyonları ve Stabiliteilerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 24 (1): 211-220.
- [28] Çokkızgın A., Girgel Ü., Çölkesen M., İdikut L., Zülkadir G., Çevik Y. 2014. Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) Çeşit ve Yerel Popülasyonlarında Verim ve Verim Ögelerinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma. Türkiye 5. Uluslararası Katılımlı Tohumculuk Kongresi, 19-23 Ekim, Diyarbakır.
- [29] Atıcı Ö.F. 2013. Giresun İlinde Toplanan Yerel Fasulye Genotiplerinin Bazı Bitkisel Özellikleri ile Verim ve Verim Ögelerinin Belirlenmesi. OÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 63s, Ordu.
- [30] Düzdemir O., Akdağ C. 2001. Türkiye Kuru Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) Gen Kaynaklarının Karakterizasyonu: 2. Verim ve Diğer Bazı Özellikleri. GOÜ. Ziraat Fakültesi Dergisi, 18 (1): 101-105.
- [31] Bildirici N., Baran İ. 2018. Determine of Yield and Yield Components of Some Dry Bean (*Phaseolus vulgaris* L.) Varieties and One Local Ahlat Population in The Van-Gevaş Ecological

- Conditions. International Journal of Research In Agricultural and Food Sciences,10 (1): 2311-2476.
- [32] Deniz Ş. 2008. Gevaş Yöresinde Toplanan Bazı Kuru Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) Hatlarında Verim ve Bazı Verim Ögelerinin Belirlenmesi. YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 31s, Van.
- [33] Mıhıra S.N., Dash S.N. 1991. Variability for Quantitative Characters in French Bean (*Phaseolus vulgaris* L.). Plant Breeding Abstracts, 63 (1): 64.
- [34] Kuyucuoğlu S. 2016. Farklı Ekim Zamanlarının Bazı Şeker Tipi Fasulye Genotiplerinde Agronomik Özellikler Üzerine Etkisi. SÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 46s, Konya.
- [35] Baran A. 2016. Kayseri Ekolojik Koşullarında Yetiştirilen Fasulye (*Phaseolus vulgaris* L.) Çeşitlerinin Verim ve Verim Unsurlarının Değerlendirilmesi. EÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 33s, Kayseri.

Araştırma Makalesi / Research Article

Sıvı Pd₂₅Ni₇₅ Nanoparçacıklarının Katılaşma Süreci Üzerine Soğutma Oranının Etkisinin Moleküler Dinamik Benzetişim Yöntemiyle İncelenmesi

Ünal DÖMEKELİ^{1*}, Murat ÇELTEK², Sedat ŞENGÜL¹

¹Trakya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Edirne, Türkiye

²Trakya Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Edirne, Türkiye

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

Öz

Sıvı Pd₂₅Ni₇₅ nanoparçacığının katılaşma sıcaklığı ve atomik yapısının soğutma oranına bağlı değişimi moleküler dinamik benzetişimi kullanılarak incelendi. Soğutma oranının, sistemin atomik yapısı ve katılaşma noktası üzerindeki etkilerini araştırabilmek için 0.05 K/ps ile 50.0 K/ps aralığında değişen soğutma oranları ile çalışıldı. Katılaşma sıcaklığı toplam enerjide gözlenen ani değişime karşılık gelen sıcaklıktan ve sistemin atomik yapısı ise çiftler dağılım fonksiyonu, Honeycutt-Andersen çiftler analizi ve atomik konfigürasyondan belirlendi. Pd₂₅Ni₇₅ nanoparçacığı için elde edilen sonuçlar katılaşmanın soğutma oranına bağlı yapısal dönüşüm diyagramı üzerinde özetlendi. Bulgularımız, sistemin atomik yapısının ve katılaşma sıcaklığının soğutma oranı ile direkt ilişkili olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Pd-Ni nanoparçacık, MD benzetişim, soğutma oranı.

Investigation of the effect of cooling rate on the solidification process of liquid Pd₂₅Ni₇₅ nanoparticles by molecular dynamics simulation

Abstract

The change in solidification temperature and atomic structure of the liquid Pd₂₅Ni₇₅ nanoparticle depending on the cooling rate was investigated using molecular dynamics simulations. To investigate the effects of cooling rate on the atomic structure and solidification point of the system, cooling rates ranging from 0.05 K/ps to 50.0 K/ps were studied. The solidification temperature was estimated from the temperature corresponding to the sudden change in total energy, and the atomic structure was determined from the pair distribution functions, Honeycutt-Andersen pair analysis and atomic configurations. The results obtained for the Pd₂₅Ni₇₅ nanoparticle were summarized by using a structural transformation diagram based on the cooling rate of solidification. Our findings show that the atomic structure and solidification temperature of the system are directly related to the cooling rate.

Keywords: Pd-Ni nanoparticle, MD simulation, cooling rate.

1. Giriş

Son yıllarda, metal nanoparçacıklar (NP), şekil [1], boyut [2] ve kompozisyon [3] bakımından onların iri hacimli materyallerine kıyasla farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmalarından dolayı, nanobilim ve nanoteknolojide [4] önemli bir ilgi görmektedir. Örneğin, metal NP' de faz geçişi iri hacimli materyallerinkinden farklılıklar göstermektedir. Metal NP' lerin erime noktaları yüksek yüzey alanı - hacim oranı nedeniyle iri hacimli materyallerinkinden daha düşüktür [5–7]. Ayrıca metal NP' de iri hacimli materyallerinden farklı olarak yüzey etkilerinden dolayı ön erime (premelting) olayı gerçekleşmektedir [8–10]. Uzun yıllardan beri deneysel çalışmalara ek olarak [11–14], moleküler dinamik (MD) ve Monte Carlo (MC) gibi nümerik benzetişim yöntemleri NP' lerin konfigürasyonunu ve termodinamik özelliklerini yorumlamaya önemli derecede katkıda bulunmuştur. Bu atomik

*Sorumlu yazar: unaldomekeli@trakya.edu.tr

Geliş Tarihi: 10.07.2019, Kabul Tarihi: 12.11.2019

benzetişim yöntemleri, belirli bir sihirli sayıya [15,16] sahip küçük parçacıklar için kararlı yapısını, erime noktasının düşürülmesini [17–20], alt tabakaların (substrates) NP' lerin faz kararlılığı üzerindeki etkisini [21–24], NP' lerin katı fazdan sıvı faza veya sıvı fazdan katı faza geçiş bölgelerini ve bu NP' lerin yapısal özellikleri gibi nanoparçacıklara özgü ilginç eşsiz özelliklerini araştırmada önemli bir araç olmuştur [8, 25–28].

Çeşitli nümerik teknikler arasında, MD benzetişiminin faz geçişi sırasında atomik hareketi doğrudan izlemede güçlü bir araç olması nedeniyle, çeşitli materyallerde faz geçişlerinin atomik davranışını araştırmak için yaygın olarak kullanılmıştır [29–34]. Örneğin, Bai ve Li [32] Lennard Jones potansiyelini kullanarak aşırı soğutulmuş bir sıvıya gömülü küresel kristal çekirdeklerin büyüüp büyümediğini ya da dağılıp dağılmadığını incelemiş ve klasik çekirdeklenme teorisi temelinde kritik çekirdek büyüklüğü ile kritik aşırı soğuma sıcaklığının tersi arasındaki ilişki kurarak katı-sıvı ara yüzey enerjisini çıkarmışlardır. Shibuta ve arkadaşları [33, 34] sıvı demir içine gömülmüş demir NP' lerin büyümesi ve erimesiyle elde edilen Gibbs-Thomson katsayısından demirin katı-sıvı ara yüzey enerjisini tahmin ettiler. MD çalışmalarında, sıvı fazdan katı faza geçişler ile ilgili önemli konulardan biriside MD benzetişimi ve deneysel çalışmalar arasındaki zaman ölçeğindeki farkın nasıl ele alınacağıdır. Yani, MD benzetişimi, nano saniye derecesine kadar atomik hareketi yakalayabilir, oysa ilk çekirdeğin aşırı soğutulmuş bir sıvıda gözlenmesi için saniyeler gerekir. Bu nedenle, MD benzetişimi ile deneysel çalışma arasındaki zaman ölçeği farkını telafi etmek için ya bir tür varsayımın kullanılması gerekir ya da faz geçiş sürecinin sadece belli bir kısmına odaklanılmalıdır [28]. Örneğin, çekirdeklenmenin kendiliğinden meydana geldiği aşırı soğutulmuş bir sıvı elde etmek için sıklıkla yüksek bir soğutma hızı kullanılır [18, 21, 28]. Bu nedenle, soğutma oranının faz geçişi üzerindeki etkisi sadece MD benzetişiminin uygulama aralığını netleştirmek için değil, aynı zamanda literatürde belirtildiği gibi soğutma oranının katılma davranışı üzerindeki etkisini araştırmak için de sistematik olarak incelenmelidir [28]. Şimdiye kadar yapılan MD benzetişim çalışmalarında daha çok tek bileşenli sıvı metalik NP' lerin soğutma oranına bağlı katılma süreçleri incelenirken, çok bileşenli metalik NP' ler üzerine yapılan çalışma sayısı yok denecek kadar azdır. Bu nedenle, iki bileşenli Pd₂₅Ni₇₅ NP' lerin katılma süreci üzerine soğutma oranının etkisini araştırmaya yönelik MD benzetişimi tabanlı çalışmamız daha da önem kazanmaktadır. İki bileşenli metal Pd-Ni NP' leri yüzeyinde katalitik reaksiyonları kolaylaştıran ucuz bir metal çekirdek ve pahalı bir metal kabuktan oluşan çekirdek - kabuk nano yapılarının sentezi için uygun malzemelerdir [35]. Özellikle, Pd-Ni NP' leri, saf Pd' nin [36] düşük maliyeti ve daha yüksek yüzey enerjili metaller elde etme kabiliyetlerinden dolayı heterojen katalizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sebeplerden dolayı Pd-Ni NP' leri bu çalışmada tercih edilmiştir.

Bu çalışmada, soğutma oranının Pd₂₅Ni₇₅ NP' lerin atomik yapısal özelliklerini ve katılma sıcaklığını nasıl değiştirdiğini MD benzetişim yöntemiyle araştırdık. NP' lerin atomik yapısı çiftler dağılım fonksiyonu (PDF), Honeycutt-Andersen (HA) çiftler analizi ve atomik konfigürasyonun doğrudan gözlenmesi ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, katılma sıcaklığının soğutma oranına bağlı yapısal dönüşüm diyagramda özetlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu bölümde, MD benzetişim yönteminde atomlar arası etkileşimleri tanımlamak için kullanılan çok cisimli Gömülü Atom Metodu (EAM) tipi Sutton-Chen potansiyel enerji fonksiyonları ve MD hesaplamalarında kullanılan teknik bilgiler hakkında ayrıntılı bilgiler sunulmaktadır.

2.1. Sutton – Chen Potansiyeli

MD benzetişimi, malzemelerdeki yerel atomik düzenin zamana bağlılığını araştırmak için güçlü bir araçtır ve nano-sistemlerin fiziksel özelliklerini tahmin etmek için yaygın olarak kullanılır. Klasik MD benzetişim yöntemlerinin başarısı, sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimi tanımlayan çiftler potansiyellerine büyük ölçüde bağlıdır. Saf metallerin ve alaşımların katı ve sıvı hal özelliklerini ifade etmek için popüler bir seçim olan Sutton-Chen (SC) potansiyeline dayanarak, N atomlu sonlu bir sistemin toplam potansiyel enerjisi [17,37,38] aşağıda verildiği gibi yazılır.

$$U_{tot} = \sum_i U_i = \sum_i \varepsilon_{ij} \left[\sum_{j \neq i} \frac{1}{2} V(r_{ij}) - c_i \rho_i^{1/2} \right] \quad (1)$$

$$V(r_{ij}) = \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}}\right)^{n_{ij}} \quad (2)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \varphi(r_{ij}) = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}}\right)^{m_{ij}} \quad (3)$$

Burada $V(r_{ij})$ çiftler etkileşme potansiyeli ve ρ_i , atomik yük yoğunluklarının süper pozisyonu ile oluşturulan i . atomun bulunduğu bölgenin toplam elektronik yük yoğunluğudur. r_{ij} i ve j atomları arasındaki mesafe, a_{ij} uzunluk boyutunda bir parametre, c_i çekici terimin itici terime ölçeklenmesi ile elde edilen boyutsuz bir parametre, ε_{ij} enerji boyutuna sahip bir parametre ve n_{ij} ve m_{ij} ise ($n_{ij} > m_{ij}$) elastik kararlılık sağlayan pozitif tamsayı parametreleridir. Farklı atom çiftlerinin etkileşme potansiyel parametreleri oluşturmak için, aşağıdaki kombinasyon kuralları kullanılmıştır [38,39]:

$$a_{ij} = \frac{a_i + a_j}{2}, \quad n_{ij} = \frac{n_i + n_j}{2}, \quad m_{ij} = \frac{m_i + m_j}{2}, \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} . \quad (4)$$

Sistemin toplam enerjisinin yüksek sıcaklıklardaki davranışını anlamak, benzetişimde kullanılan atomlar arası çiftler potansiyellerinin test edilmesini gerektirir. SC potansiyeli ile aynı forma sahip olan kuantum Sutton – Chen (QSC) potansiyeli, sistemin sıcaklığa bağlı özelliklerinin daha iyi tahminini mümkün kılmak için SC potansiyelinin geliştirilmiş bir versiyonudur. Çağın ve arkadaşları bu formu kullanarak örgü parametresi, kohesif enerji, hacim modülü, boşluk oluşturma enerjisi, yüzey enerjisi, birinci dereceden faz geçişleri ve elastik sabitler gibi fiziksel özelliklerin deneysel sonuçlarına fit ederek fcc geçiş metallerine başarılı bir şekilde parametrize ettiler [40]. MD benzetişim hesaplamalarımızda Pd ve Ni için atomlar arası etkileşmeleri tanımlamada kullandığımız, Çağın ve arkadaşları [40] tarafından elde edilen QSC potansiyel parametreleri Tablo 1’ de listelenmektedir.

Tablo 1. Pd ve Ni için QSC potansiyel parametreleri.

Metal	ε (eV)	c	a (Å)	n	m
Pd	3.2864×10^{-3}	148.205	3.8813	12	6
Ni	7.3767×10^{-3}	84.745	3.5157	10	5

2.2. MD Benzetişim Prosedürü

Bu çalışmada, Pd₂₅Ni₇₅ NP’ lerin katılma süreçlerinin araştırılmasında ve atomik yapısal özelliklerinin hesaplanmasında MD benzetişim yöntemi için paralel kod DLPOLY [41] MD benzetişim paketi kullanıldı. NP’ ler için mevcut MD benzetişimleri, izotermal-izokorik (NVT) kanonik topluluğu kullanılarak gerçekleştirildi. NP, yüzey etkilerini hesaba katan vakum ile çevrelendi, yani herhangi bir periyodik sınır koşulu uygulanmadı. Klasik hareket denklemini 1.0 fs’ lik bir zaman adımı ile çözebilmek için Leapfrog Verlet algoritması ve sıcaklığı kontrol etmek için ise Nosé-Hoover termostatı kullanıldı [42,43].

Tablo 2. Soğutma oranları ve buna karşılık gelen MD adım sayıları.

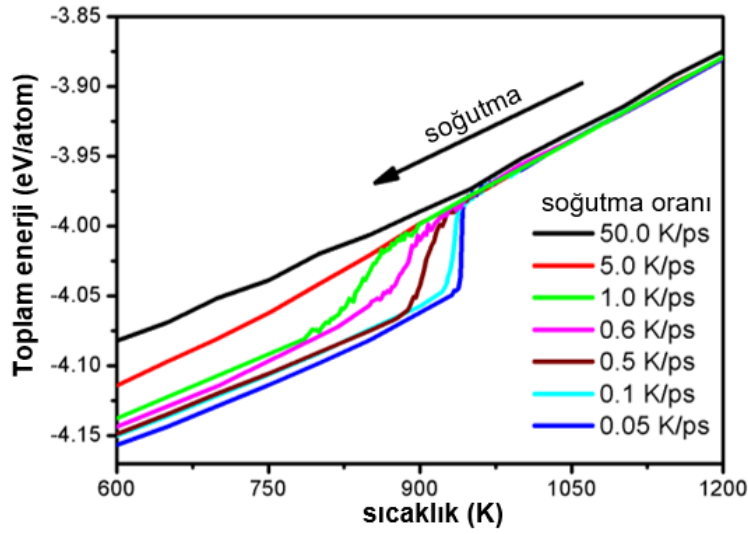
Soğutma oranı (K/ps)	Soğutma oranı (K/s)	MD adım sayısı
0.05	5.0×10^{10}	3.50×10^7
0.1	1.0×10^{11}	1.75×10^7
0.5	5.0×10^{11}	3.50×10^6
0.6	6.0×10^{11}	2.92×10^6
1.0	1.0×10^{12}	1.75×10^6
5.0	5.0×10^{12}	3.50×10^5
50.0	5.0×10^{13}	3.50×10^4

Bu çalışmada kullanılan yaklaşık $D = 4.0$ nm çapa ve $N = 2718$ atom sayısına sahip sıvı Pd₂₅Ni₇₅ NP aşağıda verilen işlem sırası uygulanarak elde edilmiştir. İlk olarak NP yüzey merkezli kübik (fcc) kristal örgüye sahip büyük bir bloktan küresel geometride kesilerek elde edildi. Daha sonra elde edilen kristal düzende NP 50 K’ den başlayarak iri hacimli Pd₂₅Ni₇₅ ‘in MD simülasyonu ile belirlenen erime sıcaklığından ($T_{mb} = 1700$ K [8]) daha yüksek olan 1800 K’ ne 0.5 K/ps ısıtma oranıyla ısıtıldı. Son

olarak, NP sıvı halin rastgele dağıtılmış konfigürasyonunun elde edilmesi için 1800 K'de 100 ps boyunca dengeye getirildi. Soğutma oranının sıvı Pd₂₅Ni₇₅ NP katılma davranışı üzerindeki etkilerini gözlemleyebilmek için sistem 1800 K den 50 K' ne Tablo 2' de verilmekte olan 0.05 K/ps ile 50.0 K/ps aralığında değişen soğutma oranlarıyla soğutuldu.

3. Bulgular ve Tartışma

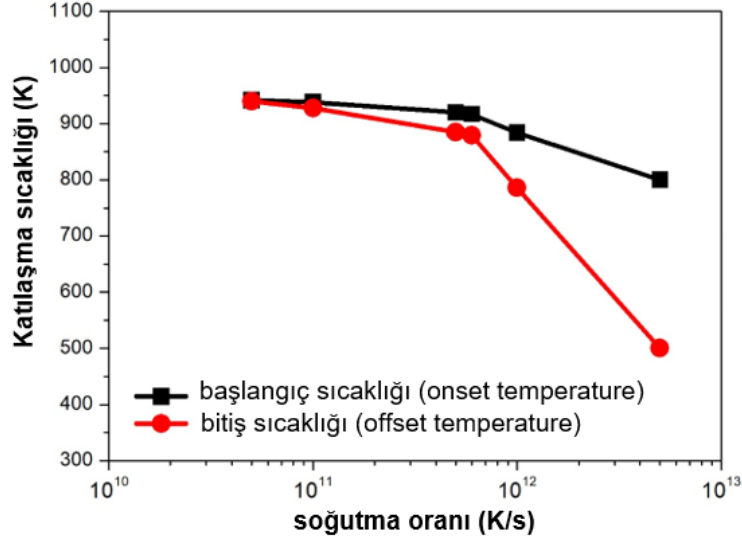
Bu bölümde ilk olarak, MD benzetim yöntemi kullanılarak sıvı metal Pd₂₅Ni₇₅ NP'ler için elde edilen katılma noktası sonuçları sunulmaktadır. Toplam enerjinin sıcaklık ile olan değişim eğrisinin karakteristik davranışı iri hacimli materyallerin ve nanoyapıların faz geçişleri hakkında bilgi edinebilmek için yaygın bir şekilde kullanılır. Katılma noktası, soğutma süreci boyunca enerji eğrisinde meydana gelen ani azalmaya karşılık gelen sıcaklık olarak tanımlanır. Soğutma süreci boyunca farklı soğutma oranları için Pd₂₅Ni₇₅ NP'nin atom başına toplam enerjideki sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 1' de gösterilmektedir.



Şekil 1. Farklı soğutma oranları için Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin toplam enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Genel olarak, toplam enerjinin doğrusal olarak azaldığı gözlenmiştir. Sıcaklık azaldıkça, belli bir sıcaklık değerinde toplam enerjide ani bir şekilde düşme meydana gelmekte ve daha sonra tekrar doğrusal olarak azalmaktadır. Toplam enerjide gözlenen bu ani değişimin birinci dereceden faz geçişi olarak tanımlanan sıvı ve katı fazlar arasındaki faz geçiş sıcaklığında olduğu iyi bir şekilde bilinir. Bu, atomik düzendeki farklılıktan kaynaklanır: sıvı fazda düzensiz ve katı fazda kristal. 0.05 K/ps ve 0.1 K/ps soğutma oranları için faz geçişi sırasındaki sıcaklık aralığı çok küçüktür: faz geçişinin başlangıç (onset) ve bitiş (offset) sıcaklıkları hemen hemen aynı sıcaklığa karşılık gelmektedir. Bu sistemin tek düze bir kristal yapıya geçtiğinin bir işaretidir. Oysa soğutma oranı 0.5 K/ps' lik orana yükseltildiğinde faz geçişinin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları arasında dikkate değer bir fark oluşmaktadır. Bu fark sistemin çoklu kristal (poly-crystal) yapıya geçtiğinin bir göstergesidir. Başlangıç ve bitiş sıcaklıkları arasındaki fark artan soğutma oranı ile birlikte daha da artmakta, ancak faz geçişinin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları tanımlanamamaktadır. Fakat 50.0 K/ps' lik soğutma oranında, toplam enerji sürekli olarak azalmakta ve faz geçişinin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları artık tanımlanamamaktadır. Bu davranış NP'nin camsı faza geçiş yaptığının işaretidir. Ayrıca, toplam enerji artan soğutma oranı ile birlikte artış göstermektedir. Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin katılması için başlangıç ve bitiş sıcaklıklarının soğutma oranına bağlı değişimi Şekil 2' de verilmektedir. Başlangıç ve bitiş sıcaklıkları, toplam enerjideki lineer düşüşün ortadan kalktığı ve tekrar ortaya çıktığı sıcaklık olarak tanımlandı. Hem başlangıç hem de bitiş sıcaklıkları artan soğutma oranı ile azalmaktadır ve 0.6 K/ps (6.0×10^{11} K/s) soğutma oranından sonra ise dramatik bir şekilde düşmektedir. Bu sıcaklıklar, NP' de camsı yapıların oluşumuna imkân sağlayan hızlı soğutmadan dolayı toplam enerji sürekli azalmış olduğu için 50.0 K/ps (5.0×10^{13} K/s) soğutma oranında tanımlanamamıştır. Ayrıca, 0.5 K/ps (5.0×10^{11} K/s) ile 5.0 K/ps (5.0×10^{12} K/s) arasındaki soğutma oranlarında başlangıç ve bitiş sıcaklıkları arasında oluşan fark artan soğutma oranı ile artmıştır, oysa

0.05 K/ps (5.0×10^{10} K/s) ve 0.1 K/ps (1.0×10^{11} K/s) soğutma oranlarında başlangıç ve bitiş sıcaklıkları birbirine oldukça yakındır.

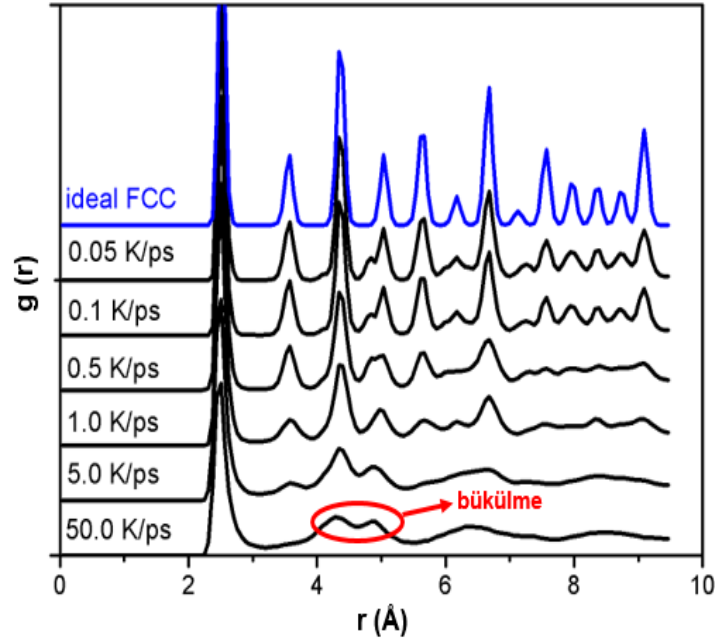


Şekil 2. Soğutma oranının fonksiyonu olarak Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin katılaşmasının başlangıç ve bitiş sıcaklıkları.

Bu bölümde ikinci olarak, sıvı Pd₂₅Ni₇₅ NP için soğutma oranının atomik yapı üzerindeki etkisi PDF, HA çiftler analizi ve atomik konfigürasyonun doğrudan gözlemlenmesiyle incelendi. Bir sistemin atomik yapısının katı, sıvı veya camsı (amorfl) yapıda olup olmadığını belirlemedeki en basit yollardan birisi PDF' yi hesaplamaktır. r ile $r + \Delta r$ arasındaki mesafede bir atomun bulunma olasılığı olan PDF aşağıda verilen formdaki gibi tanımlanır:

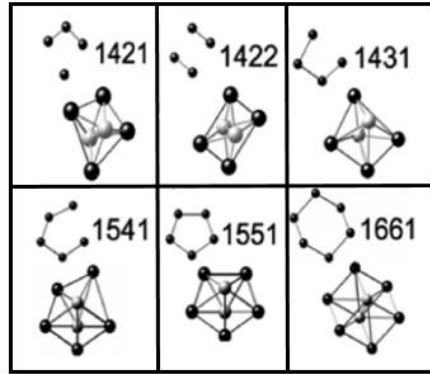
$$g(r) = \frac{\Omega}{N^2} \langle \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) \rangle. \quad (5)$$

Burada N sistemdeki atom sayısı ve Ω birim hücrenin hacmidir. Çeşitli soğutma oranlarında soğutma işleminden sonra Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin $T = 50$ K' deki PDF' leri ve aynı sıcaklıkta ısıtma sürecinden elde edilen ideal fcc yapıyı gösteren PDF karşılaştırmalı olarak Şekil 3' de gösterilmektedir. 0.5 K/ps ile benzer sonuçlar verdiği için tekrardan kaçınmak amacıyla 0.6 K/ps ile elde edilen sonuçlar şekle eklenmemiştir. Şekil 3' den görüldüğü üzere, 0.05 K/ps ve 0.1 K/ps soğutma oranları için NP' nin PDF' lerinin sergilediği karakteristik davranış ideal fcc kristal yapının sergilediği karakteristik davranışla bire bir uyum içerisindedir. Bu soğutma oranları için NP' nin fcc kristal yapıda olduğu söylenebilir. 0.5 K/ps soğutma oranından başlayarak artan soğutma oranıyla, PDF' lerin keskin pikleri azalmaya ve piklerin genişlikleri artmaya başlamaktadır. PDF' lerin piklerindeki bu değişim 5.0 K/ps soğutma oranına kadar artan bir hızla devam etmektedir. 0.5 K/ps ile 5.0 K/ps aralığındaki soğutma oranları için PDF' nin piklerinde gözlenen bu davranış sistemin fcc kristal yapı ile birlikte camsı yapıyı da bir arada barındıran çoklu kristal yapıda olduğunu gösteren önemli bir işarettir. Son olarak, 50.0 K/ps soğutma oranı için PDF' nin davranışı sıvı fazın karakteristik davranışından farklı olarak ikinci pikte gözlenen bükülmeden dolayı sistemin camsı yapıda olduğunu açıkça gösterir.



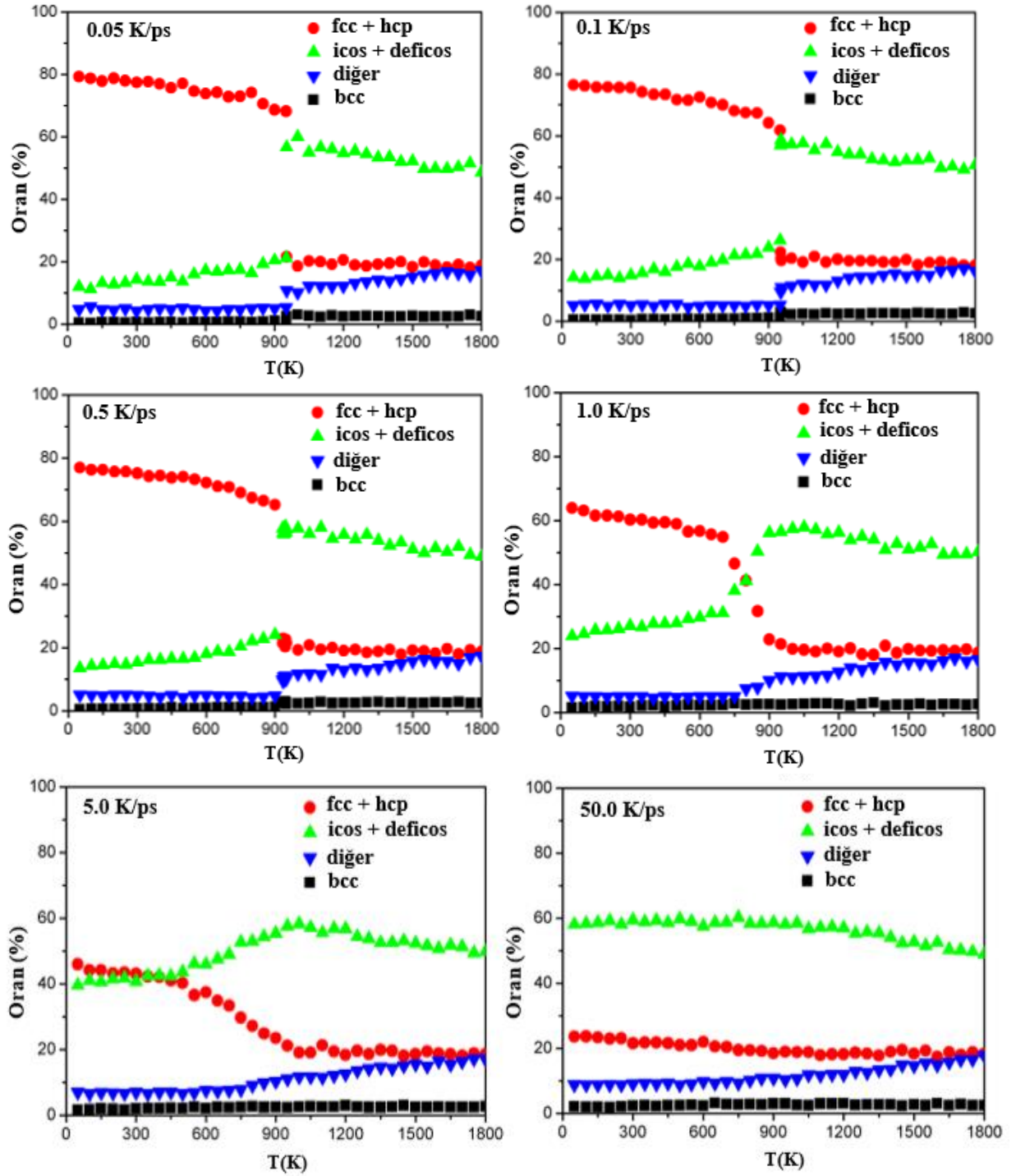
Şekil 3. Çeşitli soğutma oranlarında soğutulduktan sonra Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin T = 50 K' deki PDF' leri.

Bir sistemin yerel mikro yapısını tam anlamıyla anlamının en iyi yollarından birisi HA çiftler analizidir [44]. HA çift analizi sistemdeki farklı yerel yapıların sayısını filtrelemek için etkili bir tekniktir. HA endeksleri, her biri yerel yapıyı tanımlamak için farklı bir fonksiyona sahip dört tamsayı (i, j, k ve l) dizisinden oluşur. İlk tamsayı i , verilen iki atomun bağı tanımlamaktır. Kök çiftleri bağlanmışsa, ilk i tamsayı 1 olur, aksi takdirde 2 olur. İkinci tamsayı j , kök çiftleri için ortak olan yakın komşu atomların sayısıdır, üçüncü tamsayı k , bu ortak komşular arasındaki yakın komşu bağların sayısını verir ve dördüncü tamsayı l , i, j ve k aynı olduğu zaman, yerel yapılar arasındaki farkı ayırt etmek için kullanılan bir parametredir. Şekil 4, bazı HA bağ çiftlerinin ve bunlara karşılık gelen potansiyel yapıli kümelerin şematik diyagramlarını gösterir.



Şekil 4. Bazı bağlı HA çiftlerinin şematik diyagramı [45]

Bağlanan çiftlerin, sıvı metallerdeki kısa menzil düzeni yansıttığını belirtmek gerekir. Sıvıdaki 1551, 1541 ve 1431 çiftlerinin sayısı, ikosahedral derecesinin doğrudan bir ölçümüdür. Burada 1551 bağlı çiftleri ideal ikosahedra (icos), 1541 ve 1431 bağlı çiftleri ise zorlanmış ikosahedrayı (deficos) temsil eder. 1421 bağlı çiftleri fcc kristal yapıyı ve 1421+1422 bağlı çiftleri hcp kristal yapıyı temsil eden karakteristik bağ çiftleri iken 1661+1441 bağlı çiftleri bcc kristal yapıyı temsil etmektedir. Bu çiftlerin dışında kalan bağ çiftlerinin toplamı diğer bağ tipleri olarak adlandırılmıştır. Bu çalışmada %2'den daha düşük orana sahip olan HA bağlı çiftleri gösterilmedi. (HA çift analizi üzerine daha ayrıntılı bilgi için [46–49] referanslardan faydalanabilirsiniz). Şekil 5, Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin 1800 K' den 50 K' ne 0.05 K/ps ile 50.0 K/ps arasında değişen soğutma oranları kullanılarak soğutulma işlemi boyunca sıcaklığın bir fonksiyonu olarak HA bağ tiplerinin yüzdelelerini göstermektedir.

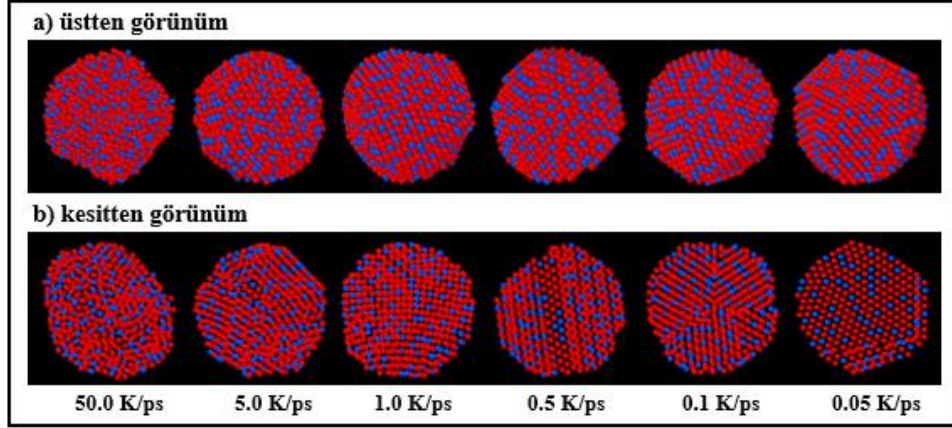


Şekil 5. Çeşitli soğutma oranlarında Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin HA indeksindeki fcc+hcp tipler, icos+deficos tipler, bcc tipler ve diğ er tiplerin sıcaklığa bağı lı değişimi.

0.05 K/ps ile 5.0 K/ps aralı ğında değiş en soğutma oranlarının hepsinde T = 50 K' de fcc+hcp tiplerin yü zdelik oranı diğ er bütün tiplerden daha büyü ktür. Fakat soğutma oranı 50.0 K/ps oldu ğunda ise icos + deficos tiplerin yü zdelik oranı diğ er bütün tiplere göre daha fazladır. Camsı yapıyı temsil eden icos + deficos tiplerinin 50.0 K/ps soğutma oranında sistemde baskın bir oranda olması NP' nin camsı yapıya dö nüştü ğünün açık bir göstergesidir. 0.05 K/ps ve 0.1 K/ps soğutma oranlarında fcc + hcp tiplerin oranının %80 civarında olması ve diğ er bütün tiplerin düşük oranlarda olması NP' nin fcc kristal yapıya dö nüştü ğünü gösterir. 0.5 K/ps' den başlayarak artan soğutma oranlarıyla birlikte sistemde fcc +

hcp tiplerin oranı azalırken icos + deficos tiplerinin oranı artmaktadır. 5.0 K/ps soğutma oranı için bu iki tipin oranları neredeyse aynıdır. Bu durum 0.5 K/ps ile 5.0 K/ps aralığında NP' nin fcc yapıyı barındırmasına rağmen diğer yapıları da içeren çoklu kristal yapıda olduğunu söyler. HA çiftleri için yapılan bu analizler PDF analizlerinden elde edilen sonuçları desteklemektedir. Ayrıca, HA çiftler analizi tüm soğutma oranları için bcc tipleri ve diğer tiplerin sistemde çok düşük oranda olduğunu göstermektedir.

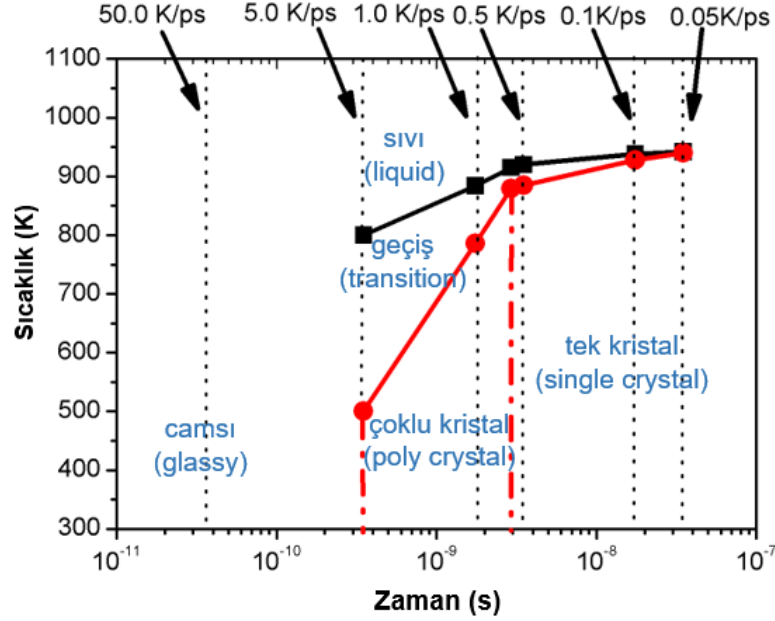
Sistemin atomik düzeni hakkında bilgi toplamanın bir diğer yöntemi de MD benzetimini sırasında sistemden alınan anlık görüntülerin analiz edilmesidir. Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin çeşitli soğutma oranlarında soğutulduktan sonra T=50 K' deki son yapısının hem üstten hem de kesitten alınan anlık görüntüleri Şekil 6' de sergilenmektedir.



Şekil 6. Çeşitli soğutma oranlarında soğutulduktan sonra Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin T = 50 K' deki üstten ve kesitten anlık görüntüleri.

NP 0.05 K/ps' den başlayarak 5.0 K/ps' e kadar kristal bir düzen sergilemektedir. Sistem 0.05 K/ps soğutma oranında ideal bir kristal düzeni gösterirken artan soğutma oranı ile birlikte ideal düzenden saptığı açıktır. Soğutma oranı 50.0 K/ps olduğunda ise NP' nin kristal düzenden çok uzak olduğu ve daha çok camsı düzeni temsil eden bir atomik konfigürasyon sergilediği açıkça görülmektedir.

Yukarıda tartışılan analizlerden görüldüğü üzere, NP' de soğutma oranı ile atomik yapı arasında açık bir ilişki vardır. Yani, soğutma oranı 0.05 K/ps den 50.0 K/ps değerine artırılırken sırasıyla tek kristalli, çok kristalli ve en son camsı yapılarla sahip NP' ler elde edilir. Ayrıca, NP' nin katılma noktası soğutma oranına doğrudan bağlıdır. Bu ilişkiler katılma noktasının soğutma oranına bağlı yapısal dönüşümünü gösteren bir diyagramda özetlenebilir. Soğutma oranına bağlı yapısal dönüşüm diyagramı, bir malzemenin farklı oranlarda soğutulduğunda meydana gelen faz değişikliklerini anlamamızı sağlar. Şekil 7' de, Pd₂₅Ni₇₅ NP için yukarıda bahsedilen ilişkilerden türetilen "soğutma oranına bağlı yapısal dönüşüm diyagramı" verilmektedir. Siyah noktalı çizgiler, çeşitli soğutma oranları için zamanın fonksiyonu olarak sıcaklığı temsil eder. Şekil 2' deki katılmanın başlangıç ve bitiş sıcaklıkları sırasıyla içi dolu siyah kare ve kırmızı daire olarak diyagramda çizilmiştir. Düz siyah ve kırmızı çizgiler sırasıyla katılmanın başlangıç ve bitiş sıcaklıklarına fit edilerek elde edildi. Bu fit çizgileri sıvı faz ve kristal faz arasındaki sınırları ve ara geçiş durumunu ayırır. Fit edilmiş çizgilerin eğimi tek kristalli ve çok kristalli yapılara karşılık gelen bölgeler içinde katı fazı ikiye bölen noktada bükülerek dramatik bir şekilde artmaktadır. Şekil 6' da NP' lerin gösterilen son yapılarına karşılık gelen tek kristalli, çok kristalli ve camsı yapıları arasındaki sınırları ayıran çizgiler kırmızı noktalı kesik çizgi ile çizildi. Sıvı ve camsı yapılar arasındaki sınır; Şekil 1' de gösterilen faz geçişinin başlangıç ve bitiş sıcaklıklarının toplam enerjideki sürekli düşme nedeniyle belirlenememesi yüzünden; bu diyagramda tanımlanamamıştır. Soğutma oranına bağlı yapısal dönüşüm diyagramı, soğutma oranının sıvı Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin yapısını ve katılma sıcaklığını etkilediğini açıkça göstermektedir.



Şekil 7. Pd₂₅Ni₇₅ NP için sürekli soğutmaya bağlı dönüşüm diyagramı. Siyah noktalı çizgiler, çeşitli soğutma oranları için zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklığı temsil eder. İçi dolu siyah kare ve kırmızı daireler sırasıyla katılmanın başlangıç ve bitiş sıcaklıklarını ifade eder. Siyah ve kırmızı düz çizgiler katılmanın başlangıç ve bitiş sıcaklıklarına fiti gösterir. Kırmızı noktalı kesik çizgiler tek kristalli, çok kristalli ve camsı yapılar arasındaki sınırları çizer.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada, MD benzetişim tekniği kullanılarak 2718 atomlu sıvı Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin katılma sıcaklığı ve atomik yapısı üzerinde soğutma oranının etkisinin kapsamlı bir analizi sunuldu. Bu analizi gerçekleştirebilmek için 0.05 K/ps ile 50.0 K/ps aralığında değişen soğutma oranları ile çalışıldı. Katılmanın başlangıç ve bitiş sıcaklıkları toplam enerjinin sıcaklıkla değişim davranışından elde edildi. Sistemin atomik yapısı PDF, HA çiftler analizi ve atomik konfigürasyonun anlık görüntülerinden tahmin edildi. Yapılan analizlerin sonucunda daha önce Pd₂₅Ni₇₅ NP için rapor edilmemiş olan katılmanın soğutma oranına bağlı yapısal dönüşüm diyagramı elde edildi. Bu diyagramdan özetle, sistemin 0.05 K/ps ile 0.1 K/ps soğutma oranları için tek kristalli, 0.5 K/ps ile 5.0 K/ps aralığında değişen soğutma oranları için çok kristalli ve 50.0 K/ps soğutma oranında ise camsı yapı içerdiği gözlenmiştir. Katılmanın başladığı sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda sistem tüm soğutma oranları için sıvı fazdadır. Katılmanın başlangıç sıcaklığı ile bitiş sıcaklıkları arasındaki bölge geçiş bölgesi olarak tanımlanır. Bu bölgenin katı fazın (tek kristal ve çoklu kristal) gözlendiği soğutma oranları için artan oranla genişlediği saptanmıştır. Bu durum, soğutma oranı arttığında NP' nin sıvı fazdan katı faza geçişinin daha geniş sıcaklık aralığında olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca, katılmanın başlangıç ve bitiş sıcaklıkları artan soğutma oranları ile azalmaktadır. Bu azalma 0.6 K/ps soğutma oranından sonra dikkate değer bir şekilde artmaktadır.

Teşekkür

Çalışmamız sırasında moleküler dinamik benzetişimi üzerine deneyimlerini bizimle paylaştıkları için Dr. Cem CANAN ve Dr. Vildan GÜDER'e teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Narayanan R., El-Sayed M.A. 2005. Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability. *J. Phys. Chem. B*, 109: 12663–12676.
- [2] Hills C.W., Mack N.H., Nuzzo R.G. 2003. The Size-Dependent Structural Phase Behaviors of Supported Bimetallic (Pt–Ru) Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 107: 2626–2636.

- [3] Bönemann H., Richards R.M. 2001. Nanoscopic Metal Particles – Synthetic Methods and Potential Applications. *Eur. J. Inorg. Chem*, 2001: 2455–2480.
- [4] Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. 2008. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.*, 108: 845–910.
- [5] Pawlow P. 1909. Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines Festen Körpers. *Z. Phys. Chem.*, 65: 1–35.
- [6] Buffat P., Borel J.-P. 1976. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A.*, 13: 2287–2298.
- [7] Reiss H., Mirabel P., Whetten R.L. 1988. Capillarity theory for the “coexistence” of liquid and solid clusters. *J. Phys. Chem.*, 92: 7241–7246.
- [8] Dömekeli U., Sengül S., Çeltak M., Canan C. 2018. The melting mechanism in binary Pd 0.25 Ni 0.75 nanoparticles: molecular dynamics simulations. *Philos. Mag.*, 98: 371–387.
- [9] Hanszen K.-J. 1960. Theoretische Untersuchungen Über den Schmelzpunkt Kleiner Kugelchen - Ein Beitrag Zur Thermodynamik Der Grenzflächen. *Zeitschrift Fur Phys.*, 157: 523–553.
- [10] Sambles J.R. 1971. An Electron Microscope Study of Evaporating Gold Particles: The Kelvin Equation for Liquid Gold and the Lowering of the Melting Point of Solid Gold Particles. *Proc. R. Soc. LONDON Ser. A-MATHEMATICAL Phys. Sci.*, 324: 339–351.
- [11] Baletto F., Ferrando R. 2005. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Rev. Mod. Phys.*, 77: 371–423.
- [12] Hahn M.Y., Whetten R.L. 1988. Rigid-Fluid Transition in Specific-Size Argon Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 61: 1190–1193.
- [13] Schmidt M., Hippler T., Donges J., Kronmüller W., von Issendorff B., Haberland H., Labastie P. 2001. Caloric Curve across the Liquid-to-Gas Change for Sodium Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 87: 203402.
- [14] Schmidt M., Haberland H. 2002. Phase transitions in clusters. *Comptes Rendus Phys.*, 3: 327–340.
- [15] Cleveland C.L., Luedtke W.D., Landman U. 1999. Melting of gold clusters. *Phys. Rev. B.*, 60: 5065–5077.
- [16] Baletto F., Mottet C., Ferrando R. 2002. Freezing of silver nanodroplets. *Chem. Phys. Lett.*, 354: 82–87.
- [17] Qi Y., Çağın T., Johnson W.L., Goddard W.A. 2001. Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime. *J. Chem. Phys.*, 115: 385–394.
- [18] Shibuta Y., Suzuki T. 2010. Melting and solidification point of fcc-metal nanoparticles with respect to particle size: A molecular dynamics study. *Chem. Phys. Lett.*, 498: 323–327.
- [19] Ding F., Rosen A., Curtarolo S., Bolton K. 2006. Modeling the melting of supported clusters, *Appl. Phys. Lett.*, 88: 133110.
- [20] Neyts E.C., Bogaerts A. 2009. Numerical Study of the Size-Dependent Melting Mechanisms of Nickel Nanoclusters. *J. Phys. Chem. C.*, 113: 2771–2776.
- [21] Shibuta Y., Suzuki T. 2010. Effect of wettability on phase transition in substrate-supported bcc-metal nanoparticles: A molecular dynamics study. *Chem. Phys. Lett.*, 486: 137–143.
- [22] Bhethanabotla V.R., Steele W.A. 1990. Computer-simulation study of melting in dense oxygen layers on graphite. *Phys. Rev. B.*, 41: 9480–9487.
- [23] Lee S.H., Han S.S., Kang J.K., Ryu J.H., Lee H.M. 2008. Phase stability of Pt nanoclusters and the effect of a (0001) graphite surface through molecular dynamics simulation. *Surf. Sci.*, 602: 1433–1439.
- [24] Ryu J.H., Seo D.H., Kim D.H., Lee H.M. 2009. Molecular dynamics simulations of the diffusion and rotation of Pt nanoclusters supported on graphite. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11: 503–507.
- [25] Sankaranarayanan S.K.R.S., Bhethanabotla V.R., Joseph B. 2005. Molecular dynamics simulation study of the melting of Pd-Pt nanoclusters. *Phys. Rev. B*, 71: 195415.
- [26] Liu H.B., Pal U., Perez R., Ascencio J.A. 2006. Structural Transformation of Au–Pd Bimetallic Nanoclusters on Thermal Heating and Cooling: A Dynamic Analysis. *J. Phys. Chem. B*, 110: 5191–5195.
- [27] Mejia-Rosales S.J., Fernandez-Navarro C., Perez-Tijerina E., Montejano-Carrizales J.M., Jose-Yacamán M. 2006. Two-Stage Melting of Au–Pd Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 110: 12884–12889.

- [28] Shibuta Y., Suzuki T. 2011. A molecular dynamics study of cooling rate during solidification of metal nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.*, 502: 82–86.
- [29] Wu D.T., Granasy L., Spaepen F. 2004. Nucleation and the Solid–Liquid Interfacial Free Energy. *MRS Bull.*, 29: 945-950.
- [30] Asta M., Beckermann C., Karma A., Kurz W., Napolitano R., Plapp M., Purdy G., Rappaz M., Trivedi R. 2009. Solidification microstructures and solid-state parallels: Recent developments, future directions. *Acta Mater.*, 57: 941–971.
- [31] Li T., Donadio D., Ghiringhelli L.M., Galli G. 2009. Surface-induced crystallization in supercooled tetrahedral liquids. *Nat. Mater.*, 8: 726–730.
- [32] Bai X.-M., Li M. 2006. Calculation of solid-liquid interfacial free energy: A classical nucleation theory based approach. *J. Chem. Phys.*, 124: 124707.
- [33] Shibuta Y., Watanabe Y., Suzuki T. 2009. Growth and melting of nanoparticles in liquid iron: A molecular dynamics study. *Chem. Phys. Lett.*, 475: 264–268.
- [34] Watanabe Y., Shibuta Y., Suzuki T. 2010. A Molecular Dynamics Study of Thermodynamic and Kinetic Properties of Solid–Liquid Interface for Bcc Iron. *ISIJ Int.*, 50: 1158–1164.
- [35] Son S.U., Jang Y., Park J., Bin Na H., Park H.M., Yun H.J., Lee J., Hyeon T. 2004. Designed Synthesis of Atom-Economical Pd/Ni Bimetallic Nanoparticle-Based Catalysts for Sonogashira Coupling Reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 126: 5026–5027.
- [36] Wu Z., Zhang M., Zhao Z., Li W., Tao K. 2008. Synthesis of a Pd on Ni–B nanoparticle catalyst by the replacement reaction method for hydrodechlorination. *J. Catal.*, 256: 323–330.
- [37] Sutton A.P., Chen J. 1990. Long-range Finnis–Sinclair potentials. *Philos. Mag. Lett.*, 61: 139–146.
- [38] Rafii-Tabar H., Sulton A.P. 1991. Long-range Finnis–Sinclair potentials for f.c.c. metallic alloys. *Philos. Mag. Lett.*, 63: 217–224.
- [39] Özdemir Kart S., Tomak M., Uludoğan M., Çağın T. 2006. Structural, thermodynamical, and transport properties of undercooled binary Pd–Ni alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, 435–436: 736–744.
- [40] Çağın T., Kimura Y., Qi Y., Li H., Ikeda H., Johnsonb W.L., Goddard W.A. 1999. Calculation of Mechanical, Thermodynamic and Transport Properties of Metallic Glass Formers. *MRS Proc.*, 554: 43.
- [41] Smith W., Forester T.R. 1996. DL_POLY_2.0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package. *J. Mol. Graph.*, 14: 136–141.
- [42] Nose S. 1984. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81: 511–519.
- [43] Hoover W.G. 1985. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31: 1695–1697.
- [44] Honeycutt J.D., Andersen H.C. 1987. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. *J. Phys. Chem.* 91: 4950–4963.
- [45] Celtek M., Sengul S., Domekeli U., Canan C. 2016. Molecular dynamics study of structure and glass forming ability of Zr70Pd30 alloy. *Eur. Phys. J. B*, 89: 65.
- [46] Celik F.A., Kazanc S. 2013. Crystallization analysis and determination of Avrami exponents of CuAlNi alloy by molecular dynamics simulation. *Phys. B Condens. Matter.*, 409: 63–70.
- [47] Celik F.A. 2014. Molecular dynamics simulation of polyhedron analysis of Cu–Ag alloy under rapid quenching conditions. *Phys. Lett. A*. 378: 2151–2156.
- [48] Sengul S., Celtek M., Domekeli U. 2017. Molecular dynamics simulations of glass formation and atomic structures in Zr60Cu20Fe20 ternary bulk metallic alloy. *Vacuum.*, 136: 20–27.
- [49] Celtek M., Sengul S., Domekeli U. 2017. Glass formation and structural properties of Zr50Cu50-xAlx bulk metallic glasses investigated by molecular dynamics simulations. *Intermetallics*, 84: 62–73.

Araştırma Makalesi / Research Article

Bazı Odun Sirkelerinin Bitki Patojeni Bakteriler Üzerine Antibakteriyel Etkisinin Araştırılması

Erdal ÖĞÜN¹, İbrahim KOÇ^{2*}

¹Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, 65090, Van.

²Bitlis Eren Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 13000, Bitlis
(ORCID: 0000-0001-8280-4245) (ORCID: 0000-0003-0803-6801)

Öz

Bu araştırmada, fındık kabuklarından ve tavuk gübresinden elde edilen odun sirkelerinin bazı bitki patojeni bakterilere karşı antibakteriyel potansiyeli belirlenmeye çalışılmıştır. Test mikroorganizması olarak, *Erwinia amylovora*, *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans* ve *Xanthomonas axonopodis* pv. *phaseoli* kullanılmıştır. Antimikrobiyal aktivitenin belirlenmesinde agar well difüzyon ve makro broth dilüsyon yöntemleri kullanıldı. Agar well difüzyon yönteminin uygulanması sonucunda; *E. amylovora* suşu, sırasıyla fındık sirkesinin %40, %50'lik seyreltmelerine ve stok solüsyonuna hassasiyet gösterirken, *P. syringae* pv. *lachrymans* ve *X. axonopodis* pv. *phaseoli* suşlarının %30, %40, %50'lik seyreltmelere ve stok solüsyonuna hassasiyet gösterdiği belirlenmiştir. Broth dilüsyon yöntemi ile minimal bakterisidal konsantrasyonun belirlenmesinde; minimal bakterisidal konsantrasyonun tespiti için yapılan çalışmalar sonucunda, fındık sirkesinin *E. amylovora*, *X. axonopodis* pv. *phaseoli* ve *P. syringae* pv. *lachrymans* üzerindeki MBC değerinin, %50'lik seyreltmeye eşdeğer olduğu tespit edilmiştir. Yapılan ANOM testi sonucuna göre Doz × Tür interaksiyon etkisinin önemli olduğu (P=0.000), dolayısıyla uygulanan dozların inhibisyon değerlerine etkisinin türlere göre önemli değişiklikler gösterdiği saptanmıştır. Antibakteriyel aktivite çalışmaları sonucunda, bitki patojeni bakterilerin fındık kabuklarından üretilen sirkeye karşı duyarlı oldukları görülürken, tavuk gübresinden üretilen sirkeye karşı dirençli oldukları gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Antibakteriyel aktivite, Bitki koruma, *Erwinia amylovora*, *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*, *Xanthomonas axonopodis* pv. *phaseoli*, Odun sirkesi.

Investigation of Antibacterial Effect of Some Wood Vinegars on Plant Pathogen Bacteria

Abstract

In this study, the antibacterial potential of wood vinegar obtained from hazelnut shells and poultry manure against some plant pathogenic bacteria was tested. *Erwinia amylovora*, *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans* and *Xanthomonas axonopodis* pv. *phaseoli* strains were used as test microorganisms. Agar well diffusion and broth dilution methods were used to determine antimicrobial activities. For Agar well diffusion method; *E. amylovora* strains reacted to 40%, 50% dilutions and stock solution of hazelnut vinegar. Furthermore *P. syringae* pv. *lachrymans* and *X. axonopodis* pv. *phaseoli* displayed responses to 30%, 40%, 50% dilution and stock solution. In the determination of minimal bactericidal concentration by broth dilution method; studies conducted to the determination of minimal bactericidal concentration, MBC value of vinegar (from hazelnut shell) on *E. amylovora*, *X. axonopodis* pv. *phaseoli* and *P. syringae* pv. *lachrymans* strains was found to be equivalent to 50% dilution. According to the ANOM test results, Dose × Species interaction effect was significant (P=0.000), therefore, the effect of administered doses on inhibition values showed significant changes from species to species. As a result of antibacterial activity studies, it was observed that plant pathogenic bacteria were susceptible to vinegar produced from hazelnut shells while they were resistant to vinegar produced from poultry manure.

Keywords: Antibacterial, Plant protection, *Erwinia amylovora*, *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*, *Xanthomonas axonopodis* pv. *phaseoli*, Wood vinegar.

*Sorumlu yazar: ibrahimkoc47@gmail.com

Geliş Tarihi: 06.08.2019, Kabul Tarihi: 25.09.2019

1. Giriş

Tarım sektörü, dünyada önemini korumakta ve gelecekte de korumaya devam edecektir [1]. Turabi'ye atfen tarımda hastalık, zararlı ve yabancı otların kalite ve verimi düşürdüğü, pestisitlerin kullanılmaması durumunda %60'lara varan oranlarda ürün kayıplarının olabileceği bildirilmiştir [2]. Bitkilerde genel olarak hastalığa sebep olan bitki patojeni bakteriler, Xanthomonadaceae, Pseudomonadaceae ve Enterobacteriaceae familyalarına ait olup bu patojenler kendilerine bazı bitki türlerini konakçı olarak seçerek, hedef alabilirler [3]. *P. syringae*, *X. oryzae* pv. *oryzae*, *X. axonopodis* pv. *manihotis*, *X. campestris* ve *E. amylovora* patojen bakteri türleri bitkilere ciddi derecede zarar vermektedir [4]. Modern tarımsal üretimde pestisitler vazgeçilmez öneme sahiptir [5]. Ancak, günümüzde tarımsal ürünlerdeki pestisit kalıntılarının varlığı ve bunların trofik ağa girişleri insan sağlığını ve çevreyi tehlikeye atmıştır [6]. Tarımsal uygulamaların başlıca amacı ekolojik dengelere zarar vermeden kaliteli ve bol ürün almaktır [7]. Fakat sentetik pestisitlerin yoğun kullanımından dolayı ortaya çıkan sorunlar, bitki koruma çalışmalarında alternatif yöntemlerin ve doğal pestisitlerin aranmasını elzem hale getirmiştir [8]. Odun sirkesi (OS); karbonizasyon işlemler sonucu üretilen [9, 10], ve arkeolojik çalışmalarda Neanderthal zamanında biyopestisit olarak kullanıldığı tespit edilen bir üründür (pyrolysis liquids) [10]. Mu ve arkadaşları [11], OS'in organik tarım için iyi bir kaynak olduğunu ve Japonya'da tarım ile günlük hayatta geniş bir şekilde kullanıldığını bildirmişlerdir. Jang'a atfen, OS'in %80-90'ı su, %10-20'sinin 200'den fazla organik birleşikten oluştuğu bildirilmiştir [12]. Chalermisan ve Peerapan [13], OS'in bitki korumada patojenik bakterilere karşı umut verici bir çözelti olduğunu saptamışlardır. Eric ve arkadaşları [14], OS'in bakterileri inhibe ettiğini ve özellikle gram pozitiflerin, negatiflere göre daha hassas olduğunu ifade etmişlerdir. Koç [15], *in-vitro* şartlarında toprak florasında bulunan gram pozitif bakteri izolatları için tavuk gübresinden elde ettiği OS'in (%10 mL) minimal inhibitör konsantrasyon (MİK) değeri olduğunu bildirmiştir. Nurhayati ve arkadaşları [9], *A. mangium*'dan elde ettikleri OS'un *P. aeruginosa* ve *S. aureus*'a karşı antimikrobiyal etkisinin olduğunu bulmuşlardır. Chukeatirote ve Jenjai [16], *D. longan*'dan ürettikleri OS'un 14 bakteri suşuna karşı antibakteriyel aktivite gösterdiğini tespit etmişlerdir. De Souza Araújo ve arkadaşları [17], çoklu antibiyotik direncine sahip *E. coli*, *P. aeruginosa* ve *S. aureus*'un *M. tenuiflora* ve *E. urophylla* × *E. grandis* karışımından elde ettikleri OS'a karşı hassasiyet gösterdiğini, 15-25 mm çap aralığında inhibisyonların oluştuğunu ve OS'un %20 konsantrasyonda bile mikroorganizmaları inhibe ettiğini gözlemlemişlerdir. Duan ve arkadaşları [18], çalışmalarında kullandıkları dört çeşit OS'un *E. coli*, *S. aureus* ve *B. subtilis* bakterileri üzerinde en güçlü engelleyici etkiye sahip olduğunu ifade etmişlerdir. Yang ve arkadaşları [19], *L. chinensis*'den elde ettikleri OS'un bir grup antibiyotiğe dirençli izolatlara karşı etkili olduğunu (15-19 mm geniş spektrumlu inhibisyon zonları oluştu) ve OS'un antibakteriyel etkinliğinin yüksek fenolik bileşimlerinden kaynaklanabileceğini bildirmişlerdir. Mao ve arkadaşları [20], acı badem kabuğundan ürettikleri OS'un anti-patojen aktivitesi gösterdiğini ve bu durumun fenol, asetik asit ve furfural'dan kaynaklı olduğunu düşünmektedirler. Baimark ve Niamsa [21], OS'in antifungal etkililiğinin güçlü fenolik bileşikler içermesinden kaynaklandığını bildirmiştir. Namlı ve arkadaşları [22], OS'un biyosit olarak *in-vivo* koşullarda denenmesinin yararlı sonuçlar verebileceği kanısına varmışlardır. Laboratuvar çalışmaları dışında Shi [23], OS'un özellikle sebzelerin kök bölgesindeki bakterilerin sayısının artmasında teşvik edici olduğunu; Koç [15], çalışmasında tavuk gübresinden üretilen OS'un, toprakta bulunan bakteri popülasyonlarını istatistiksel olarak önemli düzeylerde etkilemediğini ($P>0.436$) bildirmişlerdir. Tiilikkala ve arkadaşları [10], pyrolysis sıvılar'ın, atıkların ve biyokütlenin sürdürülebilir kullanımında uygulanabilir bir teknik olmasından dolayı önemi ve sosyal etkisi'nin artırılabilirliği, gelecekte biyo-ekonomi temelli bilgiye ve biyo-ekonominin gelişmesine bağlı olarak sentetik kimyasalların yerini alabileceğini ifade etmişlerdir. Kim ve arkadaşları [12], OS'un son zamanlardaki yıllık üretiminin 14.000 ton civarında olduğunu bildirmişlerdir.

Bu çalışma, tavuk gübresi ve fındık kabuklarından üretilen odun sirkelerinin bazı bitki patojeni bakteri türlerine karşı antibakteriyel potansiyelini belirlemek amacıyla yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

2.1.1. Araştırmada kullanılan besiyerleri, mikroorganizmalar ve odun sirkeleri

Bu araştırmada kullanılan Mueller-Hinton Broth, Mueller-Hinton Agar besiyerleri ve Siprofloksasin (5µg) diskleri Oxiod Limited şirketinden, yerel medikal firmalar yoluyla temin edildi. Araştırmada kullanılan *Erwinia amylovora*, *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans* ve *Xanthomonas axonopodis* pv. *phaseoli* patojen bakteri suşları (doğal ortamdan izole edilmiş) Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesinin Bitki Koruma Bölümü'nden sağlandı. Odun sirkeleri; Broyler tavuk yetiştiriciliği atığı (tavuk gübresi) ve fındık kabuklarından gazlaştırma makinesi ile biyokömür ve odun sirkesi ürünlerini geliştiren bir firmadan alındı [22].

2.2. Yöntem

2.2.1. Odun sirkelerinin agar well difüzyon methodu ile antimikrobiyal aktivitenin tespiti

Odun sirkelerinin antimikrobiyal aktivitelerinin belirlenmesinde; Balouiri ve arkadaşları [24], tarafından önerilen agar well difüzyon yöntemi kullanıldı. Bu amaçla; patojen bakteri suşlarının 24 saatlik kültürlerinin bulanıklığı, McFarland skalasının 0.5 numaralı tüpüne göre ayarlandı [25]. Sonra, standart bulanıklığa sahip kültürlerinden, Mueller-Hinton Agar ortamının yüzeyine, 100 µl eklendi ve eğri cam çubuk yardımı ile yüzeye yayıldı. Ardından Cork Borer yardımı ile ortamın yüzeyinde 10 mm çapında kuyucuklar açıldı. Açılan kuyucuklara, odun sirkelerinin stok solüsyonları ile stok solüsyonun distile su ile seyreltilmiş, %10, %20, %30, %40 ve %50'lik seyreltmelerinden 50 µl tatbik edildi. Kontrol antibiyotiği olarak, siprofloksasin (5µg) kullanıldı. Petri plakları 35°C'de 24 saat inkübasyona bırakıldı. İnkübasyonu müteakip kuyucukların etrafında oluşan inhibisyon zonlarının çapları milimetrik cetvel yardımı ile ölçüldü.

2.2.2. Odun sirkelerinin makro broth dilüsyon yöntemi ile minimal inhibitör ve minimal bakterisidal konsantrasyonun belirlenmesi

Agar well difüzyon yöntemi sonucunda antibakteriyel etkiye sahip, odun sirkelerinin, bitki patojeni bakteri suşları üzerindeki, minimal inhibitör konsantrasyonun (MIC) ve minimal bakterisidal konsantrasyonun (MBC) belirlenmesinde; Reller ve arkadaşları [26], tarafından önerilen makro broth dilüsyon yöntemi kullanıldı. Bu amaçla sırasıyla; sekiz tüpten oluşan, tüp serisi hazırlandı. Mueller-Hinton Broth içerisinde odun sirkelerinin son konsantrasyonu, %20, %25, %30, %35, %40, %45 ve %50 olacak şekilde hazırlandı. Pozitif kontrol için eşit hacimde, Muller-Hinton Broth kullanıldı. Tüplerin tümüne, yukarıda bahsedilen bulanıklığı MacFarland skalasının 0.5 numaralı tüpüne göre hazırlanmış standart kültürlerinden 100 µl aşılandı [25]. Ardından tüpler, 35°C'de 24 saat inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon sonrasında tüplerden öze yardımı ile katı besiyerine ekim yapılarak canlılık testi yapıldı. Bu çalışma tesadüf parselleri deneme deseninde dört tekerrürlü olarak yapılmıştır.

2.2.3. Verilerin değerlendirilmesi

Doz ve Türlerin inhibisyon değerlerine etkisinin araştırılmasında Ortalamaların Analizi (ANOM) Tekniğinden [27, 28]. Verilerin istatistik analizlerinde ise Minitab (Ver. 17) istatistik paket programından yararlanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

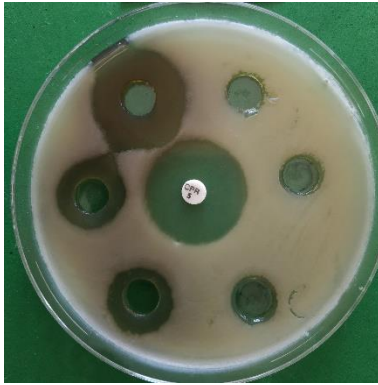
3.1. Agar well difüzyon yöntemi ile tespit edilen antimikrobiyal aktivite sonuçları

Uygulanan agar well difüzyon yönteminin sonucunda; üç patojen bakteri suşunun, tavuk gübresinden üretilen sirkenin, stok solüsyonu dâhil olmak üzere tüm konsantrasyonlarına direnç gösterdiği belirlendi.

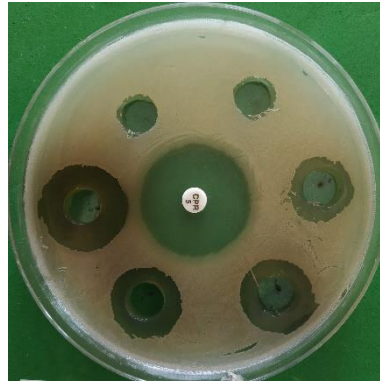
Ancak fındık kabuklarından üretilen odun sirkenin, bazı konsantrasyonlarına karşı, bu bakteri suşlarının, duyarlı olduğu tespit edildi. *E. amylovora* suşu, sırasıyla fındık sirkesinin %40, %50'lik seyreltmelerine ve stok solüsyonuna hassasiyet gösterirken, *P. syringae* pv. *lachrymans* ve *X. axonopodis* pv. *phaseoli* suşlarının %30, %40, %50'lik seyreltmelere ve stok solüsyonuna hassasiyet gösterdiği belirlendi. Başka bir deyişle fındık sirkesinin *P. syringae* pv. *lachrymans* ve *X. axonopodis* pv. *phaseoli* üzerindeki en küçük etkili konsantrasyonu %30 iken *E. amylovora*'nın üzerindeki en küçük etkili konsantrasyonu %40 olarak tespit edildi (Tablo 1, Şekil 1a-c).

Tablo 1. Agar weel difüzyon testi sonuçları (Fındık kabuklarından üretilmiş sirke için)

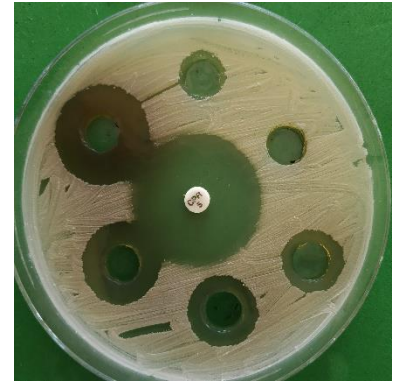
Patojen Bakteriler	Stok Solüsyon	Fındık Sirkesi Konsantrasyonu (v/v)					Kontrol CPR (5µg)
		%50	%40	%30	%20	%10	
Oluşan inhibisyon zonlarının ortalama değeri mm cinsinden değeri							
<i>E. amylovora</i>	24 mm	18 mm	15 mm	Dirençli	Dirençli	Dirençli	25 mm
<i>P. syringae</i> pv. <i>lachrymans</i>	22 mm	18 mm	17 mm	12 mm	Dirençli	Dirençli	29 mm
<i>X. axonopodis</i> pv. <i>phaseoli</i>	25 mm	19 mm	18 mm	12 mm	Dirençli	Dirençli	30 mm



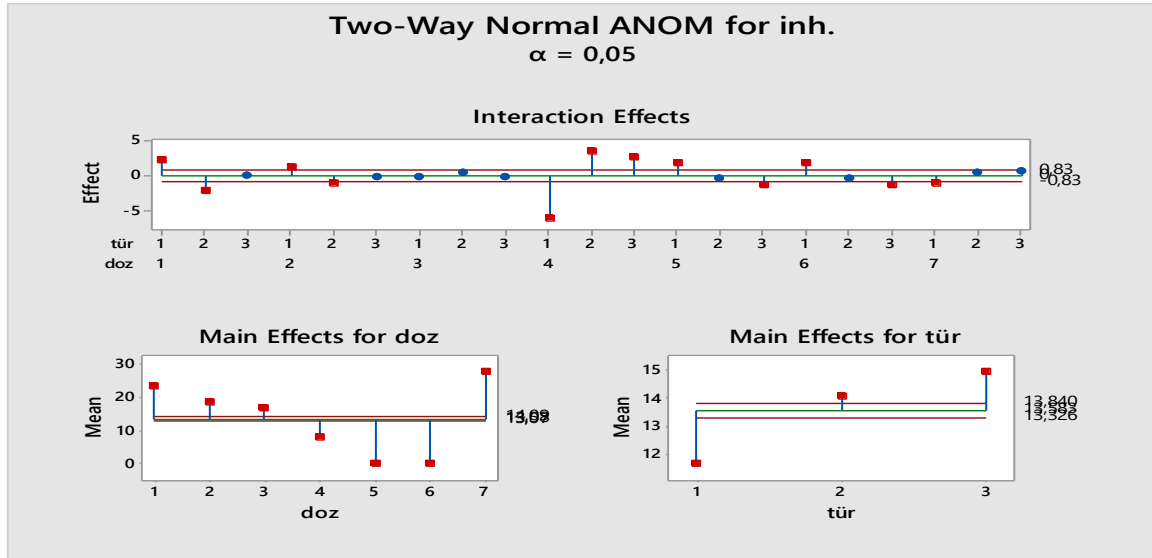
Şekil 1a. Fındık sirkesinin *E. amylovora* üzerindeki antibakteriyel etkisi.



Şekil 1b. Fındık sirkesinin *P. syringae* pv. *lachrymans* üzerindeki antibakteriyel etkisi.



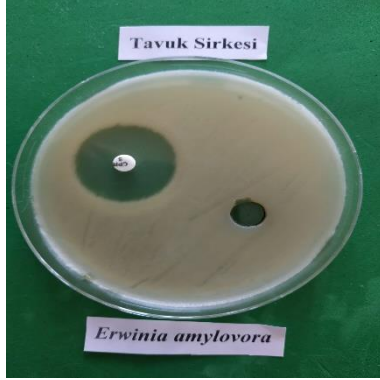
Şekil 1c. Fındık sirkesinin *X. axonopodis* pv. *phaseoli* üzerindeki antibakteriyel etkisi.



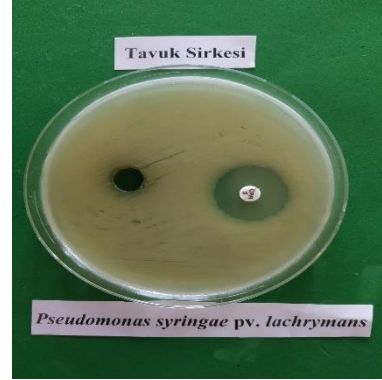
Şekil 2. İnhibisyon çapı bakımından Two-Way Normal ANOM grafiği

Yapılan ANOM testi sonucunda Doz × Tür interaksyon etkisinin önemli olduğu ($P=0.000$) görülmüştür. Dolayısıyla uygulanan dozların inhibisyon değerlerine etkisi türlere göre önemli değişiklikler göstermiştir. İnteraksyon grafiği incelendiğinde 1. doz uygulandığında (stok solüsyon) en yüksek inhibisyon değeri *X. axonopodis* pv. *phaseoli*'de elde edilirken, en düşük inhibisyon değeri ise *P. syringae* pv. *lachrymans*'da elde edilmiştir. 2. doz uygulandığında (%50) en yüksek inhibisyon değeri

X. axonopodis pv. *phaseoli* türünde, en düşük inhibisyon değerleri *P. syringae* pv. *lachrymans* ve *E. amylovora*'da görülmüştür. 3. doz uygulamasında (%40) ise türler arasında istatistiksel olarak önemli farkların bulunmadığı görülmüştür. 4. doz uygulandığında (%30) en yüksek inhibisyon değerleri *X. axonopodis* pv. *phaseoli* ve *P. syringae* pv. *lachrymans*'da görülmüştür. 5. ve 6. doz sirke uygulamalarında (%10-20) her üç türünde dirençli olduğu (0 mm) tespit edilmiştir. Kontrol uygulamasına (CPR 5µg) göre en yüksek inhibisyon değeri *X. axonopodis* pv. *phaseoli* türünde, en düşük inhibisyon değeri *E. amylovora*'da saptanmıştır. Genel olarak sirkenin, stok solüsyondan seyreltikçe bakteri türleri üzerindeki etkisinin de azaldığı görülmektedir. Sirkeye karşı en hassas türün *X. axonopodis* pv. *phaseoli* olduğu tespit edilmiştir (Tablo 1, Şekil 1c-2). Tavuk gübresinden üretilmiş sirkenin patojenler üzerinde etkili olmadığı görülmüştür (Şekil 3).



Şekil 3a. Tavuk gübresinden üretilmiş sirkenin (stok solüsyon) *E. amylovora* üzerindeki antibakteriyel etkisi.



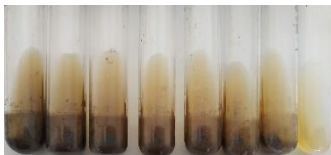
Şekil 3b. Tavuk gübresinden üretilmiş sirkenin (stok solüsyon) *P. syringae* pv. *lachrymans* üzerindeki antibakteriyel etkisi.

3.2. Makro broth dilüsyon yöntemi ile tespit edilen minimal bakterisidal etki ile ilgili sonuçlar

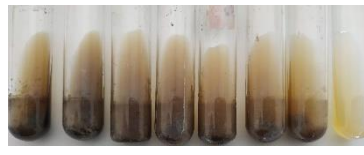
Fındık sirkesinin kendine özgü bir pigmentasyonu (açık kahverengi) olduğundan dolayı broth dilüsyon yöntemi ile MIC değeri çıplak gözle belirlenemedi. Bu yöntemle ancak MBC değeri tespit edilebildi. Fındık sirkesinin *E. amylovora*, *X. axonopodis* pv. *phaseoli* ve *P. syringae* pv. *lachrymans* suşları üzerindeki MBC değerinin, %50'lik dilüsyona eşdeğer olduğu belirlendi (Tablo 2, Şekil 4a-c).

Tablo 2. Minimal bakterisidal etki ile ilgili test sonuçları.

Patojen Bakteriler	Fındık Sirkesi konsantrasyonu (v/v)						Kontrol MHB
	% 50	% 45	% 40	% 35	% 30	% 25	
<i>Erwinia amylovora</i>	-	+	+	+	+	+	+
<i>Pseudomonas syringae</i> pv. <i>lachrymans</i>	-	+	+	+	+	+	+
<i>Xanthomonas axonopodis</i> pv. <i>phaseoli</i>	-	+	+	+	+	+	+



Şekil 4a. Fındık sirkesinin *E. amylovora* üzerindeki MBC değerinin belirlenmesi.



Şekil 4b. Fındık sirkesinin *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans* üzerindeki MBC değerinin belirlenmesi.



Şekil 4c. Fındık sirkesinin *Xanthomonas axonopodis* pv. *phaseoli* üzerindeki MBC değerinin belirlenmesi.

Tarımsal faaliyetlerde kullanılan kimyasal pestisitlerin olumsuz etkileri gün geçtikçe daha ayrıntılı bir şekilde fark edilmektedir. Bu bağlamda organik, doğada çabuk parçalanabilen ve çevredeki canlılara zararı olmayan ürünlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada; fındık kabuğundan üretilen sirkenin patojen bakterilere karşı etkili olduğu görülmüştür. Ulaşılan bu sonucun *in-vitro* şartlarında yapılan çalışmaların bulgularıyla örtüştüğü görülmektedir [9, 13, 14, 16-21]. Bu olumlu sonucun Yang

ve arkadaşları [19], Mao ve arkadaşları [20] ile Baimark ve Niamsa [21]'nin çalışmalarında da ifade ettikleri gibi sirkenin sahip olduğu komponentlerden (fenol, asetik asit ve furfural gibi) kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Tavuk gübresinden elde edilen sirkenin patojen bakterilere karşı etkili olmadığı tespit edilmiştir. Bu sonucun, Koç [15] ve Koç ve arkadaşları [29]'nın *in-vitro* şartlarında gram pozitif bakterilere ve *A. niger* ile *P. digitatum* küf etmenlerine karşı etkili olduğu şeklindeki bulgularıyla örtüşmediği ve bu durumun test edilen bakterilerin dirençleriyle ilgili olabileceği düşünülmektedir. Koç ve arkadaşları [30], fındık kabuklarından üretilmiş sirkelinin küf mantarlarını engellemede kullanılabileceğine dair bulguları mevcuttur. Sirkelerin tarımsal amaçlı kullanılmaları durumunda patojenlere karşı etkili aynı zamanda toprak florasında bulunan bakteri popülasyonlarına zarar vermeyeceği Koç [15] ve hatta sebzelerin kök bölgesindeki bakterilerin sayısının artmasında teşvik edici Shi [23] olabileceği düşünülmektedir.

4. Sonuç ve Öneriler

Sonuç olarak fındık kabuklarından elde edilen sirkenin Tiilikkala ve arkadaşları [10] ile Mu ve arkadaşlarının [11] ifade ettiği gibi organik tarım için iyi bir kaynak ve zamanla sentetik kimyasalların yerini alabileceği şeklindeki ifadelerinin yanı sıra bitki patojeni bakterilere karşı bakterisidal potansiyeline sahip olduğu düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışmanın istatistiğinin yapılması ve yorumlanmasında yardımcı olan sayın Prof. Dr. Mehmet MENDEŞ'e, bakteri suşlarının temininde yardımcı olan Dr. Öğr. Üyesi Ahmet AKKÖPRÜ'ye ve odun sirkelerinin temininde yardımcı olan Prof. Dr. Ayten NAMLI'ya teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Arısoy H., Oğuz C. 2005. Tarımsal Araştırma Enstitüleri Tarafından Yeni Geliştirilen Buğday Çeşitlerinin Tarım İşletmelerinde Kullanım Düzeyi ve Geleneksel Çeşitler ile Karşılaştırmalı Ekonomik Analizi-Konya İli Örneği. T.C. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Tarımsal Ekonomik Araştırma Enstitüsü Yayınları, Yayın No: 130, ISBN: 975-407-174-8, Ankara.
- [2] Tiryaki O., Canhilal R., Horuz S. 2010. Tarım İlaçları Kullanımı ve Riskleri. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi, 26 (2): 154-169.
- [3] Kannan V.R., Bastas K.K., Antony R. 2015. Plant Pathogenic Bacteria: An Overview, In Sustainable Approaches to Controlling Plant Pathogenic Bacteria. CRC Press., 16-31.
- [4] Mansfield J., Genin S., Magori S., Citovsky V., Sriariyanum M., Ronald P., Dow M., Verdier V., Beer S.V., Machado M.A., Toth I., Salmond G., Foster G.D. 2012. Top 10 Plant Pathogenic Bacteria in Molecular Plant Pathology. Molecular Plant Pathology, 13 (6): 614-629.
- [5] Sarmah A.K., Müller K., Ahmad R. 2004. Fate and Behaviour of Pesticides in the Agroecosystem- A Review with a New Zealand perspective. Soil Research, 42 (2): 125-154.
- [6] Talebi K., Hosseinaveh V., Ghadamyari M. 2011. Ecological Impacts of Pesticides in Agricultural Ecosystem. In Pesticides in the Modern World-Risks and Benefits. InTech., 143-168 pp.
- [7] Topal S. 2011. Allelokimyasalların Herbisit Etkileri. Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 25: 23-26.
- [8] Erdoğan P., Toros S. 2005. *Melia azaderach* L. (Meliaceae) Ekstraktlarının Patates Böceği [*Leptinotarsa decemlineata* Say (Col.: Chrysomelidae)] Larvalarının Gelişimi Üzerine Etkisi. Bitki Koruma Bülteni, 45 (1-4): 99-118.
- [9] Nurhayati T., Roliadi H., Bermawie N. 2005. Production of Mangium (*Acacia mangium*) Wood Vinegar and Its Utilization. Journal of Forestry Research, 2 (1): 13-25.
- [10] Tiilikkala K., Fagernäs L., Tiilikkala J. 2010. History and Use of Wood Pyrolysis Liquids as Biocide and Plant Protection Product. The Open Agriculture Journal, 4 (1): 111-118.
- [11] Mu J., Uehara T., Furuno T. 2003. Effect of Bamboo Vinegar on Regulation of Germination and Radicle Growth of Seed Plants. Journal of Wood Science, 49 (3): 262-270.

- [12] Kim D.H., Seo H.E., Lee S., Lee K. 2008. Effects of Wood Vinegar Mixed with Insecticides on the Mortalities of *Nilaparvata lugens* and *Laodelphax striatellus* (Homoptera: Delphacidae). *Animal Cells and Systems*, 12 (1): 47-52.
- [13] Chalermnan Y., Peerapan S. 2009. Wood vinegar: By-product from Rural Charcoal Kiln and Its Role in Plant Protection. *Asian Journal of Food and Agro-Industry*, 189-195.
- [14] Eric W., Chan C., Fong C.H., Kang K.X., Chong H.H. 2012. Potent Antibacterial Activity of Wood Vinegar from *Matang mangroves*, Malaysia. *ISME/GLOMIS Electronic Journal*, 10 (4): 10-12.
- [15] Koç İ. 2017. Buğday Agro-Ekosistemlerinde Pestisitlerin ve Odun Sirkesinin Bazı Etkilerinin Tespiti Üzerine Bir Araştırma. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, 253 s., Van.
- [16] Chukeatirote E., Jenjai N. 2018. Antimicrobial Activity of Wood Vinegar from *Dimocarpus longan*. *Environment Asia*, 11 (3).
- [17] De Souza Araújo E., Pimenta A.S., Feijó F.M.C., Castro R.V.O., Fasciotti M., Monteiro T.V.C., De Lima K.M.G. 2018. Antibacterial and Antifungal Activities of Pyroligneous Acid from Wood of *Eucalyptus urograndis* and *Mimosa tenuiflora*. *Journal of Applied Microbiology*, 124 (1): 85-96.
- [18] Duan X., Wang H., Liu Z., Feng C., Cui Y. 2016. Antibacterial Activities of Wood Vinegar from Agricultural and Forestry Wastes Dry Distillation Products. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 29 (2): 425-429.
- [19] Yang J.F., Yang C.H., Liang M.T., Gao Z.J., Wu Y.W., Chuang L.Y. 2016. Chemical Composition, Antioxidant, and Antibacterial Activity of Wood Vinegar from *Litchi chinensis*. *Molecules*, 21 (9): 1-10.
- [20] Mao Q., Zhao Z., Ma X., Li K. 2010. Preparation, Toxicity and Components for Bitter Almond Shell Wood Vinegar. *Nongye Jixie Xuebao/Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery*, 41 (2): 164-170.
- [21] Baimark Y., Niamsa Y. 2009. Study on Wood Vinegars for Use as Coagulating and Antifungal Agents on the Production of Natural Rubber Sheets, *Biomass and Bioenergy*, 33: 994-998.
- [22] Namlı A., Akça M.O., Turgay E.B., Soba M.R. 2014. Odun Sirkesinin Tarımsal Kullanım Potansiyelinin Araştırılması. *Toprak Su Dergisi*, 3 (1): 44-52.
- [23] Shi Z.Y. 2003. The Effects of Wood Vinegar on Soil Microorganisms and Growth of Vegetable Seedlings. China Agricultural University (People's Republic of China), Master thesis, China.
- [24] Balouiri M., Sadiki M., Ibsouda S.K. 2016. Methods for In Vitro Evaluating Antimicrobial Activity: A review. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 6 (2): 71-79.
- [25] Anonim, 2019. Mcfarland standard For *in vitro* use only Dalynn Biologicals. Catalogue No. TM50-TM60, http://www.dalynn.com/dyn/ck_assets/files/tech/TM53.pdf, (Erişim tarihi: 10.05.2019).
- [26] Reller L.B., Weinstein M., Jorgensen J.H., Ferraro M.J. 2009. Antimicrobial Susceptibility Testing: A Review of General Principles and Contemporary Practices. *Clinical Infectious Diseases*, 49 (11): 1749-1755.
- [27] Mendeş M. 2012. Uygulamalı Bilimler İçin İstatistik ve Araştırma Yöntemleri. Kriyer Yayınevi, Çanakkale, 664s.
- [28] Yiğit S., Mendeş M. 2018. Which Effect Size Measure is Appropriate for One-Way and Two-Way Anova Models? A Monte Carlo Simulation Study. *Revstat-Statistical Journal*, 295-313.
- [29] Koç İ., Yardım E.N., Yıldız Ş. 2017. İn Vitro Şartlarında Küf Etmenlerine Karşı Tavuk Gübresinden Elde Edilmiş Odun Sirkesinin Antifungal Etkisi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 27 (4): 516-520.
- [30] Koç İ., Yardım E.N., Çelik A., Mendeş M., Mirtağoğlu H., Namlı A. 2018. Fındık Kabuklarından Elde Edilmiş Odun Sirkesi'nin İn-Vitro Şartlarında Küf Etmenlerine Karşı Antifungal Etkisinin Belirlenmesi. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7 (2): 296-300.

Araştırma Makalesi / Research Article

Plücker Konoidi ile İlgili Bir Nevi Işın Kongrüanslarının Simetri Özellikleri

M. Zihni TEMEL*

*Dicle Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Diyarbakır
(ORCID: 0000-0002-5837-6882)*

Öz

O. Bottema ve V. Nice, literatürde belirtilen çalışmalarında, metrik haldeki Plücker Konoidinin eksenlerine dik düzlemler üzerindeki doğuranlarda geçen düzlem demetleri üzerindeki koniklerinin merkezlerine, bu düzlem demetlerinin normallerini bağlamak sureti ile tanımladıkları kongrüansın özelliklerini sentetik ve analitik olarak incelemiştir. Bu çalışmada, bu koniklerin merkezlerinin eksene dik ilgili düzlemler üzerindeki izdüşüm noktalarının, verilen konoidin koordinat eksenlerinin başlangıç noktasına göre simetriği olan ikinci bir plücker konoidi üzerinde olacağı gösterilerek konikleri ihtiva eden düzlem demetlerinin normallerinin bu konoidin karşılık gelen noktalarına bağlanması ile oluşturulan kongrüansın özellikleri incelenerek, bu özelliklerin ortaya konulan simetriden derhal elde edilebileceği gösterilmiştir. En önemlisi esas konoidin noktalarına, anılan düzlem demetlerinden karşılık gelenlerinin normallerinin bağlanması ile elde edilecek kongrüansa geometrik bir yorum getirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Plücker, Konoid, Kongrüans.

Symmetry Properties of Some Kind of Line Congruences Related to Plucker Conoid

Abstract

O. Bottema and V. Nice examined synthetic and analytical properties of the congruence that they defined by linking the normals of these plane bundles to the centers of their conics on the plane elements passing through the planes perpendicular to the axes of the plucker conoid in the metric state. In this study, it is shown that the projection points of the centers of these cones on the respective planes perpendicular to the axis will be on a second plucker conoid which is symmetrical with respect to the star-ting point of the given conoid coordinates, and the properties of the congruence formed by connecting the normals of the plane bundles containing the conics to the corresponding points of this conoid are examined it has been determined that these properties can be obtained immediately from the symmetry revealed in particular, it has been found that this symmetry feature provides convenience in finding singularities of congruence. Most importantly, a geometric interpretation can be brought to the congruence that will be obtained by connecting the normals of the corresponding bundles of planes to the points the main conoid.

Keywords: Plucker, Congruence, Conoid.

1. Giriş

[K] ile göstereceğimiz metrik haldeki plücker konoidi, uygun seçilmiş bir kartezyen koordinat sisteminde 2d konoidin yüksekliğini göstermek üzere Monge notasyonunda,

$$(x^2 + y^2)z = 2dxy \quad (1)$$

denklemleri ile verilebilir. Aynı sistemde konoidin Gauss notasyonunda vektörel denklemi,

*Sorumlu yazar: ztemelr@dicle.edu.tr

Geliş Tarihi: 19.09.2019, Kabul Tarihi: 04.10.2019

$$\vec{Y}(r, \theta) = (0,0,1)d \sin 2\theta + r(\cos \theta, \sin \theta, 0) \quad (2)$$

şeklinde yazılabilir. Bu vektörel denklemin bileşenleri 2π periyotlu fonksiyonlar olduklarından, konoidin kapalı bir regle yüzey olmasının yanısıra, yüzeyin bir doğrultman düzleminin varlığını gösterir. Ayrıca yüzeyin bütün doğrularının, aynı zamanda yüzeyinde eksenini olan Oz eksenini dik kestiği görülmekle birlikte, konoidin Oz eksenli rektikongrüansın bir regle yüzeyi olacağı sonucuna varılır.

2. Materyal ve Metot

Cebirsel işlemlerle konu araştırılıp, oluşturulan kongrüansa geometrik bir yorum getirilerek problemin çözümü için daha kısa bir yaklaşım metodu geliştirilmiştir.

3. Plücker Konoidi ile İlgili Bir Nevi Işın Kongrüanslarının Simetri Özellikleri

Genel olarak $z = c \in \mathbb{R}$ şeklinde konoidin eksenine dik düzlemlerle konoidin kesişmesi için (2)'den $c = d \sin 2\theta$ olması gerekir. Bu koşul altında arakesitler (1)'den,

$$\begin{aligned} L_1 : x \cos \theta - y \sin \theta = 0 ; z = d \sin 2\theta \\ L_2 : x \sin \theta - y \cos \theta = 0 ; z = d \sin 2\theta \end{aligned} \quad (3)$$

şeklinde Oz ekseninde kesişen yüzeye ait L_1 ve L_2 değerleri ile $z = c$ düzleminin sanal bir doğrusundan oluşur. Yüzeye ait bu reel doğrular,

$$\begin{aligned} \theta = \frac{\pi}{4} \text{ için } T_1 : x - y = 0 ; z = d \\ \theta = -\frac{\pi}{4} \text{ için } T_1 : x - y = 0 ; z = -d \end{aligned} \quad (4)$$

çakışık durumları gösterirler. Bu hal sınır halidir.(Bu çalışmada yalnızca reel arakesitler üzerinde durulduğunu, sanal kesitlerin incelenmesinin bir başka çalışmanın konusu olacaktır.) $[K]$ 'nin L_1 doğrusundan geçen bir düzlem demeti, $\mu \in \mathbb{R}$ bir parametre olmak üzere,

$$x \cos \theta - y \sin \theta + \mu(z - d \sin 2\theta) = 0 \quad (5)$$

şeklinde olup, bu demetle $[K]$ 'nin arakesitleri,

$$(x \cos \theta - y \sin \theta)(x^2 + y^2 - 2\mu d \sin 2\theta) = 0 \quad (6)$$

Denkleminin uygun olacak tarzda, L_1 ve $z = 0$ düzlemi üzerindeki izdüşümü koordinat eksenlerinin başlangıcından geçen dairelerden ibaret olan (k_1) elipslerinden oluşurlar. Aslında bu husus aşikârdır. Zira üçüncü dereceden bir regle yüzeyin bir doğrusundan geçen düzlem demetleri ile arakesitleri ∞^2 konik ihtiva eder. Eşitlik (6) ile belli olan koniklerin merkezleri,

$$\vec{Z}_1 = (\mu d \sin \theta, -\mu d \cos \theta, 0) \quad (7)$$

bulunur. Bu merkezlerin $z = c = d \sin 2\theta$ düzlemleri üzerindeki izdüşümleri,

$$\vec{M}_1 = (\mu d \sin \theta, -\mu d \cos \theta, d \sin 2\theta) \quad (8)$$

olup μ ve θ değiştiğine göre bu izdüşüm noktalarının geometrik yerinin $[K]$ konoidinin koordinat eksenlerinin başlangış noktasına göre simetriği olan ikinci bir $[K_1]$ plücker konoidi olacağı anlaşılır. Benzer tarzda L_2 'den geçen düzlem demeti ile $[K]$ 'nin arakesit koniklerinin $z = c = d \sin 2\theta$ düzlemleri izdüşüm noktaları, \vec{M}_1 'de θ yerine $\frac{\pi}{2} - \theta$ almakla görüleceği üzere, yine $[K_1]$ konoidine ait,

$$\vec{M}_2 = (\mu d \cos \theta, -\mu d \sin \theta, d \sin 2\theta) \quad (9)$$

şeklinde noktalar bulunur. Buradan aşağıdaki teorem elde edilir.

Teorem 1: Bir Plücker konoidinin eksenine dik bir E düzleminde kalan doğuranlarından geçen düzlem demetleri üzerindeki koniklerinin merkezlerinin E düzlemindeki izdüşümleri, bu konoidin koordinat eksenlerinin başlangıcına göre simetriği olan ikinci bir Plücker konoidi üzerindedir.

L_1 ve L_2 doğuranlarından geçen düzlem demetlerinin normal vektörleri sırası ile,

$$\begin{aligned}\vec{N}_1 &= (\cos \theta, -\sin \theta, \mu) \\ \vec{N}_2 &= (\sin \theta, -\cos \theta, \mu)\end{aligned}\quad (10)$$

olup, N_1 'in M_1 'e, N_2 'nin M_2 'ye bağlanması ile tanımlanacak kongrüansın parametrik denklemleri , $\mu_1, \mu_2 \in \mathbb{R}$ yeni parametreler olmak üzere,

$$\begin{aligned}x &= \mu d \sin \theta + \mu_1 \cos \theta \\ y &= -\mu d \cos \theta - \mu_1 \sin \theta \\ z &= d \sin 2\theta + \mu \mu_1\end{aligned}\quad (11)$$

$$\begin{aligned}x &= \mu d \cos \theta + \mu_2 \sin \theta \\ y &= -\mu d \sin \theta - \mu_2 \cos \theta \\ z &= d \sin 2\theta + \mu \mu_2\end{aligned}\quad (12)$$

yazılır. Eşitlik (11) ve (12)'den sırasıyla μ, μ_1 ve μ, μ_2 yok edilirse her ikisindedir aynı,

$$S_1 \dots (x^2 + y^2) \sin 2\theta + 2xy + 2dz(\cos 2\theta)^2 - 2d^2 \sin 2\theta (\cos 2\theta)^2 = 0 \quad (13)$$

θ ya bağlı paraboloid ailesi elde edilir. Buradan aşağıdaki sonuç elde edilir.

Sonuç 1: θ 'nın tesbit edilmiş bir değeri için kongrüansların doğuranları, sırası ile, aynı S_1 paraboloidinin her iki regle demetinin doğuranlarından oluşur.

Bu paraboloidin rank'ı $\theta = \pm \frac{\pi}{4}$ için daima dördtür. Ancak $\theta = \frac{\pi}{4}$ için S_1 paraboloidi $U_1 \equiv x + y = 0$, $\theta = -\frac{\pi}{4}$ için $U_2 \equiv x - y = 0$ düzlemlere dönüşür ki, bu durumda $[K]$ 'nin (4) ile belli çakışık doğuranlarından geçen düzlem demetlerinin normalleri söz konusudur.

i. $\theta = \frac{\pi}{4}$ için (13) denkleminin $U_1 \equiv 0$ koşulu altında,

$$\lim_{\theta \rightarrow \frac{\pi}{4}} 2d(z - d \sin 2\theta) = \lim_{\theta \rightarrow \frac{\pi}{4}} ((x^2 + y^2) \sin 2\theta + 2xy) / (\cos 2\theta)^2$$

$$x^2 + y^2 - 4d(z - d) \quad (14)$$

paraboloidi elde edilir. Bu takdirde söz konusu düzlem normalleri bu paraboloidle $U_1 \equiv 0$ düzleminin arakesiti olan ve

$$-x^2 + 2d(z - d) = 0 : U_1 \equiv x + y = 0 \dots (P_1)$$

ile belli (P_1) paraboloidinin teğetlerini oluşturur.

ii. $\theta = \frac{\pi}{4}$ için (14) paraboloidi, limit bu hal için alınacağından, $x^2 + y^2 + 4d(z - d) = 0$ şeklindeki bir başka paraboloid olarak elde edilecektir. Bu sınır hali için göz önüne alınan düzlem normalleri bu paraboloid ile $U_2 \equiv 0$ düzlemlerinin arakesiti olan ve

$$x^2 + 2d(z - d) : U_2 \equiv x - y = 0 \dots (P_2)$$

ile belli (P_2) paraboloidinin teğetlerini oluşturur.

Aranılan ışın kongrüanslarını S_1 paraboloid sisteminin bütün doğuranlarından meydana geldiğini bulduğumuza göre (13)'te $\sin 2\theta = k$ alarak bu sistemi,

$$S_1 \dots k(x^2 + y^2) + 2xy + 2dz(1 - k^2) - 2d^2k(1 - k^2) = 0 \quad (15)$$

şeklinde yazarak aşağıdaki sonucu elde ederiz.

Sonuç 2: Işın kongrüansı (15) ile verilen S_1 sisteminin kuadratik yüzeylerinin bütün doğuranlarından oluşur.

Burada S_1 paraboloidlerin kuadratik bir kümesi olarak görülmektedir. (15)'ten dolayı uzayın belli bir noktasından, S_1 'in en az birisi reel üç elemanının geçeceği ve dolayısı ile altı normalinin belli olacağından kongrüansların mertebesi altıdır sonucu elde edilir. u_1, u_2, u_3, u_4 dual homogen koordinatları, x, y, z kartezyen koordinatları göstermek üzere S_1 'in teğetsel denklemi,

$$\begin{vmatrix} k & 1 & 0 & 0 & u_1 \\ 1 & k & 0 & 0 & u_2 \\ 0 & 0 & 0 & d(1 - k^2) & u_3 \\ 0 & 0 & d(1 - k^2) & -2d^2k(1 - k^2) & u_4 \\ u_1 & u_2 & u_3 & u_4 & 0 \end{vmatrix} = 0$$

yazılır. Bu determinant $k^2 \neq 1$ koşulu ile açılırsa,

$$kd(u_1^2 + u_2^2 - 2u_3^2) - (du_1u_2 + u_3u_4) = 0 \quad (16)$$

denklemi elde edilir. k 'ya göre lineer olan bu ifade kuadriklerin bir demetini belirtir. Bu denklem nokta koordinatlarına göre yazılırsa dördüncü dereceden bir yüzey belirteceğinden kuadriklerin bütün demetlerini göstermez. $k = 1$ için U_1 düzleminde (P_1) parabolünü, $k = -1$ için ise U_2 düzleminde (P_2) parabolünü gösterir. U_1 ve U_2 düzlemlerinin, kongrüansa ait sonsuz doğrular içermeleri nedeniyle kongrüansın singüler düzlemleri olacağını, belli bir doğrunun S_1 'in bir elemanına genel olarak değmesinden, kongrüansın rank'ı üçtür. Uzayın her düzleminin S_1 'in bir elemanına genel anlamda değmesinden ve (16) denkleminin derecesinin iki olmasından da mertebesi iki dir. Son olarak, kongrüansın $k = \infty$ için singülaritesini inceliyelim. Eğer benzer tarzda $[K]$ 'nin noktalarına izafe edilecek kongrüansın yani $[K_1]$ 'in eksenine dik E düzleminin üzerindeki doğuranlardan geçen düzlem demetleri üzerindeki koniklerin merkezlerinin, bu eksene dik düzlemler üzerindeki izdüşüm noktalarına, bu noktalara karşılık gelen düzlemlerin normallerinin bağlanması ile elde edilecek kongrüansın denklemi (15) denkleminin koordinat başlangıcına göre simetriği alınmak üzere yani x yerine $-x$, y yerine $-y$, z yerine $-z$ yazılarak,

$$S \dots k(x^2 + y^2) + 2xy - 2dz(1 - k^2) - 2kd^2(1 - k^2) = 0 \quad (17)$$

şeklinde S_1 yüzeyinin simetriği elde edilir. Esasen oluşturmak istediğimiz kongrüans bu olacaktı. Ancak kongrüansın direkt tesisinde geometrik yorum yönünden kavram karışıklığına sebep olmamak ve geometrik yorumlamayı yapabilmek için, simetriğinin buraya kadar anlatıldığı şekliyle, oluşturulmasında zorunluluk oluşmuştur. (17) ile tanımlanan kongrüansın mertebesi ve rank'ı simetriğinin aynısıdır. Aynı U_1 ve U_2 singüler düzlemlerine sahiptir. (15) ve (17) yüzey aileleri $z = 0$ merkez düzleminde, $k(x^2 + y^2) + 2xy - 2kd^2(1 - k^2) = 0$ konikleri boyunca kesişirler. Bu konik ailesinin teğetleri her iki kongrüansın ortak doğruları olup, $k = \infty$ için adı geçen singülarite bundan ibarettir. $k = \pm 1$ için (17) denklemi U_1 ve U_2 'ye dönüşür ki; S 'nin bu durumda U_1 ve U_2 üzerindeki P_1 parabollerinin teğetlerinin, başlangıç noktasına göre simetriği olan doğrular olacaktır.

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada yalnızca reel arakesitler üzerinde durulmuştur. Sanal kesitlerin incelenmesi başka bir çalışmanın konusu olması sebebiyle konuyla ilgili araştırma yapmak isteyenler için iyi bir yöntem verildiği kanısındayım.

Kaynaklar

- [1] Bottema O. 1971. Eine Plücker Konoid Zugeordnete Strahlenkongruenz. Technische Hogeschool, Delft, Hollanda.
- [2] Nice V. 1969. Noch Einige Eigenshften des Plückersehen Konoids. Mathematisches Institut der Universität, Zagreb, Hırvatistan.
- [3] Nice V. 1971. Die Direktrixkongruenz der Kegelschnitte des Plückerschen Konoids. Mathematisches Institut der Universität, Zagreb, Hırvatistan.
- [4] Hacısalihoğlu H.H. 1983. Hareket Geometrisi ve Kuaterniyonlar Teorisi. Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, Math. No. 2.
- [5] Hacısalihoğlu H.H. 1998. İki ve Üç Boyutlu Uzaylarda Dönüşümler ve Geometriler, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Matematik Bölümü.
- [6] Izumiya S., Takeuchi N. 2001. Singularities of Ruled Surfaces in \mathbb{R}^3 , Math., Proceedings of Cambridge Philosophical Soc.
- [7] Izumiya S., Saji K., Takeuchi N. 2003. Singularities of Line Congruences. Procveeding of the Royal Society of Edinburgh.

Araştırma Makalesi / Research Article

NaBr-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O Su-Tuz Sistemindeki İletkenliğin 273,15 ve 298,15 K’de İncelenmesi

Hasan ERGE*

*Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, 65080, Van
(ORCID: 0000-0002-7696-3300)*

Öz

Bu çalışmada A⁺, B⁺⁺/(H₂PO₂)₂⁻, X⁻//H₂O [A⁺: K⁺, Na⁺ v.b, B⁺⁺: Ba⁺⁺, Mn⁺⁺ v.b, X⁻: Cl⁻, Br⁻ v.b] dördlü su- tuz sistemi bünyesinde yer içeren NaBr-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O üçlü su-tuz sisteminin; 273,15 ve 298,15 K’de; Ba(H₂PO₂)₂ ve NaBr tuzlarının sulu çözeltide iletkenliklerini nasıl etkiledikleri deneysel olarak incelendi. Ötonik noktada her iki tuzun iletkenliği 273,15 K’de 7440 ve 298,15 K’de 7540 mS/cm olarak bulundu.

Anahtar kelimeler: İletkenlik, su-tuz sistemi, ötonik nokta.

Investigation of the Conductivity in the NaBr-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O Ternary Water-Salt System at 273,15 and 298,15 K

Abstract

In this study, Na⁺, Ba⁺⁺/(H₂PO₂)₂⁻, Br⁻//H₂O [A⁺: K⁺, Na⁺ etc., B⁺⁺: Ba⁺⁺, Mn⁺⁺ etc., X⁻: Cl⁻, Br⁻ etc.] are included in the quaternary water-salt system field of NaBr-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O ternary water-salt system at 273,15 and 298,15 K; Ba (H₂PO₂)₂ and NaBr salts in aqueous solution how they effect their conductivity were investigated experimentally. At the eutonic point, the conductivity of both salts were found to be at 273,13 K 7440 mS/cm and 298,15 K 7540 mS/cm.

Keywords: Conductivity, water-salt system, eutonic point

1. Giriş

Elektriksel iletkenlik; çözelti içindeki tuzların elektrik yüklerinin bir yerden bir başka noktaya taşınması olarak tarif edilebilir. Elektrığın taşınmasını serbest elektronlar veya çözelti içerisindeki yüklü tanecikler yani iyonlar sağlar.

İyonlar tarafından taşınan elektrik akımına elektrolit iletkenlik denir. Elektrolit iletkenlik sulu tuz çözeltisinin iyonlarına ayrılarak maddenin elektrik iletmesini gerçekleştirir. Çözeltilerde elektriksel iletkenlik, çözelti içerisinde bulunan iyon sayısı ile doğru orantılı olarak değişir. Çözeltide iyonlaşma ne kadar fazla olursa iletkenlikte o oranda artmış olur.

Hipofosforöz asitin tuzları olarak bilinen hipofosfitler; sıcak kuvvetli baz çözeltilerinin fosfor ile karıştırılması sonucu elde edilebilmektedir. Bu tuzlar sayesinde kurulan ve çizilen “Bileşim-Özellik” grafikleriyle değerli kimyasal tuzların geri kazanımı, elde edilmesi ve karışımlarının analizi ve de birbirlerinden ayrılma parametreleri gösterilebilmektedir [1-3].

Erge ve ark. [4] yaptıkları deneysel araştırmada; Na⁺, Ba⁺⁺/Cl⁻, (H₂PO₂)₂⁻//H₂O karşılıklı dördlü su-tuz sistemi nin içerisinde barınan BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O sisteminin +50 °C sıcaklıkta yoğunluğunu, çözünürlüğünü, faz dengelerini ve iletkenliklerini araştırmışlardır. Sistemin bileşiminde bir ötonik nokta tespit etmişlerdir. Bu ötonik noktadaki bileşimler (yüzde kütle cinsinden): Ba(H₂PO₂)₂-8.79, BaCl₂-

*Sorumlu yazar: ergehasan@hotmail.com

Geliş Tarihi: 05.11.2019, Kabul Tarihi: 27.11.2019

28.91 ve H₂O– 62.30'dur. Analiz edilen bu ötoktik noktada sıvı faz ile aynı anda bulunan katı fazın bileşimi ise Ba(H₂PO₂)₂.H₂O ve BaCl₂.2H₂O 'dur.

Erge ve ark. [5] Na⁺,Ba²⁺/Cl⁻,(H₂PO₂)⁻//H₂O dörtlü karşılıklı su-tuz sisteminin yapısında bulunan BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O üçlü sistem için 0 °C ve 25 °C'de çözünürlüğü ve faz dengelerini araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmalar sonucu BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O üçlü sisteminin 0 °C'deki bileşimi (yüzde kütle olarak); BaCl₂-%22.53, Ba(H₂PO₂)₂-%7.85 ve H₂O-%69.62 olan ötonik (invariant) nokta saptamışlardır. Yine aynı sistem için 25 °C'deki bileşimi ise (yüzde kütle olarak); BaCl₂-%21.81, Ba(H₂PO₂)₂-%11.55 ve H₂O-%66.44 olarak saptamışlardır. Her iki ötonik noktada sıvı faz ile Ba(H₂PO₂)₂.H₂O ve BaCl₂.H₂O katı fazlarının dengede bulduklarını tespit etmişlerdir.

Demirci ve ark. [6] katı-sıvı faz dengeleri yardımıyla ayrılmak istenilen kimyasal, hiçbir reaksiyon ve katkı olmadan sadece çözünürlüğün bileşimle değişimiyle kolayca elde edilebileceğini belirtmişlerdir. NaCl-NaH₂PO₂-Zn(H₂PO₂)₂-H₂O dörtlü su-tuz sisteminin katı-sıvı faz dengelerini 333.15K'de izotermal çözünürlük metoduna göre yapmışlardır. Bu tuzların doymuş çözeltideki çözünürlük verilerini tespit etmişlerdir. Bu dörtlü sistemin NaCl, NaH₂PO₂.H₂O ve Zn(H₂PO₂)₂.H₂O'den oluşan üç kristallenme alanlı, tek ötonik noktalı basit ötonik tipli olarak tespit etmişlerdir. Çalışılan bu dörtlü sistemin ötonik noktasının bileşimi ise %6.79 Zn(H₂PO₂)₂, % 43.13 NaH₂PO₂,%6.71 NaCl ve %43.37 H₂O olarak belirtmişlerdir. Ayrıca ötonik noktanın 100 mol tuz bileşimi 5.44 mol Zn(H₂PO₂)₂, 76.62 mol NaH₂PO₂ ve 17.94 mol NaCl olarak hesaplanmışlardır. Zn(H₂PO₂)₂'in kristallenme alanının en geniş olduğunu, aynı zamanda çözünürlüğü en düşük olan tuz olduğunu ve kristalizasyonla kolayca ayrılabilirliğini göstermişlerdir.

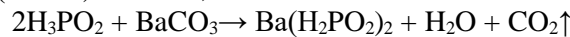
Adıgüzel ve ark. [7] geri dönüşüm ve sanayide en önemli konunun ürün elde edilirken; pratik yolla, uygun ve ekonomik olması gerektiğini belirtmişlerdir. Fizikokimyasal analiz yöntemiyle sıvı-katı faz dengelerinin araştırılması sayesinde hiçbir kimyasal katkı maddesi ilave edilmeden istenilen kimyasalın salt çözünürlük farkından yararlanmak suretiyle çözümlenenden ayrılması konusunda yöntem geliştirebileceklerini söylemişlerdir. Yaptıkları deneysel çalışmada; NaCl ve NaH₂PO₂ tuzlarını ihtiva eden sulu çözeltinin 298,15 K'deki çeşitli fizikokimyasal özelliklerinin (iletkenlik, vizkozite, tuzluluk ve faz dengeleri gibi) nasıl değiştiğini incelemişlerdir. Denge halinde ötoktik nokta bileşenlerini üçlü su- tuz sisteminde (yüzde kütle olarak) %46.43 NaH₂PO₂, %1.83 NaCl ve %51.74 H₂O olarak bulmuşlardır. Ayrıca ötoktik noktadaki vizkoziteyi 14,12 cP, yoğunluğu 1373 kg m⁻³, tuzluluğu 360 g kg⁻¹ ve 664 µS cm⁻¹ olarak ölçmüşlerdir. Aynı sistemde katı fazın bileşimini ise NaH₂PO₂.H₂O ve NaCl tuzları olarak tespit etmişlerdir.

Demirci ve ark. [8] NaCl+NaH₂PO₂+H₂O üçlü sisteminin 333,15 K'de katı-sıvı denge verilerini ve fizikokimyasal özelliklerini izotermal yöntem kullanılarak araştırmışlardır. Katı faz bileşimlerini ise Schreinemaker yöntemi ile tayin etmişlerdir. NaCl+NaH₂PO₂+H₂O üçlü sisteminin basit ötonik yapıya sahip olduğunu belirtmişlerdir. Faz eğrisinde, bir ötonik nokta, iki invariant eğrisi ve iki kristallenme bölgesi görmüşlerdir. Kristallenme bölgelerinde NaCl ve NaH₂PO₂.H₂O yapılarını tespit etmişlerdir. NaCl+NaH₂PO₂+H₂O üçlü sisteminde NaH₂PO₂'in NaCl üzerine salting-out (çözeltiden tuz uzaklaştırma) etkisini gözlemlemişlerdir.

Bu çalışmada; Na⁺,Ba²⁺/Cl⁻,(H₂PO₂)⁻//H₂O karşılıklı dörtlü su-tuz sistemi yapısında var olan BaCl₂-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O su-tuz üçlü deneysel sistemin 273,15 K ve 298,15 K gibi iki farklı sıcaklıkta Ba(H₂PO₂)₂ ve NaBr tuzlarının iletkenlik açısından birbirlerini nasıl etkiledikleri araştırılmıştır.

2. Materyal and Method

NaBr-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O sisteminin 273,15 ve 298,15 K'de oluşturulması için Merck'in NaBr tuzu (%99 saflıkta) kullanılmıştır. Ba(H₂PO₂)₂ tuzu ise;



reaksiyonu ile laboratuarda saf olarak elde edilmiştir. Elde edilen tuz iki kez kristallendirme işlemine tabi tutulduktan sonra deneysel kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Sistemdeki iletkenlikleri ölçebilmek için elektro termostata yerleştirilmiş özel bir cam kap kullanılarak aynı sıcaklıktaki veriler elde edilmiştir. "Cond 3151/SET" kondüktometre aleti kullanılarak iletkenlik tayinleri tespit edildi. İletkenlik ölçen cihazlar başlıca üç kısımdan oluşurlar; direnç, elektrik kaynağı ve analiz edilecek çözeltinin konulduğu iletkenlik hücresi. Analizi yapılacak çözeltiden 1 mililitre alındı ve saf su ile 100 mililitreye seyreltildi. İçerisine iletkenlik ölçen alet yerleştirilerek

ölçümler yapıldı. İletkenlik birimi mS/cm olarak belirtildi ve çözelti 100 mililitreye seyreltildiğinden dolayı bulunan değerler 100 ile çarpılarak sonuçlar verildi [9,10].

3. Bulgular ve Tartışma

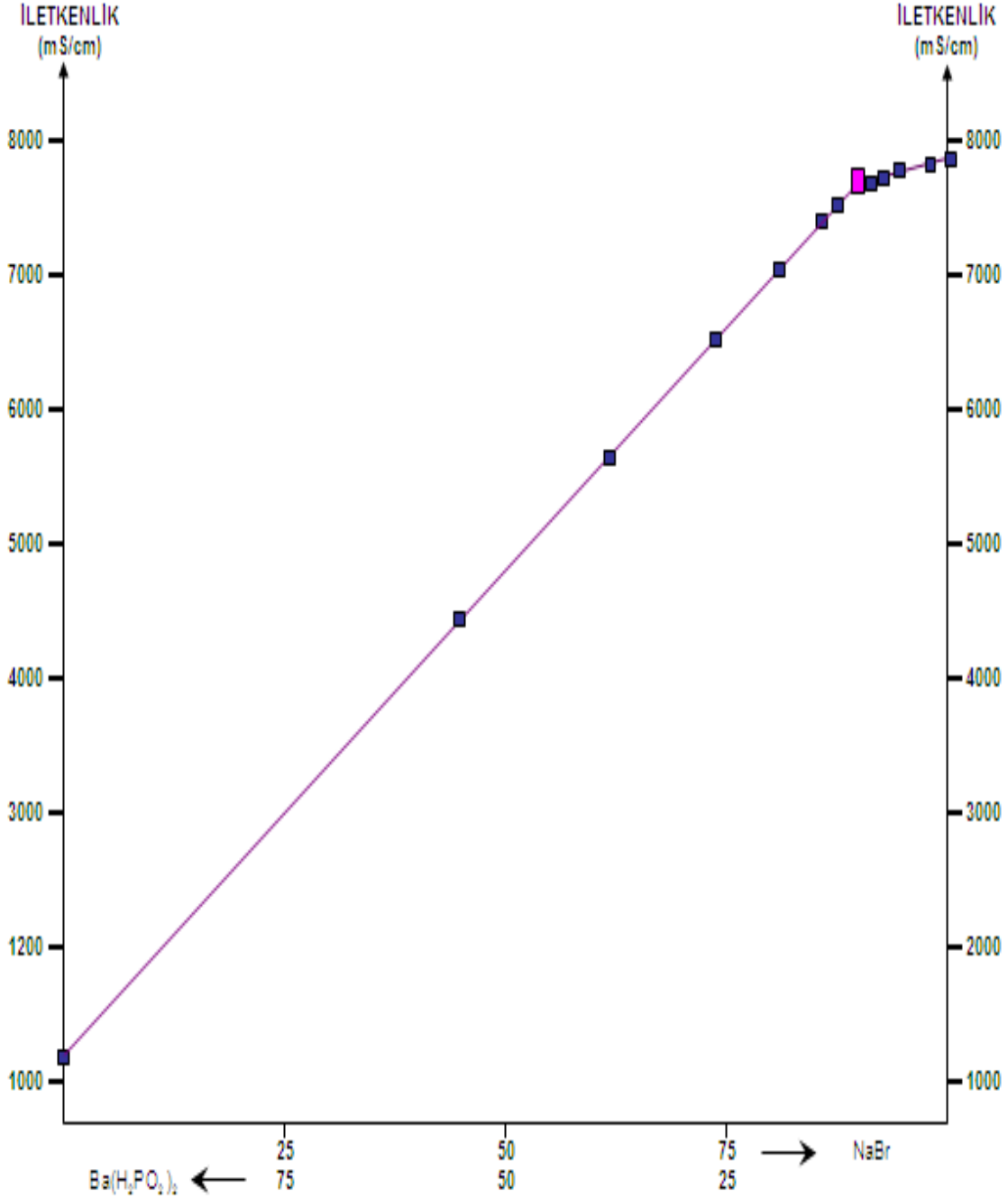
Her iki sıcaklık için; ilk olarak saf suda NaBr tuzunun iletkenliği ölçüldü. Daha sonra aynı tuzlu su çözeltisi üzerine ikişer gram halinde $Ba(H_2PO_2)_2$ tuzu ilave edilmeye başlandı. Devam eden ölçümler sonucunda tuz ilave edilse bile iletkenliğin hiç değişmediği noktaya ulaşıldı. Bu nokta her iki tuzunda doygun olduğu ötonik noktayı göstermektedir. Tersinde ise bu kez $Ba(H_2PO_2)_2$ tuzunun saf sudaki iletkenliği ölçüldü ve üzerine dörder gram NaBr tuzu eklendi. İletkenliğin her ne kadar tuz eklensin değişmediği noktaya gelindi ve ötonik noktaya gelindiği deneysel olarak ölçülmüş oldu. 273,15 K’de ve 298,15 K’de ayrı ayrı 14 (toplam 28) deneysel nota tespit edildi. Her iki tuzunda ötonik nokta değerleri koyu renklerle gösterilmiştir (Tablo1,Tablo 2, Şekil 1, Şekil 2).

Tablo 1. NaBr- $Ba(H_2PO_2)_2$ -H₂O sisteminin 273,15 K’de iletkenliğinin sistemin bileşimi ile değişimi

No	Sıvı Faz (% Kütle)			100 Mol Tuz Karışımında		100 Mol Tuza Karşı H ₂ O Mol Sayısı	İletkenlik (mS.cm ⁻¹)
	NaBr	Ba(H ₂ PO ₂) ₂	H ₂ O	NaBr	Ba(H ₂ PO ₂) ₂		
1	43.39	0.00	56.61	100.00	0.00	1493	7860
2	42.15	2.15	55.70	96.21	3.79	1455	7705
3	41.80	4.25	53.95	92.72	7.28	1325	7612
4	41.50	5.85	52.65	90.19	9.81	1306	7536
5	41.18	6.50	52.32	89.14	10.86	1302	7483
6	40.95	6.70	52.35	88.79	11.21	1299	7440
7	40.95	6.70	52.35	88.79	11.21	1299	7440
8	40.25	7.25	52.50	87.79	12.21	1311	7350
9	36.12	8.18	55.70	85.12	14.88	1602	7200
10	28.66	8.96	62.38	80.56	19.44	2007	7050
11	22.52	10.48	67.00	73.58	26.42	2352	6450
12	15.51	12.38	72.11	61.88	38.12	3400	5850
13	8.63	13.99	77.38	44.43	55.57	4825	4430
14	0.00	15.03	84.97	0.00	100.00	8386	1110

Tablo 2. NaBr- $Ba(H_2PO_2)_2$ -H₂O sisteminin 298,15 K’de iletkenliğinin sistemin bileşimi ile değişimi

No	Sıvı Faz(% Kütle)			100 Mol Tuz Karışımında		100 Mol Tuza Karşı H ₂ O Mol Sayısı	İletkenlik (mS.cm ⁻¹)
	NaBr	Ba(H ₂ PO ₂) ₂	H ₂ O	NaBr	Ba(H ₂ PO ₂) ₂		
1	49,67	0,00	50,33	100,00	0,00	1160	7980
2	48,74	1,32	49,94	97,95	2,05	1149	7860
3	47,8	2,58	49,62	96,00	3,99	1141	7774
4	47,32	3,54	49,14	94,54	5,46	1124	7700
5	46,27	5,75	47,98	91,25	8,75	1083	7540
6	46,27	5,75	47,98	91,25	8,75	1083	7540
7	44,56	6,37	49,07	90,06	9,93	1135	7425
8	38,44	7,15	54,41	87,45	12,55	1417	7242
9	32,05	8,84	59,11	82,45	17,55	1740	6870
10	23,92	10,74	65,34	74,27	25,73	2322	6285
11	18,58	11,89	69,53	66,94	33,05	2867	5770
12	13,37	12,95	73,68	57,23	42,77	3609	5065
13	7,51	14,28	78,21	40,53	59,46	4831	3840
14	0,00	16,05	83,95	0,00	100,00	7759	1020



Şekil 1. NaBr-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O sisteminin 273,15 K'de iletkenliğinin Yeneke-Le Chatelier diyagramı.

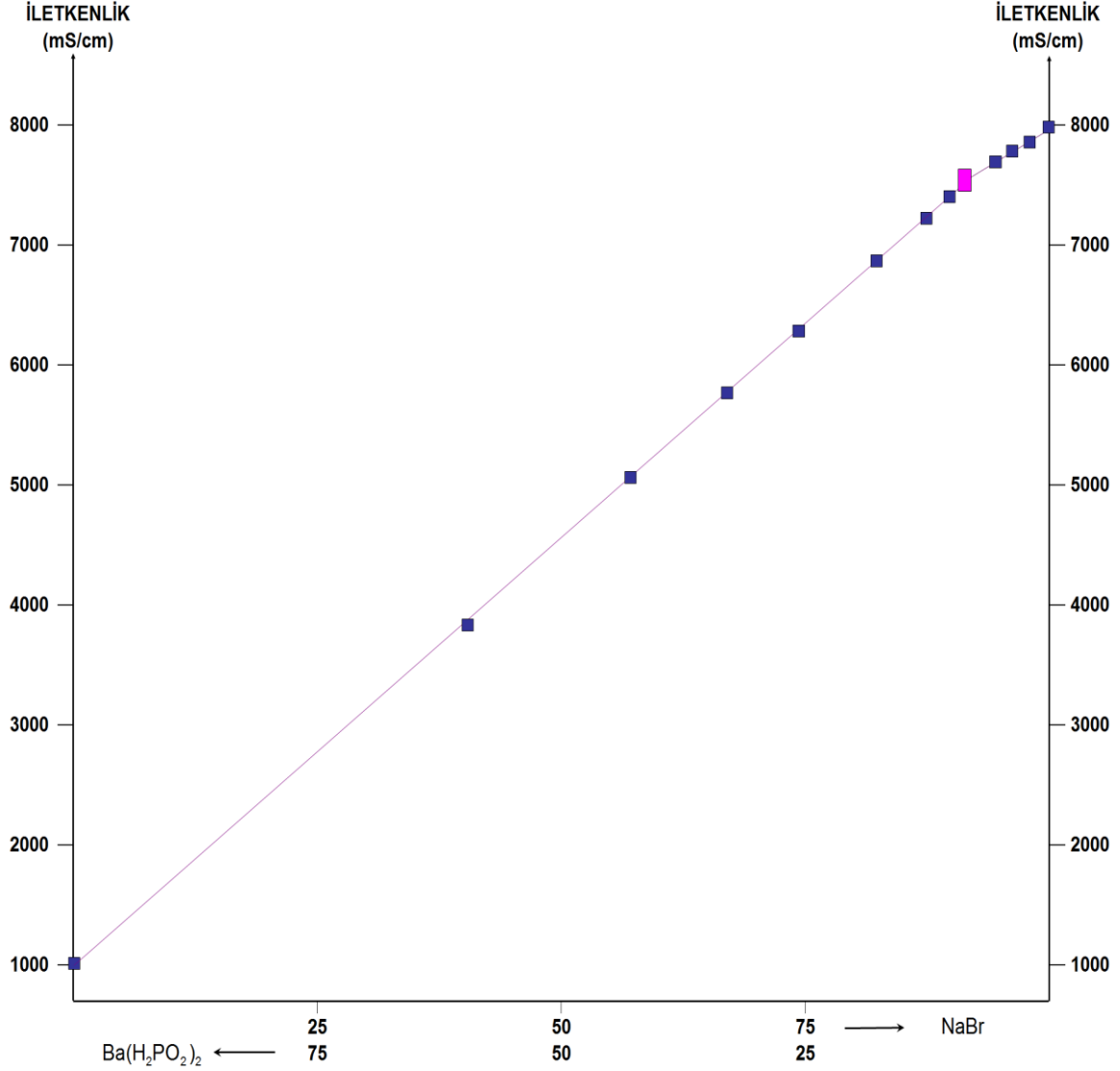
273,15 K'de NaBr-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O sisteminin araştırılması esnasında, NaBr-H₂O tarafından Ba(H₂PO₂)₂ yönüne doğru yapıldığı sırada, sisteme Ba(H₂PO₂)₂ tuzunun ilave edilmesi sonucu 6 deneysel nokta tespit edildi ve sıvı fazın iletkenliğinin 7860 mS/cm değerinden (NaBr tuzunun doymuş çözeltisinin iletkenliği), 7440 mS/cm değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki iletkenliği) düştüğü tespit edilmiştir (Tablo 1).

Aynı sistem için Ba(H₂PO₂)₂-H₂O tarafından NaBr köşesi yönüne doğru ilerlendiği sırada, sisteme NaBr tuzunun ilave edilmesi sonucu 8 deneysel nokta tespit edildi ve sıvı fazın iletkenliğinin 1110 mS/cm değerinden [Ba(H₂PO₂)₂ tuzun doymuş çözeltisinin iletkenliği] 7440 mS/cm değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki iletkenliği) yükseldiği saptanmıştır (Tablo 1).

298,15 K'de NaBr-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O sisteminin araştırılması esnasında ise; NaBr-H₂O tarafından Ba(H₂PO₂)₂ yönüne doğru yapıldığı sırada, sisteme Ba(H₂PO₂)₂ tuzunun ilave edilmesi sonucu 5 deneysel nokta tespit edildi ve sıvı fazın iletkenliğinin 7980 mS/cm değerinden (NaBr tuzunun doymuş çözeltisinin iletkenliği), 7540 mS/cm değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki

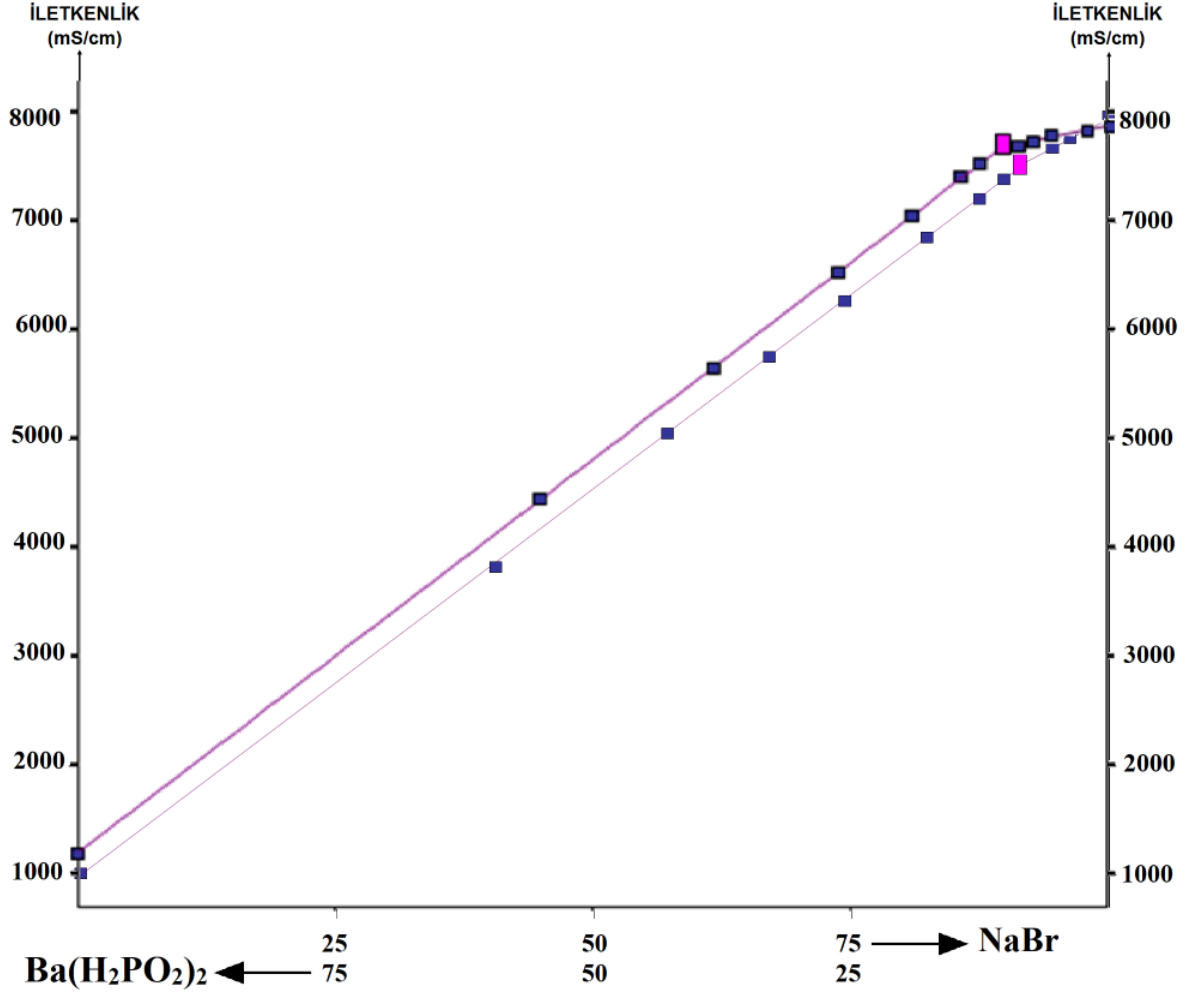
iletkenliği) düştüğü tespit edilmiştir (Tablo 2).

Aynı sistem için $Ba(H_2PO_2)_2-H_2O$ tarafından NaBr köşesi yönüne doğru ilerlendiği sırada, sisteme NaBr tuzunun ilave edilmesi sonucu 9 deneysel nokta tespit edildi ve sıvı fazın iletkenliğinin 1020 mS/cm değerinden $[Ba(H_2PO_2)_2$ tuzun doymun çözeltisinin iletkenliği] 7540 mS/cm değerine kadar (sistemin sıvı fazın ötonik noktadaki iletkenliği) yükseldiği saptanmıştır (Tablo 2).



Şekil 2. NaBr-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O sisteminin 298,15 K'de iletkenliğinin Yeneke-Le Chatelier diyagramı.

Şekil 3'te görüldüğü üzere her iki sıcaklıktada; Ba(H₂PO₂)₂ tuzunun ilavesi ile serbest iyon derişiminin engellendiği ve bundan dolayı iletkenliği düşürdüğü, NaBr tuzunun ilavesi ile ise ortamda bulunan serbest iyon miktarının arttığı ve böylece iletkenliğide arttırdığını ortaya çıkardığı düşünülebilir. Ayrıca her iki sıcaklık için ötektik noktaların aynı hat üzerinde bulunması deneyin hatasız ve güvenilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 3. NaBr-Ba(H₂PO₂)₂-H₂O sisteminin 273,15 ve 298,15 K'de iletkenliğinin ikisi bir arada diyagramı.

4. Sonuç ve Öneriler

Sonuç olarak; 273,15 ve 298,15 K gibi farklı iki sıcaklıkta yapılan deneyler ve onların sonuçlarından elde edilen verilerden oluşturulan tablo ve diyagramdan her iki tuzun iletkenlik açısından birbirlerini etkiledikleri görüldü. NaBr ve Ba(H₂PO₂)₂ tuzlarının birbirlerinin iletkenliklerini değiştirdikleri tespit edildi. Sıcaklık arttıkça çözeltide bulunan iyon hareketliliği artmış ve sıcaklık ile iletkenliğin doğru orantılı olarak arttığı deneysel olarak gösterilmiştir. Öyleyse çözeltilerdeki iletkenliğin değişme nedeni olarak; sıcaklığın, çözücünün cinsinin ve çözeltideki iyon konsantrasyonlarının etkili olduğu belirtilebilir. Bu üçlü su-tuz sistemi için çözünürlük, yoğunluk, vizkozite gibi diğer parametrelerin ölçülmesiyle de her iki tuzun birbirinden fizikokimyasal olarak kolayca ayırma yöntemleri tavsiye edilebilir.

Teşekkür

Bu çalışma Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2013-FEN-B070 proje numarası ile desteklenmiştir. Yardım ve desteklerinden dolayı kurumuma teşekkür ederim.

Kaynaklar

- [1] Adıgüzel V., Erge H., Alişoğlu V., Necefoğlu H. 2014. Study of the Solubility, Viscosity and Density in Na⁺,Zn²⁺/Cl⁻ H₂O, Na⁺-Zn²⁺-(H₂PO₂)⁻-H₂O, Na⁺,Cl⁻/(H₂PO₂)⁻-H₂O, and

- $Zn^{2+}, Cl^{-}/(H_2PO_2)^{-}-H_2O$ Ternary Systems, and in $Na^{+}, Zn^{2+}/Cl^{-}, (H_2PO_2)^{-}/H_2O$ Reciprocal Quaternary System at 273.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 75: 35-44.
- [2] Alişoğlu V. 2004. Etude de la solubilité des phases en équilibre dans le système $Na^{+}, Mn^{2+}/Cl^{-}, (H_2PO_2)^{-}/H_2O$. *C.R.y. Soc. Alger, Chim. T. 14, N: 1167-170*.
- [3] Erge H., Adıgüzel V., Alişoğlu V. 2013. Study of the Solubility in $Na-Ba-Cl-H_2O$, $Na-Ba-H_2PO_2-H_2O$, $Na-Cl-H_2PO_2-H_2O$, and $Ba-Cl-H_2PO_2-H_2O$ Ternaries, and in $Na^{+}, Ba^{2+}/Cl^{-}, (H_2PO_2)^{-}/H_2O$ Reciprocal Quaternary System at 0 °C. *Fluid Phase Equilibria*, 344: 13-18.
- [4] Erge H., Adıgüzel V., Karatay O., Kul A.R. 2012. $BaCl_2-Ba(H_2PO_2)_2-H_2O$ Üçlü Su-Tuz Sisteminin +50 °C Sıcaklıkta İncelenmesi. *Van Yüzüncü Yıl Üniv. Fen Bil. Dergisi*, 1 (17).
- [5] Erge H., Adıgüzel V., Kul A.R., Karatay O., Yenigün A. 2011. $BaCl_2-Ba(H_2PO_2)_2-H_2O$ üçlü sisteminin 0°C ve +25°C'de Çözünürlüğünün ve Faz Dengelerinin Araştırılması. 25. Ulusal Kimya Kongresi. 27 Haziran- 2 Temmuz, Erzurum.
- [6] Demirci S., Adıgüzel V., Şahin Ö. 2018. $NaCl-NaH_2PO_2-Zn(H_2PO_2)_2-H_2O$ Dörtlü Sisteminin 333.15K'de Katı-Sıvı Faz Dengelerinin İncelenmesi. *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 7 (1): 57-62.
- [7] Adıgüzel V., Demirci S., Şahin Ö. 2017. Çözelti Ortamından Katı-Sıvı Faz Dengeleri Yardımıyla NaH_2PO_2 ve $NaCl$ Tuzlarının Ayrılması. *Iğdır Üni. Fen Bilimleri Enst. Dergisi*, 7 (3): 137-142.
- [8] Demirci S., Adıgüzel V., Şahin Ö. 2018. $NaCl+NaH_2PO_2+H_2O$ Üçlü Sisteminin 333 K'de Çözünürlük ve Fizikokimyasal Özellik Değişimlerinin İncelenmesi. *Erzincan Üniv. Fen Bilimleri Ens. Dergisi*, 11 (2): 132-137.
- [9] Gülensoy H. 2003. *Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar Kitabı*. Çantay Kitapevi, İstanbul, s: 126-131.
- [10] Gündüz T. 1993. *Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı*. Bilge Yayıncılık, Ankara, s:173-174.

Araştırma Makalesi / Research Article

Approximation of Conformal Mappings via Bieberbach Polynomials inside Regions with Cusps

Cem KOŞAR*

*Gaziantep University, Nizip Education Faculty, Mathematics and Science Education Department, Gaziantep
(ORCID: 0000-0003-4949-4956)*

Abstract

In this work, some estimates for the Bieberbach polynomial approximation of the conformal mapping of inside the finite simple connected region with simultaneously cusps onto the disc in the complex plane are obtained. Moreover, the speed of the approximation depends on the boundary property of the region.

Keywords: Conformal mappings, quasiconformal curve, Bieberbach polynomials

Sıfır Açılı Bölgelerin içinde Bieberbach Polinomları ile Konform Dönüşümlerin Yaklaşımı

Öz

Bu çalışmada, kompleks düzlemin; sonlu, basit bağlantılı ve aynı zamanda hem iç sıfır açılı hem de dış sıfır açılıya sahip bölgelerin içerisinde konform dönüşümlere Bieberbach polinomlarıyla yaklaşımı için bazı hesaplamalar elde edilmiştir. Ayrıca yaklaşımın hızı bölgenin sınır özelliğine bağlıdır.

Anahtar kelimeler: Konform dönüşümler, yarıkonform eğri, Bieberbach Polinomları.

1. Introduction

1.1. Statement of the Problem

For convenience, let us denote by G that is a Jordan region in the z -plane, which is bounded by rectifiable Jordan curve $\Gamma := \partial G$ and let z_0 belongs to G . We know that there is a unique conformal function $w = \varphi(z; z_0)$ acting from G to the disk $D(0; r_0)$ normalized by $\varphi(z_0; z_0) = 0$, $\varphi'(z_0; z_0) = 1$. Let us also represent by \wp_n the class of all polynomials p_n with degree not exceeding n and satisfies the conditions $p_n(z_0; z_0) = 0$, $p'_n(z_0; z_0) = 1$. The Bieberbach polynomials $\pi_n(z; z_0)$ are solution of the extremal problem in the Bergman space. Furthermore, it is clear that Bieberbach polynomial has also a property for the minimization of the norm $\|\varphi' - p'_n\|_{L_2(G)}$ in the class \wp_n .

Let $z_0 \in B$ an arbitrary closed disk subset of G . It is obvious that if G is a Caratheodory region, then $\|\varphi' - p'_n\|_{L_2(G)}$ tends to zero as $n \rightarrow \infty$, and so the Bieberbach sequence $\{\pi_n(z; z_0)\}_{n=1}^{\infty}$ goes uniformly convergence to $\varphi(z; z_0)$ on compact subset of G . Therefore, all $z, z_0 \in B$

$$\omega_n(B) := \sup_{z, z_0 \in B} |\varphi(z; z_0) - \pi_n(z; z_0)| \rightarrow 0. \quad (1.1)$$

*Sorumlu yazar: ckosar77@gmail.com

Geliş Tarihi: 01.11.2019, Kabul Tarihi: 25.11.2019

Keldych [15] was the first to investigate the uniform convergence of the Bieberbach polynomials in the region \bar{G} . Furthermore, the improvements in such the extremal problem has been studied in [2,4,5,9-14,18,20-22] and the others. In the approximation theory, the rate of approximation of a given function in the region G is better than the rate of the approximation in \bar{G} . For which regions are this property valid with respect to the approximations by Bieberbach polynomials. Firstly, Suetin [21] studied this problem for regions G with $\Gamma \in C(p+1, \alpha)$, $p \geq 0$, $0 < \alpha < 1$ and obtained the following estimation for (1.1):

$$\omega_n(B) \leq c [\text{dist}(B, \Gamma)]^{-2(p+3)} n^{-2(p+\alpha)}. \tag{1.2}$$

Then, this research was investigated by [6,16] in various regions of the complex plane. In this work, we propose to study the assessment

$$\omega_n(B) \leq c \delta^{-q}(B) \eta_n, \quad \delta(B) = \text{dist}(B, \Gamma), \tag{1.3}$$

where c is a constant, $q > 0$ and $\eta_n \rightarrow 0$, as $n \rightarrow \infty$ in a different region.

The purpose of this study is to apply the problem (1.3) to the class of $\widetilde{PQ}(K, \alpha, \beta)$ defined in [3,7].

2. Main Theorems

The next theorems are our main outcomes of this study:

Theorem 2.1. *Let $G \in \widetilde{PQ}(K, \alpha, \beta)$ for some $K > 1$, $0 < \alpha < 1/3$ and $0 < \beta < (1-3\alpha)/2\alpha$. Then there exists constant $c = c(\Gamma)$ for any $n \geq 2$*

$$\omega_n(B) \leq c \delta^{-3}(B) \left(\frac{1}{\ln n} \right)^{\frac{1-3\alpha-\beta}{2\alpha}}.$$

Theorem 2.2. *Let $G \in \widetilde{PQ}(K, \alpha, 0)$ for some $K > 1$ and $0 < \alpha < 1/2$. Then there exists constant $c = c(\Gamma)$ for any $n \geq 2$*

$$\omega_n(B) \leq c \delta^{-3}(B) \left(\frac{1}{\ln n} \right)^{\frac{1-2\alpha}{2\alpha}}.$$

Theorem 2.3. *Let $G \in \widetilde{PQ}(K, 0, \beta)$ for some $K > 1$. Then there exists constant $c = c(\Gamma)$ for any $n \geq 2$*

$$\omega_n(B) \leq c \delta^{-3}(B) (\ln n)^{\frac{5\beta}{2}+1} \left(\frac{1}{n} \right)^{\frac{1}{2K^2}}.$$

3. Some Auxiliary Facts

In this section, we need some auxiliary facts to obtain the main results. Throughout this study c, c_1, c_2, c_3, \dots denote positively fixed numbers and $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$ are small enough positively fixed. Moreover, positive constants are not necessarily the same at different places. The notation $a \leqslant b$ means that $a \leq c_1 b$ for c_1 , which is independent of a and b . The symbol $a \approx b$ indicates that $c_3 b \leq a \leq c_4 b$, where c_3, c_4 does not depend on a and b .

For an arbitrary $z_0 \in B$, let $w = \varphi_0(z; z_0)$ be conformal mapping acting from G to the unit disc with the conditions $\varphi_0(z_0; z_0) = 0, \varphi_0'(z_0; z_0) > 0$. Whenever we write $w = \varphi_0(z)$, it will be understood that $w = \varphi_0(z; z_0)$ for a constant point z_0 .

Let $w = \Phi(z)$ be a conformal function acting from $\Omega := ext\bar{G}$ to $\Delta := \{w : |w| > 1\}$, with the conditions $\Phi(\infty) = \infty, \lim_{z \rightarrow \infty} \Phi(z)/z > 0$. We first need to convene on some notations for $\delta > 0$,

$$\Gamma_\delta := \{z : |\varphi_0(z; z_0)| = \delta, \delta < 1\}, \Gamma_\delta := \{z : |\Phi(z)| = \delta, \delta > 1\}$$

$$\Gamma_1 = \Gamma, G_\delta := int(\Gamma_\delta), \Omega_\delta := ext(\Gamma_\delta)$$

We know that if Γ be a K -quasiconformal curve, then there is a $\alpha^*(.)$ quasiconformal reflection. By using the events in [8, p.76], it could be found a $C(K)$ -quasiconformal reflection $\alpha^*(.)$ such that the next conditions

$$|\xi - \alpha^*(z)| \approx |\xi - z|, \xi \in \Gamma; |\alpha_z^*| \approx |\alpha_z^*| \approx 1, \varepsilon < |z| < \varepsilon^{-1},$$

$$|\alpha_z^*| \approx |\alpha_z^*|^2, |z| < \varepsilon; |\alpha_z^*| \approx z^{-2}, |z| > \varepsilon^{-1}, \tag{3.1}$$

$$|\alpha^*(z) - \xi| \approx |z - \xi|, \xi \in \Gamma; J_{\alpha^*} := |\alpha_z^*|^2 - |\alpha_z^*|^2 \approx 1.$$

are held in some neighborhood of Γ [1].

From now on, we will choose for simplicity the cusps of the class $\widetilde{PQ}(K, \alpha, \beta)$ as in [7]. Thus, it could be obtained from [7, Lemma 2.1]

$$d(z, \Gamma) \leq (|\varphi_0(z; z_0)| - 1)^{K-2};$$

$$|z - 1| \leq |\varphi_0(z; z_0) - \varphi_0(1; z_0)|^{K-2}, |z + 1| > \varepsilon_1 \tag{3.2}$$

$$d(z, \Gamma) \leq (|\Phi(z)| - 1)^{K-2};$$

$$|z + 1| \leq |\Phi(z) - \Phi(-1)|^{K-2}, |z - 1| > \varepsilon_2.$$

Lemma 3.1. [7] Let $G \in \widetilde{PQ}(K, \alpha, \beta)$ for some $K > 1, 0 < \alpha < 1, \beta \geq 0$ and $\nu(t) = \sqrt{t}$. Then

$$\|F'_\gamma\|_{L_2(G)} \leq t^{\frac{1-\alpha}{2}}$$

Lemma 3.2. [7] Let $G \in \widetilde{PQ}(K, 0, \beta)$ for some $K > 1, \beta > 0$ and $\nu(t) = t(-\ln t)^{-\beta}$. Then

$$\|F'_\gamma\|_{L_2(G)} \leq t^{\frac{1}{2}} |\ln t|^\beta$$

Lemma 3.3. [7] Let $G \in \widetilde{PQ}(K, \alpha, \beta)$ for some $K > 1, \alpha \geq 0, \beta > 0$. Then for all $\zeta \in G, z \in \Gamma$ the following holds:

$$|\varphi_0(z; z_0) - \varphi_0(\zeta; z_0)| \leq \delta(B)^{-\frac{1}{2}} \begin{cases} |z - \zeta|^{\frac{1}{2}} (-\ln|z - \zeta|)^{\frac{\beta}{2}} & ; \beta > 0 \\ |z - \zeta|^{\frac{1}{2}} & ; \beta = 0 \end{cases}$$

4. Approximation by Bieberbach Polynomials in the Bergman Space:

Let us assume that a region $G \in \widetilde{PQ}(K, \alpha, \beta), K > 1, \alpha \geq 0, \beta > 0$ is got as in [7]. Each $\Gamma^j, j = 1, 2$ is a K_j -quasiconformal arc and $\alpha_j^*(.)$ is a quasiconformal reflection across Γ^j . We also establish:

$$\begin{aligned} \gamma_1^1 &:= \left\{ z = x + iy : y = \frac{2c_1 + c_2}{3}(x-1)^{1+\alpha} \right\}; \\ \gamma_2^1 &:= \left\{ z = x + iy : y = \frac{c_1 + 2c_2}{3}(x-1)^{1+\alpha} \right\}; \\ \gamma_1^2 &:= \alpha_1^* \left\{ z = x + iy : y = \frac{2c_3 + c_4}{3}(x+1)(-\ln(x+1))^{-\beta} \right\}; \\ \gamma_2^2 &:= \alpha_2^* \left\{ z = x + iy : y = \frac{c_3 + 2c_4}{3}(x+1)(-\ln(x+1))^{-\beta} \right\}. \end{aligned}$$

Let $R = 1 + cn^{\varepsilon-1}$. It is also chosen points $z_j^i, (i, j = \overline{1, 2})$ such that these points combined Γ_R with γ_j^i are in the first such points in $\Gamma_R^1 := \{z \in \Gamma_R : \text{Im } z \geq 0\}$ or $\Gamma_R^2 := \Gamma_R \setminus \Gamma_R^1$. These points divide Γ_R into four parts: $\Gamma_R^1 := \Gamma_R^1(z_1^1, z_2^1)$ with the endpoints z_1^1 and z_2^1 , $\Gamma_R^2 := \Gamma_R^2(z_2^2, z_1^2)$, $\Gamma_R^3 := \Gamma_R^3(z_1^2, z_1^1)$, $\Gamma_R^4 := \Gamma_R^4(z_2^1, z_2^2)$ and $\Gamma_R := \bigcup_{j=1}^4 \Gamma_R^j$. Furthermore, $\gamma_j^i(R)$ is a subset of γ_j^i combining ± 1 with z_j^i ; $L_R^j := \gamma_1^j(R) \cup \gamma_2^j(R) \cup \Gamma_R^j$ and $U_j := \text{int}(L_R^j \cup \Gamma^j)$.

The conformal mapping φ_0 is extended to as follows:

$$\varphi_0(z; z_0) := \begin{cases} \varphi_0(z; z_0) & ; z \in \overline{G} \\ (\varphi_0 \alpha_j^*)(z; z_0) & ; z \in U_j, j = 1, 2 \end{cases} \tag{4.1}$$

Applying the Cauchy-Pompeiu's formula [17, p.148] to the conformal mapping $\varphi_0(z)$ we obtain for $z \in G$

$$\varphi_0(z; z_0) = \frac{1}{2\pi i} \int_{L_R^1 \cup L_R^2} \frac{\varphi_0(\zeta; z_0)}{\zeta - z} d\zeta - \frac{1}{\pi} \iint_{U_1 \cup U_2} \frac{\varphi_{0,\bar{z}}(\zeta; z_0)}{\zeta - z} d\sigma_\zeta.$$

Now consider above the notation we get

$$\begin{aligned} \varphi_0(z; z_0) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma_R} \frac{g(\zeta; z_0)}{\zeta - z} d\zeta + \frac{1}{2\pi i} \sum_{i,j=1}^2 \int_{\gamma_j^i(R)} \frac{\tilde{\varphi}_0(\zeta; z_0) - \varphi_0((-1)^j)}{\zeta - z} d\zeta - \\ &- \frac{1}{\pi i} \iint_{U_1 \cup U_2} \frac{\tilde{\varphi}_{0,\bar{z}}(\zeta; z_0)}{\zeta - z} d\sigma_\zeta, \end{aligned} \tag{4.2}$$

where

$$g(\zeta; z_0) := \begin{cases} \tilde{\varphi}_0(\zeta; z_0) & ; \zeta \in \Gamma_R^1 \cup \Gamma_R^2 \\ \varphi_0(1; z_0) & ; \zeta \in \Gamma_R^3 \\ \varphi_0(-1; z_0) & ; \zeta \in \Gamma_R^4 \end{cases}.$$

Lemma 4.1. *Let $G \in \widetilde{PQ}(K, \alpha, \beta)$ for some $K > 1, 0 < \alpha < 1, \beta \geq 0$. Then for any $n \geq 2$, we have*

$$\|\varphi'(z; z_0) - \pi'_n(z; z_0)\|_{L_2(G)} \leq \delta^{-\frac{1}{2}}(B) \left(\frac{1}{\ln n} \right)^{\frac{1-\alpha}{2\alpha}}$$

Lemma 4.2. Let $G \in \overline{PQ}(K, 0, \beta)$ for some $K > 1, \beta > 0$. Then for any $n \geq 2$, small enough $\varepsilon > 0$ we have

$$\|\varphi'(z; z_0) - \pi'_n(z; z_0)\|_{L_2(G)} \leq \delta^{-\frac{1}{2}}(B)(\ln n)^{\frac{3\beta}{2}} \left(\frac{1}{n}\right)^{\frac{1-\varepsilon}{2K^2}}$$

Proof. The proof of the lemmas 4.1 and 4.2 will be made together, because there is no difference in their proofs. Furthermore, we use the standard method as in [5,9]. Since the first expression on the right hand of (4.2) is analytic in \overline{G} , there exists a polynomial $p_n(z)$ [20, p.142] such that

$$\left| \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma_R} \frac{g(\zeta; z_0)}{(\zeta - z)^2} d\zeta - p'_n(z; z_0) \right| \leq \frac{1}{n}, z \in \overline{G} \tag{4.3}$$

Thus from (4.3), we obtain

$$\begin{aligned} & \|\varphi'_0(z; z_0) - p'_n(z; z_0)\|_{L_2(G)} \leq \\ & n^{-1} + \sum_{i,j=1}^2 \left\| \int_{\gamma_j^i(R)} \frac{\tilde{\varphi}_0(\zeta; z_0) - \varphi_0((-1)^j)}{(\zeta - z)^2} d\zeta \right\|_{L_2(G)} + \left\| \iint_{U_1 \cup U_2} \frac{\tilde{\varphi}_{0,\bar{\zeta}}(\zeta; z_0)}{(\zeta - z)^2} d\sigma_\zeta \right\|_{L_2(G)} =: \frac{1}{n} + \sum_{k=1}^5 J_k \end{aligned} \tag{4.4}$$

According to (3.1) and Lemma 3.3, we have for $j = \overline{1,2}$

$$\begin{aligned} |\tilde{\varphi}_0(\zeta; z_0) - \varphi_0(1)| &= |\varphi_0(\alpha_j^*(\zeta); z_0) - \varphi_0(1)| \leq \delta^{-\frac{1}{2}}(B)|\zeta - 1|^{\frac{1}{2}}, \zeta \in \gamma_1^j(R); \\ |\tilde{\varphi}_0(\zeta; z_0) - \varphi_0(-1)| &= |\varphi_0(\alpha_j^*(\zeta); z_0) - \varphi_0(-1)| \leq \delta^{-\frac{1}{2}}(B)|\zeta + 1|^{\frac{1}{2}}(-\ln|\zeta + 1|)^{\frac{\beta}{2}}, \zeta \in \gamma_2^j(R). \end{aligned} \tag{4.5}$$

Then, we get from Lemma 3.1 and Lemma 3.2, with $l_{j,i} = \text{mes } \gamma_j^i(R)$, $i, j = 1, 2$.

$$\left\| \int_{\gamma_1^i(R)} \frac{\tilde{\varphi}_0(\zeta; z_0) - \varphi_0(1)}{(\zeta - z)^2} d\zeta \right\|_{L_2(G)} \leq \delta^{-\frac{1}{2}}(B) l_{1,i}^{\frac{1-\alpha}{2}}, 0 < \alpha < 1, \beta \geq 0 \tag{4.6}$$

$$\left\| \int_{\gamma_2^i(R)} \frac{\tilde{\varphi}_0(\zeta; z_0) - \varphi_0(-1)}{(\zeta - z)^2} d\zeta \right\|_{L_2(G)} \leq \delta^{-\frac{1}{2}}(B) |\ln l_{2,i}|^\beta l_{2,i}^{\frac{1}{2}}, \alpha = 0, \beta > 0 \tag{4.7}$$

and combining (4.4), (4.6) and (4.7), we get

$$\sum_{k=1}^4 J_k \leq \delta^{-\frac{1}{2}}(B) \cdot \begin{cases} l_{1,i}^{\frac{1-\alpha}{2}} & ; 0 < \alpha < 1, \beta = 0 \\ l_{1,i}^{\frac{1-\alpha}{2}} + |\ln l_{2,i}|^\beta l_{2,i}^{\frac{1}{2}} & ; 0 < \alpha < 1, \beta > 0 \bigcup_{i=1}^n X_i \\ |\ln l_{2,i}|^\beta l_{2,i}^{\frac{1}{2}} & ; \alpha = 0, \beta > 0. \end{cases} \tag{4.8}$$

Moreover, from [7, Lemma 2.1] and (3.2), we get $d(z_2^j, \Gamma^j) \leq n^{-\frac{1-\varepsilon}{K^2}}$ for arbitrary small $\varepsilon > 0$. Now, we use the qualities of the conformal mappings $w = \Phi(z)$, $w = \varphi_0(z; z_0)$ in a certain neighborhood of the cusp points and from (3.1) and [7, Lemma 2.3], we obtain

$$l_{j,i} \leq |z_j^i - (-1)^{j+1}| \leq \begin{cases} (\ln n)^{-\alpha^{-1}} & ; i = 1, 2, j = 1, \alpha > 0 \\ d(z_2, \Gamma^j) (-\ln d(z_2, \Gamma^j))^\beta \leq (\ln n)^\beta n^{\frac{\varepsilon-1}{K^2}} & ; i = 1, 2, j = 2, \beta > 0. \end{cases} \tag{4.9}$$

Then with the help of (4.6) and (4.7), we get

$$\left\| \int_{\gamma^j(R)} \frac{\tilde{\varphi}_0(\zeta; z_0) - \varphi_0(1)}{(\zeta - z)^2} d\zeta \right\|_{L_2(G)} \leq \delta^{-\frac{1}{2}}(B)(\ln n)^{\frac{\alpha-1}{2\alpha}}, \quad 0 < \alpha < 1, \beta \geq 0 \tag{4.10}$$

$$\left\| \int_{\gamma^j_2(R)} \frac{\tilde{\varphi}_0(\zeta; z_0) - \varphi_0(-1)}{(\zeta - z)^2} d\zeta \right\|_{L_2(G)} \leq \delta^{-\frac{1}{2}}(B)(\ln n)^{\frac{3\beta}{2}} \left(\frac{1}{n}\right)^{\frac{1-\varepsilon}{2K^2}}, \quad \alpha = 0, \beta > 0. \tag{4.11}$$

Combining (4.10) and (4.11), we obtain

$$\sum_{k=1}^4 J_k \leq \delta^{-\frac{1}{2}}(B) \cdot \begin{cases} (\ln n)^{\frac{\alpha-1}{2\alpha}} & ; 0 < \alpha < 1 \\ (\ln n)^{\frac{3\beta}{2}} \left(\frac{1}{n}\right)^{\frac{1-\varepsilon}{2K^2}} & ; \alpha = 0, \beta > 0. \end{cases} \tag{4.12}$$

It is known that the Hilbert transformation is bounded linear operator and (3.1) yields

$$J_5 \leq \left(\sum_{j=1}^2 \text{mes} \varphi_0(\alpha^*(U_j), z_0) \right)^{\frac{1}{2}} \tag{4.13}$$

Let us define the following statements

$$V_1^j := \left\{ \zeta \in \alpha_j^*(U_j) : |\zeta - 1| \leq c(\ln n)^{-\alpha-1} \right\}, \quad V_2^j := \alpha_j^*(U_j) \setminus V_1^j, \quad j=1, 2, \quad \alpha > 0.$$

$$U_\varepsilon := \{ \zeta : |\zeta + 1| \leq \varepsilon \}; \quad \tilde{V}_j^1 := U_j \cap U_\varepsilon, \quad j=1, 2, \quad \alpha = 0.$$

Thus, from [2, Lemma 3.4] and (4.13), we get

$$\text{mes} \varphi_0(V_1^j) \leq \delta^{-1}(B)(\ln n)^{-\alpha-1}; \quad \text{mes} \varphi_0(\alpha_j^*(\tilde{V}_j^1), z_0) \leq \delta^{-1}(B)(n)^{\frac{\varepsilon-1}{K^2}}$$

$$\text{mes} \alpha_j^*(U_j \setminus V_j^1) \leq \delta^{-1}(B)(n)^{\frac{\varepsilon-1}{K^2}}$$

Therefore, by (4.13)

$$J_5 \leq \delta^{-1}(B) \begin{cases} (\ln n)^{-\frac{1}{2\alpha}} & ; \alpha > 0 \\ n^{\frac{\varepsilon-1}{2K^2}} & ; \alpha = 0 \end{cases} \tag{4.14}$$

Consequently, from (4.4), (4.12) and (4.14), we obtain for small enough $\varepsilon > 0$

$$\|\varphi'_0 - p'_n\|_{L_2(G)} \leq \delta^{-\frac{1}{2}}(B) \begin{cases} (\ln n)^{\frac{\alpha-1}{2\alpha}} & ; 0 < \alpha < 1, \beta \geq 0 \\ (\ln n)^{\frac{3\beta}{2}} (n)^{\frac{\varepsilon-1}{2K^2}} & \alpha = 0, \beta > 0. \end{cases} \tag{4.15}$$

Now letting $\tilde{p}_n(z; z_0) := p_n(z; z_0) - p_n(z_0; z_0) + (\varphi'_0(z_0; z_0) - p'_n(z_0; z_0))(z - z_0)$, then $\tilde{p}_n(z_0; z_0) = 0, \tilde{p}'_n(z_0; z_0) = 1$ and according to means value theorem, we get

$$\|\varphi'_0(z; z_0) - \tilde{p}'_n(z; z_0)\|_{L_2(G)} \leq (1 + \delta^{-1}(z_0)) \|\varphi'_0(z; z_0) - p'_n(z; z_0)\|_{L_2(G)} \tag{4.16}$$

Since $\varphi = r_0 \varphi_0$ where $r_0 = [\varphi'_0(z_0, z_0)]^{-1} \approx \delta(z_0)$, we let $s_n := r_0 \tilde{p}_n$. Thus (4.16) yields

$$\|\varphi'(z; z_0) - s'_n(z; z_0)\|_{L_2(G)} \ll \delta^{-\frac{1}{2}}(B) \begin{cases} (\ln n)^{\frac{\alpha-1}{2\alpha}} & ; 0 < \alpha < 1, \beta \geq 0 \\ (\ln n)^{\frac{3\beta}{2}} (n)^{\frac{\varepsilon-1}{2K^2}} & \alpha = 0, \beta > 0. \end{cases}$$

Thus, by extremely property of the Bieberbach polynomials $\pi_n(z, z_0)$, Lemmas 4.1 and 4.2 are proved.

5. The Proofs of the Main Theorems 2.1-2.3

In this part, we implement a known process given in [16] to the proofs of the main results.

Lemma 5.1. [16] let $\eta_n(B) := \sup \left\{ \|\varphi'(\cdot, z_0) - \pi'_n(\cdot, z_0)\|_{L_2(G)}^2 : z_0 \in B \check{G} G \right\}$, then

$$\omega_n(B) \ll \delta^{-2}(z_0) \eta_n(B).$$

Now, the proofs of Theorems 2.1- 2.3 are got easily follow from Lemma 5.1 and Lemmas 4.1-4.2, depending on the statement of the cusps.

References

- [1] Abdullayev F.G. 1986. On the orthogonal polynomials in domains with quasiconformal boundary (Russian). Dissertation, Donetsk.
- [2] Abdullayev F.G., Baki A. 2001. On the convergence of Bieberbach polynomials in domains with interior zero angles. *Complex Variables Theory Appl.*, 44 (2): 131-144.
- [3] Abdullayev F.G. 1989. On the convergence of Fourier series by orthogonal polynomials in domains with piecewise-quasiconformal boundary. *Theory of Mapping and Approx.*, Kiev, Naukova Dumka, 3-12.
- [4] Abdullayev F.G. 1997. Uniform convergence of the generalized Bieberbach polynomials in regions with non-zero angles. *Acta Math. Hung.*, 77 (3): 223-246.
- [5] Abdullayev F.G. 2001. Uniform convergence of the generalized Bieberbach polynomials in regions with zero angles. *Czechoslovak Math. J.*, 51 (126): 643-660.
- [6] Abdullayev F.G. 2001. Uniform convergence of the Bieberbach polynomials inside and on the closure of domain in the complex plane. *East J. Approx.*, 7 (1): 77-101.
- [7] Abdullayev F.G. 2019. Uniform convergence of the generalized Bieberbach polynomials in regions with simultaneously exterior and interior zero angles. *Complex Analysis and Operator Theory*, 13 (6): 2881-2897.
- [8] Ahlfors L.V. 1966. *Lectures on Quasiconformal Mappings*, Van Nostrand, Princeton.
- [9] Andrievskii V.V. 1983. Uniform convergence of Bieberbach polynomials in domains with piecewise-quasiconformal boundary. (Russian), *Theory of Mapping and Approx. Functions*, Kiev, Naukova Dumka, 3-18.
- [10] Andrievskii V.V. 1983. Convergence of Bieberbach polynomials in domains with quasiconformal boundary. *Ukr. Math. J.*, 35: 233-236.
- [11] Gaier D. 1988. On the convergence of Bieberbach polynomials in regions with corners. *Const. Approx.* 4: 289-305.
- [12] Gaier D. 1994. Polynomial approximation of conformal maps. *Const. Approx.* 14: 27-40.
- [13] Israfilov D.M., Oktay B., 2006. Approximation properties of the Bieberbach polynomials in closed Dini smooth domains. *Bull. Belg. Math. Soc.* 13 (2006): 91-99.
- [14] Israfilov D.M., 2001. Approximation of p-Faber-Laurent rational functions in the weighted Lebesgue space and the Bieberbach polynomials. *Const. Approx.*, 17 (2001): 335-351.
- [15] Keldych M.V. 1939. Sur l'approximation en moyenne quadratique des fontions analtiques. *Math.Sb.*, 5(47): 391-401.
- [16] Küçükaslan M., Tunç T., Abdullayev F.G. 2006. Convergence of Bieberbach polynomials inside domains of complex plane. *Bull. Belg. Math. Soc.*, 13 (2006): 657-671.

- [17] Letho O., Virtanen K.I. 1973. Quasiconformal mappings in the plane, Springer-Verlag Berlin.
- [18] Mergelyan S.N. 1951. Certain questions of the constructive theory of functions (Russian), Trudy Math. Inst. Steklova, 37: 3-51.
- [19] Simonenko I.B. 1980. On the convergence of Bieberbach polynomials in the case of Lipschitz domain. Math. USSR-Izv., 13: 166- 174.
- [20] Simornov V.I., Lebedev N.A., 1968. Functions of a complex variable. Constructive Theory. M.I.T. press, Cambridge.
- [21] Suetin P.K. 1971. Polynomials orthogonal over the region and Bieberbach polynomials. Proc. Steklov Inst. Math, vol: 100 providence RI: American Mathematical Society.
- [22] Wu X.M., 1951. On Bieberbach polynomials. Acta Math. Sinica, 13 (1963):145-151.

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of Degrees of Oxidative Stress and Some Antioxidant Enzyme Activities in Basketball Players

Mustafa BİLİCİ¹, Mustafa ATLI^{*2}

¹*Division of Biochemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Van Yuzuncu Yil University*

²*Department of Physical Education and Sports, Bitlis Eren University
(ORCID:0000-0002-8689-6463) (ORCID: 0000-0002-3868-4570)*

Abstract

Objective: It is known that physical activity is an important factor in prevention and treatments of heart diseases. It has been reported that acute exercise is a major source of free radicals formation of oxidative stress. In this study, determination of degrees of oxidative stress and some antioxidant enzyme activities in basketball players has been aimed. **Method:** In this study, 14 male sportsmen who play basketball and 14 sedentary individuals have been taken into the study. The degrees of malondialdehyde (MDA) and catalase(CAT) activities and reduced glutathione(GSH) have been measured as spectrophotometric. **Conclusion:** Statistically significant difference between degrees of MDA, CAT and GSH of control group and basketball players has been found($p<0.05$). A significant decrease in values of MDA and catalase, which is an important antioxidant enzyme activity, has come up in basketball players compared to control group, value of GSH in basketball players has been found higher than that of control group ($p<0.05$). Consequently, in sportsmen who take part in basketball team, an increase in GSH has been seen whereas a decrease in Catalase and MDA has occurred. It can be said that reduced glutathione which has the characteristic of antioxidant enzyme is a good protector against oxidative damage in individuals who do intensive exercise. Moreover, oxidative stress can affect the etiopathogenesis of many diseases.

Anahtar kelimeler: Basketbol, Katalaz, Malondialdehit, Glutatyon, Oksidatif stres

Basketbol oyuncularında oksidatif stres düzeyi ve bazı antioksidant enzim aktivitelerinin saptanması

Öz

Amaç: Fiziksel aktivitenin kalp hastalıklarının tedavi ve önlenmesinde önemli bir faktör olduğu bilinmektedir. Akut egzersizin, oksidatif strese bağlı serbest radikal oluşumunda büyük bir kaynak olduğu rapor edilmektedir. Bu çalışmada basketbol oyuncularında, oksidatif stres düzeyi ve bazı antioksidant enzim aktivite düzeylerinin saptanması amaçlanmıştır. **Metot:** Çalışmamızda, çalışmaya, 14 aktif erkek basketbolcu ve 14 sedanter birey dahil edildi. Çalışmaya katılan bireylerin, yağ asitlerinin, serbest radikallerle reaksiyonu sonucu oluşan peroksidasyon ürünlerinden, malondialdehit (MDA), katalaz (CAT) aktivitesi ve Redükte glutatyon (GSH) düzeyleri spektrofotometrik olarak ölçülmüştür. **Sonuçlar:** Basketbol grubu ile kontrol grubunun, MDA, CAT ve GSH düzeyleri arasında istatistiksel olarak anlamlı fark bulunmuştur ($p<0.05$). Önemli bir antioksidant enzim aktivitesi olan Katalaz ve MDA değerlerinde basketbolcularda kontrol grubuna göre önemli bir azalma meydana gelirken, aktif olarak oynayan basketbolcularda GSH değeri kontrole grubundan daha yüksek bulunmuştur ($p<0.05$). Sonuç olarak, basketbol takımında yer alan ve aktif olarak basketbol oynayan sporcularda, Katalaz ve MDA da azalma görülürken, GSH da ise artış bulunmuştur. Çok güçlü bir antioksidant enzim olan katalaz enzim aktivitesinin yoğun egzersiz yapan bireylerde oksidatif hasara karşı iyi bir koruyucu olduğu söylenebilir.

Keywords: Basketball, Catalase, Glutathione Malondialdehyde, Oxidative Stress

*Sorumlu yazar: matli@beu.edu.tr

Geliş Tarihi: 05.11.2019, Kabul Tarihi: 27.11.2019

1. Introduction

Oxidative stress is defined as an increase of reactive oxygen species as a result of deterioration between oxidant and anti-oxidant balance in body [1,2]. Free oxygen radicals (free radicals) form most of reactive oxygen species. Unstable free radicals change structures of other molecules by reacting with them [3]. Free radicals are physiologic products of aerobic metabolism and are formed continually. Free radicals have important role pathologies of such diseases as atherosclerosis, cancer, inflammation, neurodegenerative. The increase in muscle contractions during exercise enhances metabolic activity. Consequently, there is an increase in the formation of such free radicals as superoxide, hydrogen peroxide and hydroxide radical. Consisted free radicals corrode lipids, proteins and DNA [4]. It has been determined that free radicals increase during physical activity and exercise [5].

Being reason for oxidative stress, exercise may create imbalance between antioxidant and ROS[6]. The formation of free radical changes according to the type, the severity and the time of exercise. Amount of consumed oxygen and rate of mechanic damage consisted on tissues are the factors contributing to the formation of free radical. Antioxidant defense system stops to work against free radicals consisted during exercise and tries to protect the body from possible damages [7].

Catalase removes hydrogen peroxide by turning it into water and oxygen, which plays and important role in abatement of oxidative stress [8,9]. Malondialdehyde (MDA) is often used as indicator of oxidative stress in determination of lipid peroxidation. MDA leads to damage cell membrane by reacting with vicinal fatty acids [10]. Glutathione protects tissues from oxidative damage during exercise. Also, Glutathione protects erythrocytes, leucocytes and eye-lenses from oxidative stress [6, 10-15]. In this study, determination of oxidative stress degree and some antioxidant enzyme activities in basketball players has been aimed.

2. Material and Method

In this study, 14 sedantary students and 14 healthy volunteer students, who plays in basketball team of Van Yuzuncu Yil University, were used as subjects. Blood samples were taken from sportsmen and sedanteries , and then, their serums were separated in Biochemistry laboratory of Faculty of Science at our university. Then, levels of malondialdehyde(MDA), catalase(CAT) enzyme activity and reduced glutathione(GSH) were determined spectrophotometricly in Biochemistry laboratory of Department of Chemistry, Faculty of Science at Van Yuzuncu Yil University.

Determination of Malondialdehyde (MDA) level

Being one of peroxidation products which are formed as a result of reaction of fatty acids with free radicals, malondialdehyde has been measured spectrophotometricly in consequence of its getting into colorful form with thiobarbutiric acid[16].

Determination of Reduced Glutathione (GSH)

Reduced glutathione(GSH) has been measured through formation of yellow colour as result of the reaction of sulfhydryl groups, found in erythrocyte, with DTNB 5',5'-(2-dithiobis nitro benzoic acid). 800 µl of phosphate buffer was added to 200 µl of serum. Initial absorbance (OD1) was recorded at 412 nm, then, 100 µl of Ellman's reagent was added to the same example, and second absorbance (OD2) was recorded. Measurement of reduced glutathione level in the blood serum has been made at 412 nm on spectrophotometer in 24 hours [17].

Determination of Catalase (CAT) Activity

In this study, in which hydrogen peroxide was used as substrate, catalase activity was determined according to Aeibi method. Firstly, two tubes were taken. 30 mM-H₂O₂ was added to the blind tube in the amount of 1.4 ml and then, over it phosphate buffer was added in the amount of 0.1 ml. To the sample tube, 30 mM-H₂O₂ was added in the amount of 1.4 ml. Enzyme was added over it in the amount of 0.1 ml and it was mixed with vortex. Absorbances were read twice at 240 nm at intervals of 30 seconds. So,

the activity was determined [18].

Statistical Analysis

In this study, descriptive statistics were expressed as Average, Standard Deviation, and Minimum and Maximum value. Student t test was used in comparison of the groups. Level of statistical significance was taken as 5% in calculations and SPSS statistical package program was used for calculations.

3. Results

In the study, results of comparison of individuals playing basketball with control group have been given in table 1 and figure 1, 2 and 3. Accordingly, for each three feature, differences of individuals playing basketball from control groups have been found statistically significant ($p < 0.05$). In terms of Catalase and MDA, whereas an important decrease has occurred in individuals playing basketball in terms of values of Catalase and MDA, value of GSH has increased in individuals who play basketball compared to control group. In other words, in basketball players, while Catalase and MDA has decreased, GSH has shown an increase.

Table 1. Descriptive statistics according to groups and results of comparisons.

		N	Mean	Std. Dev	Std. Error	Min	Max	P
Catalase (EU/mL)	Control	14	,0071	,0005	,0001	,0053	,0073	0,010
	Sport	14	,0000	,0000	,0000	,0000	,0000	
	General	28	,0035	,0036	,0006	,0000	,0073	
MDA ($\mu\text{mol/L}$)	Control	14	16,9722	2,5311	,6764	12,3764	21,0139	0,015
	Sport	14	13,8098	3,7607	1,0051	10,4547	24,7938	
	General	28	15,3910	3,5337	,6678	10,4547	24,7938	
GSH (mmol/gHb)	Control	14	,01992	,0063	,0016	,0110	,0320	0,010
	Sport	14	,2680	,1215	,0324	,0127	,4333	
	General	28	,1440	,1519	,0287	,0110	,4333	

$p < 0.05$; shows significant difference between groups

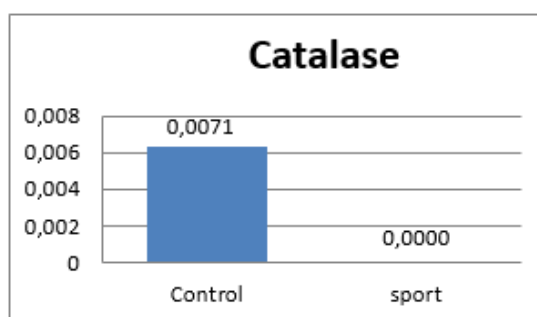


Figure 1. Catalase (CAT) Basketball

Value of CAT has been found low in basketball players compared to control group ($p < 0.05$).

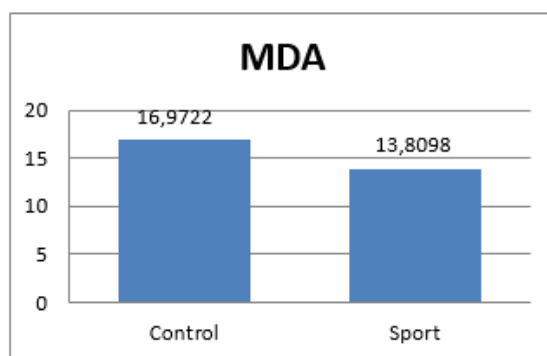


Figure 2. Malondialdehyde(MDA) Basketball

The value of MDA has been found low and significant in basketball players compared to control group ($p < 0.05$).

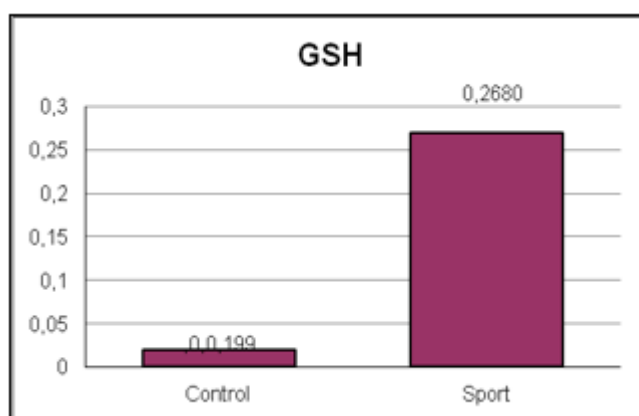


Figure 3. Reduced Glutathione (GSH) Basketball

Value of GSH has been found high and significant in basketball players compared to control group ($p < 0.05$).

4. Discussion

Reactive oxygen species (ROS) are physiologic products of aerobic metabolism. They contribute to regulation of antioxidative processes [20]. Regular physical activity is shown as an important factor in treatment and prevention of cardiovascular disease [19]. Malondialdehyde (MDA) is the last product of lipid peroxidation and is usually used as oxidative stress reagent in determination of lipid peroxidation. MDA leads to various damages on cell membrane by combining with fatty acids [10, 21]. In some literature studies, it has been found that MDA level rises in some diseases; on the contrary, it decreases in healthy individuals [22-24]. In another study, it has been found that while MDA levels are high in patient groups in the study on ovary cancer, they has been found low in healthy individuals [25]. In our study, a significant decline in MDA levels has been seen in basketball players compared to control group ($p < 0.05$). It is important that MDA level is low in healthy individuals, especially those who do exercise; because oxidative stress has decreased in blood serums of those who do exercise. This situation affects metabolism positively and may prevent or stop any possible disease that can develop in body.

Catalase is an enzyme which detracts H_2O_2 from inside of an oxygen molecule and a water molecule and which is important for antioxidant protecting reactive oxygen radical against this process by means of elimination. Antioxidant systems protects all cells against free radical damage in livings [26, 27]. Catalase enzyme has been found solvable in erythrocyte[28]. Catalase is an enzyme that can be used for removing hydrogen peroxide, used as oxidizing or bleaching or for the purpose of sterilization, and that can be widely and analytical purposefully used as compound of hydrogen peroxide or glucose biosensors [29]. In another study, catalase enzyme activity has been found significantly low in temporomandibular disorders compared to healthy control individuals [23]. The degree of PON-1, which is an important antioxidant enzyme in Alzheimer patients, has been found low in patients whereas

it has been high in healthy control individuals [30]. In another study, catalase enzyme activity has been found low in patient groups, on the contrary, it has been found high in healthy individuals in the study on ovary cancer [25]. In literature studies, Bulduk [21] have found CAT level low in both sportsmen and control group in the studies that they did. In those studies, a significant decline has been seen in catalase enzyme activity in individuals who play basketball compared to control group ($p<0.05$). Available findings can be said to be in concordance with literature data.

In the studies, it has been determined that reduced glutathione is a good protective in those who do intensive exercise against oxidative damage. Moreover, reduced glutathione protects erythrocytes, leucocytes and eye-lenses against oxidative stress [6, 10-15]. In some other studies, it has been found that reduced glutathione level decreases in some diseases and increases in healthy individuals [22-24]. In another study, it has been found that while reduced glutathione level is low in patient groups in the study on ovary cancer, it has been found high in healthy individuals [11]. As Bulduk [21] expressed, there are different results contradicting with each other according to their features in the studies on effects of antioxidant enzymes based on exercise. In this study, GSH level has risen in the individuals who play basketball compared to control ($p<0.05$).

5. Conclusion

Consequently, glutathione which has antioxidant enzyme feature can be said to be a good protective in individuals who do intensive exercise against oxidative damage. Oxidative stress can affect the etiopathogenesis of many diseases. Also, adequate exercise may reduce the degree of oxidative stress. Therefore, researches on oxidative stress should be carried out.

References

- [1] Sies H. 1997. Oxidative stress: oxidants and antioxidants. *Exp Physiol.*, 82: 292-295.
- [2] Atlı M. 2013. Serum paraoxonase activity and lipid hydroperoxide levels in adult football players after three days football tournament. *African Health Sciences*, 13 (3).
- [3] Ersoy G., Hasbay A. 1998. Egzersize bağlı serbest radikal oluşumu ve serbest radikal temizleyicisi besin öğeleri. *Spor ve Tıp*, 6: 11-12.
- [4] Radak Z., Chung H.Y., Goto S. 2008. Systemic adaptation to oxidative challenge induced by regular exercise. *Free Radic Biol Med.*, 44 (2): 153-159.
- [5] Aslan R., Şekeroğlu M.R. 1996. Egzersize bağlı lipid peroksidasyonu ve antioksidan statüsü çalışmalarında sonuçlara etkili faktörler. *Turkish Journal of Sports Medicine*, 31: 145-152.
- [6] Urso M.L., Clarkson P.M. 2003. Oxidative stress, exercise, and antioxidant supplementation. *Toxicology*, 189 (1-2): 41-54.
- [7] Wellman K.F., Bloomer R.J. 2009. Acute exercise and oxidative stress: a 30 year history. *Dynamic Medicine*, 8 (1): 1-25.
- [8] Memişoğulları R. 2005. Diyabette serbest radikallerin rolü ve antioksidanların etkisi. *Düzce Medical Journal*, 3: 30-39.
- [9] Sureda A., Tauler P., Aguiló A., Cases N., Fuentespina E., Córdova A., Tur J.A., Pons A. 2005. Relation between oxidative stress markers and antioxidant endogenous defences during exhaustive exercise. *Free Radic Res.*, 39 (12): 1317-1324.
- [10] Sachdev S., Davies K.J. 2008. Production, detection, and adaptive responses to free radicals in exercise. *Free Radic Biol Med.*, 44 (2): 215-223.
- [11] Akkuş İ. 1995. Serbest Radikaller ve Fizyopatolojik Etkileri (Free Radicals and Their Physiopathologic Effects). 1. Baskı, Konya, Mimoza Basım-Yayım ve Dağıtım A.Ş, a. 49-50.
- [12] Clarkson P.M., Thompson H.S. 2000. Antioxidants: what role do they play in physical activity and health. *Am J Clin Nutr.*, 72 (2 Suppl): 637S-646S.
- [13] Clarkson P.M. 1995. Antioxidants and physical performance. *Crit Rev Food Sci Nutr.*, 35: 131-141.
- [14] Banerjee A.K., Mandal A., Chanda D., Chakraborti S. 2003. Oxidant, antioxidant and physical exercise. *Mol Cell Biochem.*, 253 (1-2): 307-312.
- [15] Valko M., Rhodes C.J., Moncol J., Izakovic M., Mazur M. 2006. Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer. *Chem Biol Interact.*, 160 (1): 1-40.

- [16] Gutteridge J.M. 1995. Lipid peroxidation and antioxidants as biomarkers of tissue damage. *Clin. Chem.*, 41 (12): 1819-1828.
- [17] Beutler E., Duron O., Kelly B.M. 1963. Improved method for the determination of blood glutathione. *J Lab Clin Med.*, 61: 882-888.
- [18] Aebi H. 1984. Catalase. In: *Methods In Enzymology*, (Ed: Packer L.), Academic Pres, Orlando 105: 121-126.
- [19] Pani G, Colavitti R, Bedogni B, Anzevino R., Borrello S., Galeotti T. 2000. A redox signaling mechanism for density-dependent inhibition of cell growth. *J Biol Chem.*, 275: 38891–38899.
- [20] Hambrecht R., Wolf A., Gielen S., Linke A., Hofer J., Erbs S., Schoene N., Schuler G. 2000. Effect of exercise on coronary endothelial function in patients with coronary artery disease. *N Engl J Med.*, 342: 454-460.
- [21] Bulduk E.Ö. 2010. Bayan sporcularda 20 metre mekik koşu testinin oksidatif stres ve antioksidan düzeyleri üzerine etkisinin incelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- [22] Asker S., Asker M., Sarikaya E., Sunnetcioglu A., Aslan M., Demir H. 2015. Oxidative stress parameters and their correlation with clinical, metabolic and polysomnographic parameters in severe obstructive sleep apnea syndrome. *Int J Clin Exp Med.*, 8 (7): 11449-11455.
- [23] Demir C.Y., Koçak O.F., Bozan N., Ersoz M.E., Demir H. 2017. Is There a Role for Oxidative Stress in Temporomandibular Joint Disorders. *J Oral Maxillofac Surg.* Epub ahead of print.21. pii: S0278-2391 (17): 31422-2.
- [24] Radak Z., Chung H.Y., Goto S. 2008. Systemic adaptation to oxidative challenge induced by regular exercise. *Free Radic Biol Med.*, 44 (2): 153-159.
- [25] Bilici M., Cim N., Demir H., 2014. Pre and post-operative oxidative stress level in cases with ovarian cancer neoplasia. *Medical Science and Discovery*, 1(4): 115-117.
- [26] Alving A., Carson P., Flanagan C.L., Ickes C. 1956. Enzymatic deficiency in primaquin-sensitive erythrocytes. *Science*, 14 (124): 484-485.
- [27] Holmes R.S, Masters C.J. 1972. Species specific feature of the distribution and multiplicity of mammalian liver catalases. *Arch.Biochem. Biophys.*, 148:217-233.
- [28] Percy M.E. 1984. Catalase an old enzyme with a new role. *Can. J. Biochem. Cell Biol.*, 62: 1006-1014.
- [29] Alptekin Ö., Yıldırım D., Özyılmaz G., Tokel S. 2004. Florosile immobilize edilmiş katalaz enziminin immobilizasyon koşullarının optimizasyonu. XVIII. National Chemistry Congree, BK, p. 498, Kars.
- [30] Arslan A., Tüzün F.A., Arslan H., Demir H., Tamer S., Demir C., Tasin M. 2016. The relationship between serum paraoxonase levels and carotid atherosclerotic plaque formation in Alzheimer's patients. *Neurol Neurochir Pol.*, 50 (6): 403-409.

Araştırma Makalesi / Research Article

Determination of Biogenic Amine Formation and Microbiological Changes in Carp (*Cyprinus carpio* L., 1758) During Frozen Storage

Tuncer ÇAKMAK*, Yakup Can SANCAK

*Van Yuzuncu Yil University, Faculty of Veterinary Medicine, Department of Food Hygiene and Technology,
Van, Turkey.*

(ORCID: 0000-0002-9236-8958) (ORCID: 0000-0003-4490-9606)

Abstract: It has been identified that total number of aerobic mesophilic microorganisms (TAM), total number of aerobic psychrophilic microorganisms (TAP), number of *Pseudomonas* spp. (PS), number of yeast and molds (Y/M), number of microorganisms in coliform group (CG), number of fecal streptococci (FS), number of microorganisms in *Enterobacteriaceae* group (EB) and number of microorganisms *Lactobacillus-Leuconostoc-Pediococcus* group (LB) and values of pH, quantities of total volatile basic nitrogen (TVB-N) have been determined, data of sensory analysis has been evaluated by hedonic scale of whole and gutted specimens of carp (*Cyprinus carpio* L., 1758) which were whole and gutted frozen kept under -18 °C at 1st, 15th, 30th, 60th, 90th, 120th days and biogenic amines tryptamine (TRM), β-phenylethylamine (PEA), putrescine (PUT), cadaverine (CAD), histamine (HIM), tyramine (TYM), spermidine (SPD) and spermine (SPM) were assayed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) method. According to the results of the research: In Frozen Whole Fish (FWF) and Frozen Gutted Fish (FGF) samples, psychrophilic microorganisms constitute the dominant microorganism group, the mean pH values of FWF and FGF samples were 6.53±0.12 and 6.63±0.11, and TVB-N values were 13.38±1.39 and 12.87±0.81 respectively, the samples were found to be in “good” quality class in terms of sensory evaluations. It was determined that all biogenic amines remained below the recommended limit values during the whole storage period, according to the changes in chemical and sensory properties, that these fish preserved their consumable properties.

Keywords: Biogenic amines, frozen carp fish, microbiological and chemical properties, sensory properties.

Dondurulmuş Halde Muhafaza Edilen Sazan Balığında (*Cyprinus carpio* L., 1758) Biyojen Amin Oluşumu ve Mikrobiyolojik Değişimlerin Belirlenmesi

Öz: Bu çalışmada; -18 °C’de bütün (Dondurulmuş Bütün Balık/DBB) ve temizlenmiş (Dondurulmuş Temiz Balık/DTB) olarak muhafaza edilen sazan balıklarında (*Cyprinus carpio* L., 1758), muhafazanın 1., 15., 30., 60., 90. ve 120. günlerinde toplam aerobik mezofilik mikroorganizma (TAM), toplam aerobik psikrofilik mikroorganizma (TAP), *Pseudomonas* spp. (PS), maya/küf (MK), koliform grubu mikroorganizma (KG), fekal streptokok (FS), *Enterobacteriaceae* grubu mikroorganizma (EB) ve *Lactobacillus-Leuconostoc-Pediococcus* grubu mikroorganizma (LB) sayıları, pH değerleri, Toplam Uçucu Bazik Azot (TVB-N) miktarları, duyu analizi verileri ve Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile de biyojen amin (triptamin (TRM), β-feniletilamin (PEA), putresin (PUT), kadaverin (CAD), histamin (HIM), tiramin (TYM), spermidin (SPD) ve spermin (SPM)) konsantrasyonları belirlenmiştir. Araştırma sonuçlarına göre; DBB ve DTB örneklerinde psikrofil mikroorganizmaların dominant mikroorganizma grubunu oluşturdukları, DBB ve DTB örneklerinde muhafaza süresi sonunda pH değerlerinin ortalama sırasıyla 6.53±0.12 ve 6.63±0.11 ve TVB-N değerlerinin de 13.38±1.39 ve 12.87±0.81 arasında değiştiği, örneklerin muhafaza sonunda duyu değerlendirilmeler yönünden “iyi” kalite sınıfında yer aldığı saptanmıştır. Biyojen aminlerin tamamının tüm muhafaza süresince önerilen limit değerlerin altında kaldığı, mikrobiyolojik, kimyasal ve duyu özelliklerindeki değişimlere göre muhafaza süresi sonunda bu balıkların tüketilebilir özelliklerini koruduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyojen aminler, dondurulmuş sazan balığı, duyu özellikler, mikrobiyolojik ve kimyasal özellikler.

*Sorumlu yazar: tuncercakmak@yyu.edu.tr

Geliş Tarihi: 22.11.2019, Kabul Tarihi: 17.12.2019

1. Introduction

Fish and other seafood, which have a special place among animal foods as they are low-calorie foods besides their contents of high levels of protein, unsaturated fatty acids (eicosapentaenoic acid-EPA, docosahexaenoic acid-DHA, etc.), vitamin (niacin, folic acid, Vitamins A, D, E, K, and B, etc.), and mineral matter (phosphorus, calcium, iodine, selenium, etc.), are invaluable food sources. [1-3]. All over the world, the family “*Cyprinidae*” has an important place among the fish species produced through hunting or aquaculture; and silver and bighead carp, Indian major carp, grass carp, common carp, goldfish carp, and crucian carp are produced 7 million tons on average and the other *Cyprinid* species are produced more than 2 millions annually [4].

If fish are not stored under proper conditions after hunting/harvesting, they rapidly spoil because of various hydrolytic enzymes in their structures, natural microflora, and subsequent microbial contaminations [5, 6]. Time and severity of spoilage in fish vary depending on the density and interaction of microbial contamination, fish species and size, fishing and harvesting methods, hunting area, hygiene of the boat and other transport vehicles, processing techniques and storing conditions [7, 8], physical and chemical properties of the water in which fish live, transport and storing temperature and time, water activity of fish meat (a_w), high level of pH after death, presence of large amounts of NPN and TMAO, and oxidation/reduction potential [9-11]. Physical methods, chemical parameters, microbiological and sensory criteria are used in determining the quality of fish and other seafood. Biogenic amines, total volatile basic nitrogen (TVB-N), thiobarbituric acid (TBA), and trimethylamine (TMA) are the most widely used chemical criteria [12, 13].

Bioactive amines are organic bases with low molecular weight, which form as a result of metabolic activities of plants, animals, and microorganisms [14,15]. These amines occur by decarboxylation of free amino acids, thermal decomposition, hydrolysis of components with nitrogen, and transamination of aldehydes or ketones in fresh and processed foods [16, 17]. Histamine, β -phenylethylamine, tyramine, cadaverine, putrescine, tryptamine, spermidine, spermine, and agmatine are the biogenic amines that are most commonly found in foods and drinks [18, 19]. Biogenic amines, which are used as an indicator for spoilage, have great importance in terms of public health as both they are evaluated as a quality indicator and index of microbial spoilage, and their toxic effects [20, 21].

Frozen fish is described as a product that is deep-frozen at temperatures below $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. The temperatures of these fish are between $-18.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $-30.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ throughout the storage period in general [22]. The freezing method is one of the preferred methods for extending the shelf life of fish and other seafood, as it prevents the loss of nutritious items and is an easy-to-use method without adding any additives [23]. Determining the maximum time that seafood can be stored in a healthy and quality way and revealing their hygienic quality parameters are very important in terms of ensuring continuity of supply of products that are obtained during hunting and/or harvest seasons for consumption during the periods when hunting is forbidden and/or outside the harvest seasons [24].

This study aimed to determine the changes that occurred in the microbiological, chemical, and sensory quality parameters of frozen carps throughout the storage period and reveal the effects of changes in these parameters on public health and shelf life.

2. Materials and Method

2.1. Supply and preparation of the samples for the analyses

In the study, 100 carps, which were hunted in the Sarımeşmet reservoir in Van province of Turkey during a night on a February, were used. The fish were put into polyethylene Styrofoam boxes ($2-4\text{ }^{\circ}\text{C}$) and brought to the laboratory in about 1 hour. The average length and weight of the fish were found to be $32.77\pm 2.49\text{ cm}$ and $416.77\pm 37.70\text{ g}$, respectively. The fish were divided into two lots. The fish in the first lot (Frozen Whole Fish/FWF) were manually packed in Styrofoam plates with at least 3 pieces on each plate (1.250 kg on average) in sterile conditions and wrapped with stretch film. As for the fish in the second lot (Frozen Guttled Fish/FGF), heads, internal organs, and gills were removed in aseptic conditions and then packed in the same way. The FWF/FGF samples were shocked at $-40\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ in a deep-freezer (UCF, 10 SF, TR) for 4 hours and then stored in a deep-freezer (UCF, 310 SSL, TR) at $-18\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. The FWF/FGF samples were kept in a refrigerator at $4\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 6-10 hours before the analysis

was carried out and in this way they thawed. On the 1st, 15th, 30th, 60th, 90th, 120th days of the storage, muscle samples collected from the samples in aseptic conditions were mixed and homogenized, and two-recurrence microbiological and chemical analyses were performed.

2.2. Microbiological analyses

10 g of homogenates were put into sterile stomacher bags, 90 ml of physiological saline water with sterile peptone were added into them, and then they were homogenized in the stomacher (Interscience Bag Mixer 400 P, Germany) for five minutes. The decimal dilutions of the samples up to 10⁸ cfu/ml were prepared and microbiological inoculations were performed. The petri plates inoculated on the same medium were left for incubation in aerobic conditions at 37 °C on the Plate Count Agar (Oxoid[®] CM463) for 24-48 hours for total aerobic mesophile (TAM) microorganisms count, and at 7 °C for 7-10 days for total aerobic psychrophile microorganisms (TAP) count. The petri plates that were inoculated on the *Pseudomonas* Agar (Oxoid[®] CM559+SR103) for the count of *Pseudomonas* spp. (PS) were left for incubation at 25 °C for 48-72 hours and the colonies that yielded a positive result in the oxidase (Oxidase Identification Sticks, Oxoid[®] BR64) test were counted [25]. In the yeast/mold (Y/M) count, the petri plates that were inoculated on the Potato Dextrose Agar (Oxoid[®] CM 139B) medium were left for incubation at 20-25 °C for 5-7 days [26]. Violet Red Bile Agar (Oxoid[®] CM107) was used for the coliform group microorganisms (CG) count and the petri plates were left for incubation at 37±1 °C for 24-48 hours [25, 27]. The inoculation was carried out on the Slanetz&Bartley Medium (Oxoid[®] CM377) for the count of fecal streptococci (FS) and the petri plates were left for incubation firstly at 35 °C for 4 hours, and then at 44-45 °C for 44 hours. The inoculation was performed on the Violet Red Bile Glucose Agar (Oxoid[®] CM485) for the count of *Enterobacteriaceae* (EB) and the petri plates were left for incubation at 30±1 °C for 24 hours. For the count of lactobacilli (LB), the petri plates that were inoculated on Rogosa Agar (Oxoid[®] CM0627) in double layers at 35±1 °C for 72 hours [25]. The colonies occurred after the incubation was counted.

2.3. Chemical analyses

2.3.1. Determination of the pH

10 g of homogenate prepared for the pH analysis were diluted with 1:1 distilled water and the probe of the pH-meter (Hanna[®] PH890) was submerged into this mixture and pH value was determined 45 sec later [28].

2.3.2. Determination of the amount of TVB-N

It was carried out according to the method modified by Antonacopoulos [13]. In this method, 50 g of fish meat was homogenized, 10 g of it were put in a balloon, 2-3 drops of silicone antifoam, 1 g of magnesium oxide (MgO), and 100 ml of distilled water were added on it. The tubes were placed into the heater caps of a water vapour distillation device (Kjeldahl), which had been run and brought to the appropriate temperature setting before. 100 ml of distilled water, 10 ml of 3% boric acid (H₃BO₃), and 7-8 drops of Tashiro indicator (0.5 g of methylene red (Merck 1.06076, Germany)+250 ml 95% ethyl alcohol) were added to the distillation output in a 500 ml Erlenmeyer flask. The distillation was terminated when a 200 ml of distillate was formed. The distillate collected in an Erlenmeyer flask was titrated with a 0.1 N hydrochloric acid (HCl) to the point where the current color turned to a pinkish-dull light color. The amount of TVB-N occurred as a result of the distillation was calculated as follows: The amount of TVB-N (mg) = the amount of spent 0.1 N HCl (ml) × 1.4 × 100 / The amount of sample (g).

2.3.3. Determination of the number of biogenic amines

2.3.3.1. Extraction of the samples

2g of the homogenate prepared for the analyses were put into a plastic Falcon tube, 125 µl internal standard (1.7 Diamino heptane, Merck, Germany) and 10 ml of perchloric acid (70% HClO₄, Merck,

Germany) solutions were added, and then the mixture was homogenized in a cooled alcohol-ice bath in an ultra turrax homogenizer (IKA® Yellowline DI Basic, USA) for 3 minutes. This homogenate was centrifuged at 3000 rpm, 4 °C for 10 minutes (Sigma® 3-30K, Germany), and the clear part on the top was filtered into a 25 ml volumetric flask with a Whatman (Filter lab® 1240 90 mm) filter paper. 10 ml of perchloric acid were again added into the plastic Falcon tube, mixed in a vortex (Heidolph Reax Top D-91126, USA) for 1 min., centrifuged in the same way before, and its clear part was filtered into the same volumetric flask in the same way. The filtrate was completed to 25 ml with the perchloric acid solution [29].

2.3.3.2. Derivatization of amine standards and samples

The amine standards that were used, namely tryptamine hydrochloride (93650), β -phenylethylamine hydrochloride (77905), putrescine dihydrochloride (P7505), cadaverine dihydrochloride (33220), histamine dihydrochloride (53300), tyramine hydrochloride (93820), spermidine trihydrochloride (85580), and spermine tetrahydrochloride (85607), were obtained from the Sigma-Aldrich (Germany) company. Each biogenic amine standard was weighed in a 25 ml volumetric flask with a precision scale (ANDGR 200, Japan), and completed to 25 ml by dissolving with ultra-pure water. 100 ppm and 10 ppm dilutions were prepared from this main stock. 1 ml samples were taken from the amine standard dilutions and each one of the extracted samples into 5 ml amber volumetric flasks, then 200 μ l 2 N NaOH (Merck, Germany), 300 μ l saturated NaHCO₃ (Merck, Germany) and 2 ml dansyl chloride (5-dimethylamino naphthalene-1-sulfonyl chloride, D2625-5G, Sigma-Aldrich, UK) (10 mg dansyl chloride/1 ml acetone (Merck, Germany)) were added, and after that the mixture was stirred in a vortex for 20 sec. The mixtures were incubated in an oven (Nüve® EN 120, TR) at 40 °C for 45 minutes, the incubation temperatures of the tubes were lowered to room temperature by keeping them in a dark medium for 15 minutes, and 100 μ l of ammonium (25% NH₃, Merck, Germany) were added on it at the end of this period, and kept in a dark medium at room temperature for 30 minutes after being stirred in a vortex for 20 seconds. The total volume was completed to 5 ml by adding the mixture of ammonium acetate: acetonitrile (Merck, Germany) (v:v, 1:1), the samples were centrifuged at 2500 rpm at 4 °C for 5 minutes after they were stirred in a vortex, filtered through a 0.45 μ m syringe filter, placed into 2 ml amber vials (LC/MS Certified Amber Glass 12 x 32mm Screw Neck Vial, 2 ml, Waters), and made ready for HPLC analysis [29].

Table 1. HPLC values of biogenic amines standard solutions *RSD%*, *CV%*, *LOD* and *LOQ*.

<i>Amin Standarts</i>	<i>RSD%</i>	<i>CV%</i>	<i>LOD</i>	<i>LOQ</i>
<i>Tryptamine</i>	6.52	1.24	0.025	0.311
<i>β-phenylethylamine</i>	9.02	2.40	0.038	0.014
<i>Putrescine</i>	1.35	1.97	0.028	0.086
<i>Cadaverine</i>	2.73	0.96	0.039	0.117
<i>Histamine</i>	2.72	1.56	0.033	0.101
<i>Tyramine</i>	6.41	1.27	0.309	0.937
<i>Spermidine</i>	5.13	0.79	0.114	0.436
<i>Spermine</i>	3.24	1.80	0.109	0.331

RSD%: Relative Standard Deviation, *CV%*: Coefficient of Variation, *LOD*: Limit of Detection, *LOQ*: Limit of Quantification

2.3.3.3. Configuration of the HPLC Device

Pump: Shimadzu LC-20 AT series, 2 pieces, Degasser Unit: Shimadzu DGU-20A 5, Auto Sampler: Shimadzu SIL20AC (cooled, 4 °C), Detector: Shimadzu SPD-M20A, DAD detector, Column Oven: Shimadzu CTO-10AS VP (heated), System Control: Shimadzu CBM-20 ALITE, Japan. Device Software: LC solution 1.12 SP1. The amount of injection: 20 µl, Flow rate: 0.8 ml/min, Column type: C 18 (Inertsil® ODS-2.5 µm, 4.6 x 150 mm, Japan), Detector type: DAD, Column oven temperature: 40 °C, Carrier phase A: 0.1 mole ammonium acetate, Carrier phase B: Acetonitrile (50%-90% 16th min, 16-22nd min 90%, 22-30th min 50% post-run), Wavelength: 254 nm.

2.4. Sensory analyses

They were conducted by a group of 6 expert panellists according to the scoring system that was developed by Paulus et al. [30]. Throughout the study, much attention was paid to the selection of these panellists from the same people. The “color, smell, taste, and overall acceptability” criteria of the samples were evaluated according to the hedonic scale (9.00-7.00 points “very good”, 6.90-4.10 points “good”, 4.00 “can be consumed” and 3.90-1.00 points “spoiled”).

2.5. Statistical analyses

Descriptive statistics for the continuous variables out of the characteristics discussed were stated as mean and standard deviation. Kruskal-Wallis test was used for the comparisons of the groups in terms of continuous variables. Tukey multiple comparison tests were used to determine different groups. Pearson correlation coefficients were calculated separately in each group for determining the relationship between the characteristics. The statistical significance level was set at 5% in the calculations and SPSS (version 23, Windows; Inc., Chicago, IL) software was used for the calculations [31].

3. Results

The results of the microbiological counts (log cfu/g), chemical parameters, sensory analyses, and biogenic amine levels (mg/kg–ppm/ wet weight) of the FWF and FGF samples taken in the stated days were given in Table 2.

Table 2. Changes in parameters analyzed during storage whole and gutted fish stored at -18 °C.

Parameters examined	Storage Time (day)						Statistical Values			
	Application form	1 st day Mean±SD	15 th day Mean±SD	30 th day Mean±SD	60 th day Mean±SD	90 th day Mean±SD	120 th day Mean±SD	Min.	Max.	Mean±SD
Number of microorganisms (log ₁₀ cfu/g)	WF	#1.75±0.21	#2.02±0.09	1.93±0.21	2.27±0.05	2.01±0.23	2.12±0.31	1.60	2.34	2.02±0.22
	GF	3.20±0.20 ^A	3.00±0.05 ^{AB}	2.64±0.13 ^{BC}	2.36±0.30 ^C	2.34±0.03 ^C	2.51±0.04 ^C	2.15	3.33	2.67±0.36
Total Aerobic Mesophile (TAM)	WF	4.73±0.18 ^C	5.10±0.03 ^{AB}	4.79±0.04 ^{BC}	5.16±0.13 ^A	5.36±0.11 ^A	5.20±0.023 ^A	4.60	5.43	5.06±0.26
	GF	5.26±0.08	5.06±0.09	4.99±0.27	5.53±0.18	5.39±0.21	5.11±0.24	4.80	5.66	5.22±0.24
Pseudomonas spp. (PS)	WF	#1.59±0.16 ^D	2.43±0.14 ^C	2.94±0.07 ^B	2.85±0.18 ^B	2.75±0.14 ^B	3.33±0.02 ^A	1.48	3.34	2.65±0.58
	GF	2.42±0.13 ^{CD}	2.22±0.11 ^D	2.80±0.12 ^B	2.59±0.11 ^{BC}	2.54±0.16 ^{BC}	3.26±0.10 ^A	2.14	3.33	2.64±0.35
Yeast/Mold (Y/M)	WF	1.84±0.08 ^B	2.51±0.11 ^A	2.31±0.04 ^A	#1.95±0.13 ^B	2.39±0.30 ^A	2.40±0.01 ^A	1.78	2.60	2.23±0.28
	GF	2.16±0.06 ^C	2.23±0.18 ^C	2.63±0.17 ^{BC}	3.15±0.26 ^A	3.05±0.20 ^{AB}	2.26±0.19 ^C	2.10	3.33	2.58±0.44
Coliform group (CG)	WF	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	GF	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Fecal streptococci (FS)	WF	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	GF	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Enterobacteriaceae (EB)	WF	#2.34±0.27 ^B	2.48±0.17 ^B	2.92±0.09 ^A	#2.35±0.04 ^B	3.08±0.05 ^A	2.37±0.02 ^B	2.15	3.11	2.59±0.33
	GF	3.36±0.18 ^A	2.35±0.12 ^C	3.06±0.15 ^{AB}	2.88±0.13 ^B	2.96±0.21 ^{AB}	2.75±0.19 ^{BC}	2.26	3.49	2.89±0.34
Lactobacilli (LB)	WF	<1	1.50±0.14 ^B	<1	1.39±0.12 ^B	1.72±0.10 ^A	<1	<1	1.78	1.27±0.30
	GF	1.45±0.21 ^{ABC}	1.86±0.13 ^A	1.16±0.21 ^C	1.69±0.13 ^{AB}	1.50±0.28 ^{ABC}	1.25±0.07 ^{BC}	1.01	1.95	1.48±0.29
pH	WF	6.63±0.18 ^A	6.59±0.04 ^{AB}	#6.61±0.01 ^A	#6.61±0.02 ^A	6.36±0.03 ^C	#6.41±0.01 ^{CD}	6.34	6.75	6.53±0.12
	GF	6.75±0.06 ^A	6.68±0.04 ^A	6.67±0.01 ^A	6.70±0.01 ^A	6.44±0.01 ^B	6.52±0.00 ^B	6.44	6.79	6.63±0.11
TVB-N (mg/100 g)	WF	12.60±0.99 ^B	12.46±0.20 ^B	11.48±0.20 ^B	14.35±0.50 ^A	15.05±0.50 ^A	14.35±0.50 ^A	11.34	15.40	13.38±1.39
	GF	12.39±0.30 ^B	12.32±0.20 ^B	12.11±0.10 ^B	13.30±0.10 ^{AB}	12.95±0.50 ^{AB}	14.14±0.20 ^A	12.04	14.28	12.87±0.81

Table 2. (Continue)

Parameters examined	Storage Time (day)										Statistical Values		
	Application form	1 st day	15 th day	30 th day	60 th day	90 th day	120 th day	Min.	Max.	Mean±SD			
Biogenic Amines (n=3) (mg/kg-ppm) (wet weight)	WF	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD
	GF	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD
<i>Tryptamine</i>	WF	1.10±0.04 ^{BC}	#1.17±0.04 ^{AB}	#1.15±0.03 ^{AB}	#1.22±0.04 ^A	0.99±0.12 ^D	1.05±0.07 ^{CD}	0.85	1.27	1.11±0.10			
<i>β-phenylethylamine</i>	GF	1.04±0.07 ^B	1.28±0.05 ^A	1.06±0.04 ^B	0.85±0.11 ^C	0.97±0.13 ^B	0.99±0.05 ^B	0.72	1.34	1.03±0.15			
	WF	#0.99±0.04 ^C	#0.89±0.04 ^D	#0.94±0.04 ^{CD}	#1.57±0.05 ^A	0.61±0.05 ^E	#1.24±0.02 ^B	0.56	1.64	1.03±0.31			
<i>Putrescine</i>	GF	0.93±0.05 ^C	1.74±0.07 ^A	1.14±0.03 ^B	0.93±0.04 ^C	0.65±0.06 ^D	1.17±0.03 ^B	0.56	1.80	1.09±0.34			
	WF	#0.70±0.08 ^D	#0.81±0.04 ^{BC}	#0.86±0.11 ^B	#0.82±0.08 ^{BC}	#0.97±0.06 ^A	0.75±0.03 ^{CD}	0.61	1.04	0.82±0.11			
<i>Cadaverine</i>	GF	0.46±0.06 ^B	0.67±0.11 ^A	0.73±0.10 ^A	0.66±0.06 ^A	0.69±0.15 ^A	0.71±0.04 ^A	0.39	0.86	0.66±0.12			
	WF	#0.36±0.03 ^C	0.27±0.03 ^D	#0.35±0.06 ^C	#1.51±0.03 ^A	#0.81±0.05 ^B	ND	ND	1.56	0.55±0.50			
<i>Histamine</i>	GF	0.25±0.03 ^B	0.23±0.03 ^B	ND	0.93±0.04 ^A	ND	ND	ND	1.00	0.24±0.34			
	WF	ND	ND	0.17±0.01 ^B	#0.84±0.02 ^A	ND	ND	ND	0.87	0.17±0.31			
<i>Tyramine</i>	GF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
	WF	#0.87±0.05 ^D	#1.02±0.12 ^C	#1.23±0.04 ^B	#1.73±0.09 ^A	#1.03±0.04 ^C	#1.06±0.07 ^C	0.80	1.85	1.16±0.29			
<i>Spermidine</i>	GF	1.04±0.04 ^E	1.32±0.04 ^B	1.10±0.06 ^D	1.10±0.03 ^D	1.25±0.01 ^C	1.36±0.08 ^A	0.99	1.47	1.20±0.13			
	WF	#0.99±0.05 ^E	#1.00±0.09 ^E	#1.30±0.04 ^B	#1.77±0.01 ^A	#1.21±0.06 ^C	#1.09±0.05 ^D	0.92	1.78	1.23±0.27			
<i>Spermine</i>	GF	1.32±0.05 ^A	1.33±0.02 ^A	1.25±0.03 ^B	1.17±0.05 ^C	1.33±0.03 ^A	1.36±0.03 ^A	1.12	1.40	1.29±0.07			
	WF	#0.94±0.04 ^B	#1.07±0.09 ^A	#1.22±0.01 ^D	#1.83±0.08 ^C	#1.04±0.09 ^B	#1.12±0.02 ^A	0.88	1.90	1.20±0.30			
Sensory analysis	GF	1.24±0.04 ^E	1.46±0.01 ^{CD}	1.07±0.10 ^B	1.18±0.04 ^A	1.26±0.02 ^D	1.42±0.02 ^C	0.97	1.47	1.27±0.14			
	WF	9.00±0.00 ^A	#7.71±0.31 ^B	#7.46±0.29 ^B	#6.21±0.21 ^C	5.75±0.50 ^C	5.16±0.36 ^D	4.83	9.00	6.88±1.36			
	GF	9.00±0.00 ^A	8.21±0.21 ^B	8.08±0.39 ^B	6.62±0.16 ^C	6.08±0.55 ^D	5.29±0.34 ^E	4.83	9.00	7.20±1.37			

SD: Standard Deviation, ND: Not Detected (<LOD), WF: Whole Fish, GF: Gutted Fish

#: ↓ Difference from the GF group is statistically significant (p<0.05)

A, B, C... → Different upper cases in the same row represent statistically significant differences between storage days (p<0.05)

4. Discussion and Conclusion

The freezing process, to be applied for protecting the appearance and texture, smell and taste, and extending the storage period of fish that are hunted/harvested freshly and are not subjected to any technological process provides advantages to consumers [32]. In the food safety of seafood, it is known that aquatic environment and relevant processes during hunting/harvesting and various production phases have a very close relationship with the hygienic quality of products [12].

The total numbers of aerobic mesophile microorganisms (TAM) in the FWF and FGF samples were found to decrease in the following days of the storage and increase again in the later days, and finally, on the last day of the storage they were found to be 2.12 ± 0.31 and 2.51 ± 0.04 \log_{10} cfu/g, respectively (Table 2). Similar findings were reached in the studies conducted with ungutted silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) [33], Nile tilapia fish (*Oreochromis niloticus*) [34], and tilapia fish (*Oreochromis mossambicus*) [35]. These researchers reported that the TAM numbers in the samples they examined decreased during the early days of the storage, and this might be because of the cold shock effect, and an increase has been observed in the following days of storage. The cold shock effect, which is caused by the freezing process, may bring about decreases in TAM number during the early periods of storage [36]. It was observed that the TAM numbers in the FWF and FGF samples have not exceeded 7 \log_{10} cfu/g, which is the limit according to the Regulation on Seafood [37]. A negative correlation (0.845) was detected between the amount of TAM and putrescine in the FGF samples ($p < 0.01$). The TAM numbers of the FGF samples detected in this study were found to be higher than those of the FWF samples. When a fish is gutted, its physical integrity is lost; and microorganism load may increase in the edible muscular parts because of the contaminations that occur in the gills and that are especially caused by internal organs during the gutting processes [38].

The total numbers of aerobic psychrophile microorganisms (TAP) in the FWF and FGF samples fluctuated throughout the storage period, decreased at the end of the storage and were found to be 5.20 ± 0.23 and 5.11 ± 0.24 \log_{10} cfu/g, respectively (Table 2). Similar to the findings of this research, the studies on whole pike-perch (*Sander Lucioperca*) [39] and fish burgers from deep flounder (*Pseudorhombus elevatus*) and brushtooth lizardfish (*Saurida undosquamis*) [40] reported that psychrotrophic microorganisms constituted the dominant group of microorganisms and decreased towards the end of the storage. Different findings were detected in different carp fish samples (*Cyprinus carpio*) stored at -18 °C for 90 days, and it was reported that the number of psychrotroph microorganisms increased during the storage period and this increase might be because of the contamination, which occurred during all of the preparation processes beginning from hunting, and storage temperature and time [41].

The numbers of *Pseudomonas* spp. (PS) increased in the FWF and FGF samples throughout the storage, and they were found to be 3.33 ± 0.02 and 3.26 ± 0.10 \log_{10} cfu/g, respectively, at the end of the storage (Table 2). Popelka et al. [32] found that the number of PS increased throughout the storage and was 2.85 ± 0.57 \log_{10} cfu/g on average at the end of the storage in the whole trout and trout fillets (*Oncorhynchus mykiss*) samples, which were stored at -18 °C for 180 days. They also reported that the number of PS remained at a lower level in the freezing method. Hasan et al. [42] detected the number of PS in silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) fillets to be 5.90 \log_{10} cfu/g. Ehsani and Jasour [39] reported that they could not detect any PS at the outset of the storage in the whole pike-perch (*Sander Lucioperca*) samples, but they reported that it was 1.89 \log_{10} cfu/g at the end of the storage. The increase in the *pseudomonas* species towards the end of the storage can be attributed to the better competing of waterborne *pseudomonas* species, which include obligate psychrophilic species, with other species and their ability to reproduce in cold environments [43]. It is considered that the different results on the number of PS in this study and other studies maybe because of the microbial load of the fish in the water that they hunt or differences in the temperature and duration of the storage.

It was observed that the numbers of yeast/mold (Y/M) in the FWF and FGF samples at the beginning of the storage were 1.84 ± 0.08 and 2.16 ± 0.06 \log_{10} cfu/g, respectively, they increased throughout the storage and there occurred a decrease in the FGF samples on the 120th day of the storage (Table 2). Unlike the results of this research, Khanipour et al. [44] reported that Y/M was not detected in the breaded kilka (*Clupeonella cultriventris*) samples stored at -18 °C for 120 days throughout the whole storage period; Javadian et al. [45] reported that they detected the number of Y/M in the whole rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) samples, which were stored at -18 °C for 90 days, to be 4.62 \log_{10}

cfu/g at the beginning of the storage, but there occurred a decrease after a 30-days storage period and this decrease might be because of the cold shock effect. While a positive correlation (0.671) was found between the number of Y/M and putrescine in the FGF samples ($p < 0.05$), a negative correlation (0.583) was detected between the number of Y/M and spermidine ($p < 0.05$).

The numbers of coliform group (CG) microorganisms in the FWF and FGF samples were found to be $< 1 \log_{10}$ cfu/g on the 1st day of the storage and no changes were detected in the number of CG until the 120th day of the storage (Table 2). According to the Regulation on Seafood [37], the legal limits for the number of CG microorganisms in frozen fish were set to be 160/g minimum and 210/g maximum. It was observed that the numbers of CG microorganisms in the examined samples were below these limits.

Enterococci are commonly found in nature and have a high potential to contaminate food. Therefore, they should be evaluated together with total aerobic mesophilic microorganisms and coliform group microorganisms rather than alone as an indicator of fecal contamination in foods [46]. The numbers of fecal streptococci (FS) in the FWF and FGF samples were found to be $< 1 \log_{10}$ cfu/g on the 1st day of the storage and no changes could be detected in the number of FS until the 120th day of the storage (Table 2). Bhosale and Patange [47] similarly reported that they could not detect any FS in the *Catla catla* (Bloch) samples throughout the storage period.

The number of *Enterobacteriaceae* (EB) can often be evaluated as a quality index during the processes of the gutting of internal organs, washing, and cooling of fish with the help of ice [48, 49]. While any significant difference was not observed between the numbers of EB in the FWF samples at the beginning and end of the storage, a decrease of about $0.60 \log_{10}$ cfu/g was detected in the FGF samples (Table 2). Unlike the results of this research, Cai et al. [50] reported that the number of EB in the Japanese sea bass (*Lateolabrax japonicus*) fillets, which were stored at -18°C for 90 days, was found to be $1.33 \log_{10}$ cfu/g at the beginning of the storage and the numbers of EB were low throughout the storage period. The researchers stated that this was an expected situation, which could be explained by the fact that these microorganisms tended to develop slowly at low temperatures and were not of competitive flora. Significant fluctuations ($p < 0.05$) were observed in the number of EB in the FWF and FGF samples. In the FWF samples, a significant positive correlation (0.849) between the number of EB and putrescine ($p < 0.01$), a negative correlation (0.657) between the number of EB and tryptamine ($p < 0.05$), and a significant negative correlation (0.733) between the number of EB and β -phenylethylamine were detected ($p < 0.01$). In the FGF samples, significant negative correlations ($p < 0.05$) were detected between the number of EB and β -phenylethylamine (0.665), tyramine (0.677), and spermine (0.635).

It was detected that the numbers of *Lactobacillus-Leuconostoc-Pediococcus* group microorganisms (LB) fluctuated in both two samples throughout the 120 days of storage, and they were found to be $< 1 \log_{10}$ cfu/g in the FWF samples and $1.25 \pm 0.07 \log_{10}$ cfu/g in the FGF samples at the end of the storage period (Table 2). It was observed that the fluctuations in the number of LB in the samples in both two groups were statistically significant ($p < 0.05$), and it is thought that these fluctuations maybe because the LB species in the samples are different or each LB species behaves differently against the cold shock effect. Some lactobacillus species are reported to be able to maintain their lives in freezing processes with their cold shock proteins [51].

In the studies conducted to determine the shelf life in different carp species, the low pH values detected in the samples at the beginning of the storage might be due to the amount of inorganic phosphate, occurred by degradation of ATP in muscle tissue or accumulation of lactic acid, occurred as a result of anaerobic glycolysis [52, 53]. While the pH value varies between 6.0-6.5 in fresh fish [54], the changes in pH that are observed throughout the storage are reported to depend on the characteristics of fish (such as species, size, muscle type, way of nutrition, hunger/satiety, pre-death stress) and environmental conditions (such as hunting/harvesting season, geographical location of the water where hunting is performed, composition of the water, storage conditions) [50, 55, 56]. In this study, it was observed that at the end of the storage period the pH values in the FWF and FGF samples were on average 6.53 ± 0.12 and 6.63 ± 0.11 , respectively, and remained below 6.80-7.00, reported as the limit for consumption [13].

Increases in the amount of TVB-N, which is one of the chemical methods used in determining the freshness of fish and fishery products, occur mainly as a result of enzymatic and microbial activities such as deamination of free amino acids, degradation of nucleotides, and oxidation of amino acids [57,

58]. In the FWF and FGF samples, it was detected that the TVB-N values increased throughout the storage period and were 13.38 ± 1.39 and 12.87 ± 0.81 on average at the end of the storage. The TVB-N values detected in this study were found to be similar to the findings detected in the silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) mince [59], while they were found to be higher than the values found in the whole trout and trout fillets (*Oncorhynchus mykiss*) samples [32].

Organoleptic properties are seen as an important parameter in assessing and a better understanding of shelf life and freshness in fish by consumers [60]. The samples were included in the "good" quality class in terms of sensory evaluations throughout the 120 days of storage. Tokur et al. [61] detected decreases in the sensory analysis (color, smell, taste, and overall acceptability) scores of the mirror carp (*Cyprinus carpio*) fillets, which were stored at $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 150 days, throughout the storage period, and reported that acceptability in fish and fishery products that are stored by freezing should be based on sensory evaluations. In the FWF and FGF samples, which were examined in parallel with the findings of these researchers, slow but statistically significant ($p < 0.05$) decreases were observed in the sensory analysis scores between 9.00 ± 0.00 and 5.16 ± 0.36 throughout the storage period.

The harmful effects of biogenic amines in terms of health are observed when they are taken with foods in great quantities or when deficiencies occur in the detoxification system of people who receive excess biogenic amines.

In the samples of both two groups examined in the study, it was found that tryptamine, β -phenylethylamine, cadaverine, tyramine, spermidine, and spermine levels except for putrescine level fluctuated throughout the storage process, and the difference between the analysis periods was statistically significant ($p < 0.05$). The amounts of putrescine and cadaverine were found to be higher in the FWF samples than those in the FGF samples. It was found that the amount of histamine in the FGF samples examined throughout the storage was below the limit of detection, while it could be detected only on the 30th and 60th days of the storage in the FWF samples, and its highest level was 0.87 ppm throughout the whole storage period (Table 2). Ehsani and Jasour [33] reported that the amount of histamine in the ungutted silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) was 27 ppm at the end of the storage, and Ekici et al. [51] reported that no histamine could be detected in the pearl mullet (*Chalcalburnus tarichi*) samples throughout the storage period. Spermidine and spermine were the amines detected at the highest amount in both two ways of application (Table 2). Bardocz [62] states that spermidine and spermine are the amines that are present in the natural structures of live cells. Yu et al. [63] reported that spermidine and spermine are polyamines that are naturally found in fish muscle and their amounts fluctuated mainly towards decreasing throughout the storage. Mohan et al. [64] reported that biogenic amine levels in fish might vary depending on the species, amount of free amino acid in muscles, contents of the digestive system at the time of death, and harvest season. General condition of a fish at the time of capture, hygienic conditions throughout the processes during hunting/harvesting and the storage, hygienic conditions of vehicles such as boat-vessel and level of their cooling systems, capacity of cooling units and hygienic conditions of transport systems may affect the occurrence of different biogenic amines in various fish species at different levels [33, 65]. The biogenic amines that were analyzed throughout the whole storage period were found to be much below the limit values permitted in terms of consumption. The biogenic amine concentrations determined in the samples in the study are lower than the findings in the bighead carp (*Aristichthys nobilis*) fish obtained by Hong et al. [66] and whole pike-perch (*Sander Lucioperca*) fish obtained by Ehsani and Jasour [39]. It is considered that these different results maybe because of the differences in the fish species, preparation of the samples, and storage times.

Regarding the findings on the samples that were stored by freezing, it was found that the TAP microorganisms constituted the dominant flora, the limit values on the microbiological quality permitted in terms of TAM microorganism numbers were not exceeded throughout the whole storage and the samples preserved their good quality properties. It was detected that fluctuations in the analyzed biogenic amine concentrations were observed throughout the storage period; however, the values detected in the samples were below the limit values suggested by the researchers. Although there is no significant difference between keeping the fish samples whole or gutted based on the average microbiological values, it was found that keeping carps whole is safer than keeping them gutted. Eating habits of people change in time and fish and other seafood consumption is increasing and they are taking place in diets more especially in developed countries. Fish and other seafood, a delicious and healthy food source, are among the foods that can easily spoil due to their nutritious compositions. Therefore,

to prevent the adverse effects of fish and other seafood on human health, risk factors arising from the products in this food group, their quality parameters, and legal limits should be determined; control activities, and protective and preventive measures to have complied with these parameters should be taken. In fish and seafood industry, protective and preventive measures to be taken from the time of harvest and/or hunting, control activities, implementing hygienic rules strictly, and revealing deviations from the detected quality parameters and limit values will make very significant contributions in terms of public health.

Acknowledgement

The Scientific Research Projects Coordination Unit of Van Yuzuncu Yil University supported this project (Project Number: 2009-SBE-D081).

References

- [1] Huss H.H., Reilly A., Emarek P. 2000. Prevention and control of hazard in seafood. *Food Control*, 11 (2): 149-156.
- [2] Erdem Z., Celik M. 2003. Su ürünleri yağlarının yapısı ve insan sağlığı açısından önemi. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, 1. Bölgesel Öğrenci Semineri, 99-103s, Adana.
- [3] Turan H., Kaya Y., Sonmez G. 2006. Balık etinin besin değeri ve insan sağlığındaki yeri. *Su Ürünleri Dergisi*, 23 (1-3): 505-508.
- [4] FAO 2012. The State of World Fisheries and Aquaculture, FAO Fisheries and Aquaculture Department, Rome.
- [5] Banks H., II R.N., Finne G. 1980. Shelf-life studies on carbon dioxid packaged finfist from the gulf of Mexico. *Journal of Food Science*, 45 (2): 157-162.
- [6] Yetim H. 1993. Biochemical and Structural Alterations of Restructured Fish Muscle as Influenced by Egg White, Tumbling and Storage Time. The Ohio State Uni. PhD Dissertation, 222p, Columbus, OH.
- [7] Chen H.C., Chai T. 1982. Micro flora of drainage from ice in fishing vessel fishholds. *Applied Environmental Microbiology*, 43 (6): 1360-1365.
- [8] Ward D.R., Baj N.J. 1988. Factors affecting microbiological quality of seafoods. *Food Technology*, 42 (3): 85-89.
- [9] Gram L., Huss H.H. 1996. Microbiological spoilage of fish and fish products. *International Journal of Food Microbiology*, 33 (1): 121-137.
- [10] Koutsoumanis K., Nychas G.J.E. 2000. Application of a systematic experimental procedure to develop a microbial model for rapid fish shelf life predictions. *International Journal of Food Microbiology*, 60 (2-3): 171-184.
- [11] Hisar S.A., Hisar O., Yanik T. 2004. Balıklarda mikrobiyolojik, enzimatik ve kimyasal bozulmalar. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 35 (3-4): 261-265.
- [12] Huss H.H. 1988. Fresh Fish Quality and Quality Changes. FAO Fisheries Series, Technical Paper No, 29, Rome, Italy, 132.
- [13] Varlik C., Ugur M., Gokoglu N., Gun H. 1993. Su ürünlerinde kalite kontrol ilke ve yöntemleri. *Gıda Teknolojisi Dergisi*, 17, İstanbul, 174.
- [14] ten Brink B., Damink C., Joosten H.M.L.J., Huis in't Veld J.H.J. 1990. Occurrence and formation of biologically active amines in foods. *International Journal of Food Microbiology*, 11 (1): 73-84.
- [15] Halasz A., Barath A., Simon-Sarkadi L., Holzapfel W. 1994. Biogenic amines and their production by microorganisms in food. *Trends in Food Science & Technology*, 5 (2): 42-49.
- [16] Silla Santos M.H. 1996. Biogenic amines: Their importance in foods. *International Journal of Food Microbiology*, 29 (2-3): 213-231.
- [17] Park J.S., Lee C.H., Kwon E.Y., Lee H.J., Kim J.Y., Kim S.H. 2010. Monitoring the contents of biogenic amines in fish and fish products consumed in Korea. *Food Control*, 21 (9): 1219-1226.
- [18] Shalaby A.R. 1996. Significance of biogenic amines to food safety and human health. *Food Research International*, 29 (7): 675-690.

- [19] Bodmer S., Imark C., Kneubühl M. 1999. Biogenic amines in foods: Histamine and food processing. *Inflammation Research*, 48 (6): 296-300.
- [20] Gokoglu N., Varlik C. 1995. Sardalya konservelerinin histamin biyojen amini yönünden incelenmesi. *Gıda*, 20 (5): 273-279.
- [21] Krizek M., Pavlicek T., Vacha F. 2002. Formation of selected biogenic amines in carp meat. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82 (9): 1088-1093.
- [22] Tolstorebrov I., Eikevik T.M., Bantle M. 2016. Effect of low and ultra-low temperature applications during freezing and frozen storage on quality parameters for fish. *International Journal of Refrigeration*, 63, 37-47.
- [23] Pavlov A., Dimitrov D., Penchev G., Georgiev L. 2008. Structural changes in common carp (*Cyprinus carpio* L.) fish meat during freezing. *Bulgarian Journal of Veterinary Medicine*, 11 (2): 131-136.
- [24] Erdem M.E., Bilgin S., Caglak E. 2005. Tuzlama ve marinasyon yöntemleri ile işlenmiş istavrit balığının (*Trachurus mediterraneus*, Steindachner, 1868) muhafazası sırasındaki kalite değişimleri. *Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi*, 20 (3): 1-6.
- [25] Pichhardt K. 1993. *Lebensmittelmikrobiologie, 3. Auflage parey*, Springer Verlag, Berlin.
- [26] Koburger J.A., Marth E.H. 1984. *Yeasts and Molds*. In Ed: Speck M.L. *Compendium of Methods for the Microbio Exam of Food*, Washington DC, 197-201.
- [27] Harrigan W.F., Mc Cance M.E. 1976. *Laboratory Methods in Food and Dairy Microbiology*. Academic Press Inc Ltd, London.
- [28] Manthey M., Karnop G., Rehbein H. 1988. Quality changes of European Catfish (*Silurus glanis*) from warm-water aquaculture during storage on ice. *International Journal of Food Science & Technology*, 23 (1): 1-9.
- [29] Eerola S., Hinkkanen R., Lindfors E., Hirvi T. 1993. Liquid chromatographic determination of biogenic amines in dry sausages. *Journal-AOAC International*, 76: 575-577.
- [30] Paulus K., Zacharias R., Robinson L., Geidel H. 1979. Kritischebetrachtungen zur "bewertenden prüfung mit skale als einemwesentlichen verfahren der sensorischen analyse. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 12 (1): 52-61.
- [31] Ozdamar K. 2010. *SPSS ile Biyoistatistik*. Kaan Kitabevi, 8. Baskı. Eskişehir, Türkiye, ISBN: 9756787076.
- [32] Popelka P., Jevinova P., Marcincak S. 2016. Microbiological and chemical quality of fresh and frozen whole trout and trout filets. *Potravinarstvo Slovak Journal of Food Sciences*, 10 (1): 431-436.
- [33] Ehsani A., Jasour M.S. 2012a. Determination of short-term icing and frozen storage characteristics of ungutted silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*). *Journal of Food Processing and Preservation*, 38 (2): 713-720.
- [34] Emire S.A., Gebremariam M.M. 2010. Influence of frozen period on the proximate composition and microbiological quality of Nile tilapia fish (*Oreochromis niloticus*). *Journal of Food Processing and Preservation*, 34 (4): 743-757.
- [35] Sajjan B., Hiregoudar S., Devadattam D.S.K., Veerangouda M., Ramachandra C.T., Nidoni U. 2015. The physico-chemical and microbiological characteristics of mechanically deboned tilapia fish [*Oreochromis mossambicus* (Peters)] meat under frozen condition. *Karnataka Journal of Agricultural Sciences*, 28 (3): 385-388.
- [36] Subramanian T.A. 2007. Effect of processing on bacterial population of cuttle fish and crab and determination of bacterial spoilage and rancidity developing on frozen storage. *Journal of Food Processing and Preservation*, 31 (1): 13-31.
- [37] Regulation on Seafood 2008. 10.03.1995 Resmi Gazete Sayısı: 22223, Değişik: RG-21/09/2008-27004).
- [38] Krizek M., Vacha F., Vorlova L., Lukasova J., Cupakova S. 2004. Biogenic amines in vacuum-packed and non-vacuum-packed flesh of carp (*Cyprinus carpio*) stored at different temperatures. *Food Chemistry*, 88 (2): 185-191.
- [39] Ehsani A., Jasour M.S. 2012b. Microbiological properties and biogenic amines of whole pike-perch (*Sander Lucioperca*, Linnaeus 1758): A perspective on fish safety during postharvest handling practices and frozen storage. *Journal of Food Science*, 77 (12): 664-668.

- [40] Mahmoudzadeh M., Motallebi A.A., Hosseini H. et al. 2010. Quality assessment of fish burgers from deep flounder (*Pseudorhombus elevatus*) and brushtooth lizardfish (*Saurida undosquamis*) during storage at -18 °C. Iranian Journal of Fisheries Sciences, 9 (1): 111-126.
- [41] Kordiovska P., Vorlova L., Borkovcova I. et al. 2006. The dynamics of biogenic amine formation in muscle tissue of carp (*Cyprinus carpio*). Czech Journal of Animal Science, 51 (6): 262-270.
- [42] Hasan R., Hassan M., Kumer S.M., Akter K., Rahman M. 2013. Microbiological risk assessment of frozen fishes in relation to their effects of different processing treatments. International Journal of Biosciences, 3 (7): 169-176.
- [43] Harder W., Veldkamp H. 1968. Physiology of an obligately psychrophilic marine Pseudomonas species. Journal of Applied Bacteriology, 31 (1): 12-23.
- [44] Khanipour A.A., Jorjani S., Soltani M. 2014. Chemical, sensory and microbial quality changes of breaded kilka (*Clupeonella cultriventris*) with tempura batter in production stage and during frozen storage. International Food Research Journal, 21 (6): 2421-2430.
- [45] Javadian S.R., Rezaei M., Soltani M., Kazemian M., Pourgholam R. 2013. Effects of thawing methods on chemical, biochemical, and microbial quality of frozen whole rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). Journal of Aquatic Food Product Technology, 22 (2): 168-177.
- [46] Temiz A. 2003. Gıdalarda Mikrobiyolojik Gelişmeyi Etkileyen Faktörler. Bölüm 1, "Gıda Mikrobiyolojisi". Editör: Ünlütürk A, Turantaş F, 3. Baskı, Meta Basım Matbaacılık Hizmetleri, İzmir, Türkiye.
- [47] Bhosale B.P., Patange S.B. 2002. Studies of frozen storage characteristics of a fresh water fish *Catla catla* (Bloch). Journal of Maharashtra Agricultural Universities, 27 (2): 191-196.
- [48] Zambuchini B., Fiorini D., Verdenelli M.C., Orpianesi C., Ballini R. 2008. Inhibition of microbiological activity during sole (*Solea solea* L.) chilled storage by applying ellagic and ascorbic acids. LWT-Food Science and Technology, 41 (9): 1733-1738.
- [49] Popovic N.T., Skukan A.B., Dzidara P. et al. 2010. Microbiological quality of marketed fresh and frozen seafood caught off the Adriatic coast of Croatia. Veterinarni Medicina, 55 (5): 233-241.
- [50] Cai L., Wu X., Li X., Zhong K., Li Y., Li J. 2014. Effects of different freezing treatments on physicochemical responses and microbial characteristics of Japanese sea bass (*Lateolabrax japonicas*) fillets during refrigerated storage. LWT-Food Science and Technology, 59 (1): 122-129.
- [51] Ekici K., Sagun E., Sancak Y.C., Sancak H., Yoruk I.H., Isleyici O. 2011. Dondurulmuş olarak muhafaza edilen inci kefalinde (*Chalcalburnus tarichi*, Pallas 1811) biyogen amin oluşumu ve mikrobiyolojik değişimlerin belirlenmesi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 22 (2): 93-99.
- [52] Liu D., Liang L., Xia W., Regenstein J.M., Zhou P. 2013. Biochemical and physical changes of grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) fillets stored at -3 and 0 °C. Food Chemistry, 140 (1-2): 105-114.
- [53] Abdollahi M., Rezaei M., Farzi G. 2014. Influence of chitosan/clay functional bionanocomposite activated with rosemary essential oil on the shelf life of fresh silver carp. International Journal of Food Science & Technology, 49 (3): 811-818.
- [54] Fennema O.R. 2000. Química de los alimentos. Zaragoza, España: Ed, Acribia, 1258.
- [55] Ocano-Higuera V.M., Marquez-Rios E., Canizales-Davila M., Castillo-Yanez F.J., Pacheco-Aguilar R., Lugo-Sánchez M.E., García-Orozco K.D., Graciano-Verdugo A.Z. 2009. Postmortem changes in cazon fish muscle stored on ice. Food Chemistry, Oct, 116 (4): 933-938.
- [56] Guzman N.G., Fernandez S., Lopez A.F., Rico M.R., Baviera J.M.B. 2015. Physico-chemical and microbiological changes in commercial tilapia (*Oreochromis niloticus*) during cold storage. Vitae, 22 (2): 140-147.
- [57] Gill T.A. 1990. Objective analysis of seafood quality. Food Reviews International, 6 (4): 681-714.
- [58] Song Y., Liu L., Shen H., You J., Luo Y. 2011. Effect of sodium alginate-based edible coating containing different anti-oxidants on quality and shelf life of refrigerated bream (*Megalobrama amblycephala*). Food Control, 22 (3-4): 608-615.
- [59] Asgharzadeh A., Shabanpour B., Aubourgb S.P., Hosseini H. 2010. Chemical changes in silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) minced muscle during frozen storage: Effect of a previous washing process. Grasas Y Aceites, 61 (1): 95-101.

- [60] Bao Y., Zhou Z., Lu H., Luo Y., Shen H. 2013. Modelling quality changes in Songpu mirror carp (*Cyprinus carpio*) fillets stored at chilled temperatures: comparison between Arrhenius model and log-logistic model. *International Journal of Food Science & Technology*, 48 (2): 387-393.
- [61] Tokur B., Ozkutuk S., Atici E., Ozyurt G., Ozyurt C.E. 2006. Chemical and sensory quality changes of fish fingers, made from mirror carp (*Cyprinus carpio* L., 1758), during frozen storage (-18 °C). *Food Chemistry*, 99 (2): 335-341.
- [62] Bardocz S. 1995. Polyamines in food and their consequences for food quality and human health. *Trends in Food Science & Technology*, 6 (10): 341-346.
- [63] Yu D., Xu Y., Jiang Q., Yang F., Xia W. 2016. Freshness assessment of grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) fillets during storage at 4 °C by physicochemical, microbiological and sensorial evaluations. *Journal of Food Safety*, 37 (2): e12305.
- [64] Mohan C.O., Ravishankar C.N., Srinivasa Gopal T.K., Ashok Kumar K., Lalitha K.V. 2009. Biogenic amines formation in seer fish (*Scomberomorus commerson*) steaks packed with O₂ scavenger during chilled storage. *Food Research International*, 42 (3): 411-416.
- [65] Silva T.M., Sabaini P.S., Evangelista W.P., Gloria M.B.A. 2011. Occurrence of histamine in Brazilian fresh and canned tuna. *Food Control*, 22 (2): 323-327.
- [66] Hong H., Luo Y.K., Zhou Z.Y., Bao Y.L., Lu H., Shen H.X. 2013. Effects of different freezing treatments on the biogenic amine and quality changes of bighead carp (*Aristichthys nobilis*) heads during ice storage. *Food Chemistry*, 138 (2-3): 1476-1482.

Araştırma Makalesi / Research Article

Av Tüfeklerinde Bulunan Kilit Parçasının Tasarım Optimizasyonu ve Malzeme Özelliklerinin İyileştirilmesi

Hatice VAROL ÖZKAVAK^{1*}, Mustafa Reşit USAL²

¹*Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO, Makine ve Metal Teknolojileri Böl., Isparta*

²*Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Isparta*

(ORCID: 0000-0002-0314-0119) (ORCID: 0000-0003-1823-4879)

Öz

Genel olarak av tüfeklerinde darbe şeklinde yüke maruz kalan parçalar hasara uğramaktadır. Bu tür parçalarda meydana gelen hasarlar doğru olmayan malzeme seçimi ve ısıl işlem parametrelerinin seçilmesi ile uygunsuz geometriden kaynaklandığı belirlenmiştir. Bu çalışmada Türkiye’de imalatı yapılan av tüfeklerinde bulunan ve kritik öneme sahip “kilit” parçasında meydana gelen kırılma hasarı ve bu hasarın önlenmesi ele alınmıştır. Bu amaçla hali hazırda tüfek imalatında kullanılan AISI 4140 ve AISI 4340 düşük alaşımlı çeliklerinin yanında düşük maliyetli AISI 1040 ve AISI 1050 çelikleri kilit parçası malzemesi olarak seçilmiştir. Seçilen bu malzemelere değişik ısıl işlem uygulanarak mekanik özelliklerde iyileştirme amaçlanmıştır. Ayrıca mevcut geometri ANSYS paket programı ile analiz edilerek gerilme yığılma bölgeleri belirlenmiştir. Çalışma sonunda en uygun malzemenin normalize; yağda sertleştirme ve 500C’de temperleme işlemi uygulanmış AISI 4340 düşük alaşımlı çelik olduğu belirlenmiştir. ANSYS analizleri incelendiğinde geometriden dolayı parçada gerilme yığılma bölgeleri olduğu ve bunu engellemek için tasarımda iyileştirmenin gerekliliği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Av tüfeği, Hasar analizi, Isıl işlem, Sonlu elemanlar analizi.

Design Optimization of Lock Part of Shotgun and Improvement of Material Properties

Abstract

In general, the impact load exposed components of hunting and sport shotguns damaged. It was discovered that the reasons for fracture of locking block are: incorrect material selection, unsuitable heat treatment parameters and dimensional geometry problems. In this study, the most trouble experienced in the shotgun "lock" part is intended to discover breakage failure reasons. For this purpose, the material currently used in the market as AISI 4140 and AISI 4340 low alloy steel; AISI 1040 and AISI 1050 steel is chosen by applying heat treatment is intended to improve the mechanical properties appropriate to the material. In addition, the geometry was analyzed with the ANSYS package program to determine the stress accumulation zones. At the end of the study, it was determined that the most suitable material was AISI 4340 low alloyed steel which was subjected to hardening and quenching at 500C with normalization process. ANSYS analysis revealed that stress concentration zones due to the part geometry. To prevent this, the design has concluded the necessity of improvement.

Keywords: Shotgun, Failure analysis, Finite element analysis, Heat treatment.

1. Giriş

Çeşitli mühendislik yapılarını oluşturan sistemlerin, elemanların ve parçaların servise sunulmalarının daha başında veya servis süresince fonksiyonlarını yitirerek iş göremez ve kullanılamaz hale gelmeleri, beklenen performansı sergileyememeleri veya kullanılmaya devam edilmelerinin tehlikeli durum oluşturmasına hasar denir. Mühendislikte istenmeyen bir olay olan hasar 3 farklı seviyede

**Sorumlu yazar: haticevarol@sdu.edu.tr

Geliş Tarihi: 21.09.2018, Kabul Tarihi: 11.04.2019

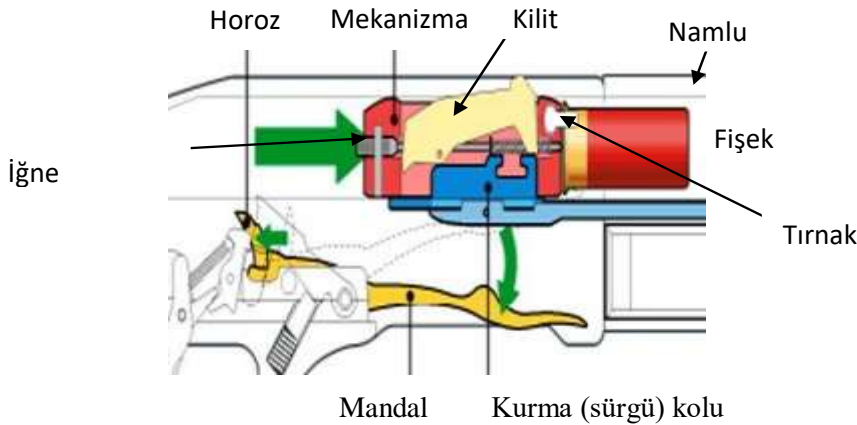
meydana gelir. Hasarın en basit seviyesinde makine elemanı çalışır ancak kendisinden beklenen performansı yerine getiremez. Biraz daha ilerlemiş hasarlarda makine elemanı kendisinden beklenen fonksiyonları emniyetsiz bir şekilde yerine getirir. Hasarın en son aşamasında ise makine elemanı tamamen kullanılamaz hale gelir. Makine elemanının taşıyabileceği yüke ek olarak teknolojik hataların neden olduğu gerilmeler de eklenirse makine elemanı aşırı zorlanmış olur [1, 2]. Teknolojik hatalar; tasarım sırasında yapılan hatalar, malzeme içindeki hatalar, imalat esnasında yapılan hatalar, montaj hataları ve uygun olamayan çalışma şartları olmak üzere sınıflandırılabilir [5]. Silah piyasasında av tüfeği imalatı ön plana çıkmaktadır. Av tüfeği imalatında ergonomi, güvenilirlik, fonksiyonellik ve ekonomik olması hedeflenmektedir. Çalışmalar genellikle bu amaçları gerçekleştirmek için yapılmış olup üretim sırasında yapılan hatalar üzerine yoğunlaşmış; üretim sonrası yapılan hasarlar pek ele alınmamıştır [6]. Av ve spor amaçlı tüfeklerde en fazla darbe şeklinde yüke maruz kalan parçalar hasara uğramaktadır [7, 12]. Çalışmada av tüfeklerinde bulunan kritik parçalardan “kilit” parçasında meydana gelen erken kırılma hasarının nedeni ve önlenmesi ele alınmıştır. Bu amaçla kilit parçası için uygun malzeme seçiminin yanında bu malzemeye uygulanacak ısıtma işlem parametreleri belirlenmiştir. Çalışmada ayrıca sistemin izin verdiği ölçüde tasarım değişikliğine gidilerek halen kullanılmakta olan ve tasarımı değişmiş haldeki gerilme yığılma bölgelerinin nümerik analizi ANSYS paket programı kullanılarak yapılmıştır.

Falah vd., [9] makalelerinde bir otomobile ait hareket düzeninde bulunan biyel mekanizmasındaki hasarı incelemişlerdir. Biyel ve diş açılmış parça ve sarıcı parça olmak üzere iki parçanın birleştirilmesinden oluşmuştur. Falah ve arkadaşları hasara uğramış parçayı hasarın sebebini belirlemek amacıyla değerlendirilmişlerdir. Yazarlar hasarın değerlendirilmesinde gözle muayene, fotoğraf kayıtları, kimyasal analiz, sertlik ölçümleri ve metalografik incelemeleri kullanmışlardır. Bunun yanında yazarlar hasar yüzeyini incelemek için SEM yöntemini de kullanmışlardır. Çalışmada hasarın diş açılmış parçadaki malzeme hataları ve yanlış uygulanan ısıtma işlemlerin neden olduğu parçanın boyun bölgesinde meydana gelen yorulma çatlaklarında oluştuğunu belirlenmiştir. Kimyasal analiz yapılan parçanın analiz sonucunda yeterince sertleştirilemediği sonucuna varılmıştır. Spektrum analizleri ve sertlik ölçümleri hasara uğrayan parçanın AISI 8620 çeliği olduğunu göstermiştir. Falah ve arkadaşları yaptıkları hasar analizi çalışmalarını biyel dişli parçasının hasarının birincil nedeninin malzeme hatalarından kaynaklandığı şeklinde sonuçlandırmışlardır. Sz vd., [10], çalışmalarında buhar türbin kanadında oluşan hasarının nedenini incelemişlerdir. Sz ve arkadaşları, hasara uğrayan parçaların onarım ve çalışma geçmişini gözden geçirmişlerdir. Bu çalışmalara göre kazadan 6 ay önce makineye bazı tamiratlar uygulanmıştır. Önceden saptanan nemden kaynaklanan erozyonunun tekrarlanmasını önlemek için malzeme ilavesi yapılmıştır. Kobalt çubuk koruma amacıyla kanatlara kaynaklanmıştır. Ama sadece bu yöntem yeterli kalmamıştır. Penetran sıvı ile muayene sonucu 3. ve 4. kanatların geçmeler kırılmıştır. Araştırmacılar gözle incelemeyi analiz yöntemine geçmişlerdir. Yapılan incelemede 3. ve 4. kanatların geçmelerinde oluşan kırılmalar kaynağın kanatlara üniform şekilde uygulanmadığını göstermektedir. Dikkatli bir incelemeyle kanatların kenarındaki takipler sonucu kıyı izleri gözlemlenebilmektedir. Kırılan malzemenin metalografik çalışmalar sonucu kaynak sırasında geçmelerde meydana gelen aşırı ısınmanın dikkate alınması gerekliliğinin altı çizilmiştir. Sz ve diğ., kırılan parçaların doğal frekanslarını ölçmüşlerdir. Bu ölçümü Klister tip 8720 A 500 akselerometre ile yapılmıştır ve kırılan parçalarla sağlam parçaların doğal frekansları karşılaştırmışlardır. Sz ve arkadaşlarının ele aldıkları 37,5 MW, L-0 devirli buhar türbini için yapılan ölçümler ve gözlemler; önceden yapılan tamirlerin hasarın esas sebebini teşkil ettiğini göstermiştir. Anormal kaynak malzemenin uygulanması kanadın normal frekansını değiştirmektedir ve titreşimlere neden olmaktadır. Rotor üzerindeki kanadın yenilenmesi sonucu yapılan doğal frekans ölçümlerinde herhangi bir anormalliğe rastlanmamıştır. Das vd., [11], kullanıma alındıktan birkaç ay sonra erken hasara uğrayan süspansiyon bobin yayını incelemiştir. Hasara uğramış yayın mikro yapısı SEM yöntemiyle incelendiğinde küçük taneli temperlenmiş martenzit olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu yöntemle yapılan incelemede yüzeyde çatlakların olduğu belirlenmiştir. Bu da bilyeli dövme işleminin uygun şekilde yapılmadığının bir göstergesidir. Optik mikroskopla inceleme sonucunda ise oksit inklüzyonlarına rastlanmıştır. Ayrıca kırık yüzeyinde bulunan çizik ve çentiklerin yorulma hasarının önemli belirtileridir. Çalışmanın sonunda Das ve arkadaşları incelenen bobin yayında oluşan erken hasarın esas nedeninin bilyalı dövme işleminin uygunsuz şekilde yapılması olduğu ve aşırı oksitlenme inklüzyonlarının varlığı da olayı daha fazla şiddetlendirdiği sonucuna varmışlardır. Özmen ve arkadaşları [7], yaptıkları çalışmada av tüfeklerinin statik, dinamik ve yorulma davranışlarını

incelemişlerdir. Doruk vd. [13] ;yaptıkları çalışmada av tüfeklerinde meydana hasarı ANSYS programı kullanarak analiz etmişlerdir. Bu çalışmada piyasada av tüfek üretiminde hali hazırda kullanılan “Kilit” parçasında meydana gelen hasar incelenerek önlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla kilit parçası malzeme ve çalışma şartları açısından incelenmiştir. Çalışmada ayrıca ANSYS programı kullanarak gerilme analizleri yapılmıştır. Gerilme analizlerine göre kritik bölgeler belirlenmiş belirlenen bölgeler için sistemin elverdiği ölçüde tasarım değişikliğine gidilmiştir. Yeni tasarım için analizler yapılmıştır. Bu çalışma ile av tüfekleri için kritik öneme sahip kilit parçası için erken hasar oluşumu engellenerek literatüre ve üretim yapan sektöre katkı sağlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada av tüfeklerinde kullanılan ve en fazla kırılma hasarına uğrayan kilit parçasının hasarı ele alınmıştır. Kilit parçasının ateşleme öncesi tüfekteki konumu Şekil 1’de verilmekte olup mekanizma ile birlikte hareket ederek dolu fişegın patlama öncesi desteklenmesini sağlamaktadır. Deneysel ve nümerik inceleme olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda doğru malzeme ve bu malzemeye uygulanacak ısıl işlemlerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmada ayrıca parça üzerindeki meydana gelen gerilmelerin dağılımını belirlemek amacıyla statik analiz yapılmıştır. Böylelikle mevcut tasarımda gerilme yığılma bölgeleri değerlendirilmiş olup buna göre sistemin elverdiği ölçüde tasarım değişikliğine gidilerek gerilme yığılmalarını ortadan kaldırmak amaçlanmıştır.



Şekil 1. Ateşleme öncesi mekanizma içinde kilit parçasının pozisyonu [4]

2.1. Deneysel Çalışmalar

Çalışmada uygun malzemenin belirlenmesi amacıyla piyasada av tüfek imalatında kullanılan AISI 4340 ve AISI 4140 düşük alaşımlı çeliklerinin yanında ekonomik olan AISI 1040 ve AISI 1050 sade karbonlu çelikler kullanılmıştır [3, 14, 15]. Ancak bu malzemelerin dayanımları bu haliyle yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle bu malzemelere ısıl işlem uygulanması gerekmektedir. Kilit parçasının statik yüklemeye altındaki mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla çekme deney numuneleri; dinamik ve darbeli yüklemeye şartlarındaki mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla ise çentik darbe ve üç noktadan eğme numuneleri hazırlanmıştır. Charpy çentik darbe deneylerinde kullanılacak V çentikli numuneler için TS EN 10045- Charpy Deneyi standardı ve eğme deneylerinde kullanılacak numuneler için TS 205-1 EN ISO 7438 standardı kullanılmış olup numuneler bu standartlara göre hazırlanmıştır. Numune imalat işlem parametreleri hasara neden olmayacak şekilde seçilmiştir. Çalışmada ele alınan kilit; darbeli yükler altında çalışan ve gerilme yığılma bölgelerinin oluşmasına neden olabilecek tasarımda imal edilmiş bir parçadır. Bu nedenle üç noktadan eğme deneylerinde kilit parçasını temsil etmesi açısından çentikli darbe numuneleri kullanılmıştır. Sertlik deneylerinde üç farklı bölgeden ölçüm yapılarak ortalama sertlik değeri alınmıştır. Sertlik deneyleri için diğer deneyler için hazırlanan bulunan numuneler kullanılmıştır. Mekanik deneyler öncesi numunelere değişik ısıl işlem uygulanarak en uygun malzeme ve ısıl işlem parametrelerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Isıl işlem parametreleri her bir malzemeye özgü belirlenmiş olup Tablo 1’de verilmektedir.

Tablo 1. Malzemelere uygulanan ısı işlemler

Malzeme	Uygulanan Isıl İşlemler
AISI 1040	Satın alındığı gibi, 900°C'de Normalize işlemi, Suda sertleştirme(845 °C) ve 315 °C'de Temperleme işlemi, Suda sertleştirme ve 425°C'de Temperleme işlemi, Suda sertleştirme ve 540 °C'de Temperleme işlemi, Yağda sertleştirme(855 °C) ve 205 °C'de Temperleme işlemi, Yağda sertleştirme ve 315 °C'de Temperleme işlemi,900 °C Normalize işlemi +Suda sertleştirme ve 425 °C'de Temperleme işlemi
AISI 1050	Satın alındığı gibi, 900°C'de Normalize işlemi, Yağda sertleştirme(845 °C) ve 205 °C'de Temperleme işlemi, Yağda sertleştirme ve 315 °C'de Temperleme işlemi, Suda sertleştirme(830 °C) ve 315 °C'de Temperleme işlemi, Suda sertleştirme(830 °C) ve 425 °C'de Temperleme işlemi, Suda sertleştirme ve 500 °C'de Temperleme işlemi, Normalize işlemi + Suda sertleştirme ve 315 °C'de Temperleme işlemi
AISI 4140	Satın alındığı gibi, 870°C'de Normalize işlemi, Suda sertleştirme(840 °C) ve 315 °C'de Temperleme işlemi, Suda sertleştirme ve 540 °C'de Temperleme işlemi, Yağda sertleştirme(850 °C) ve 315 °C'de Temperleme işlemi, Yağda sertleştirme ve 540 °C'de Temperleme iş. Normalize işlemi + Suda sertleştirme ve 315 °C'de Temperleme işlemi
AISI 4340	Yağda sertleştirme(885 °C) ve 220 °C'de Temperleme işlemi, Yağda sertleştirme ve 350 °C'de Temperleme işlemi, Yağda sertleştirme ve 500 °C'de Temperleme işlemi,Normalize işlemi + Yağda sertleştirme ve 220 °C'de Temperleme işlemi, Normalize işlemi + Yağda sertleştirme ve 350 °C'de Temperleme işlemi, Normalize işlemi + Yağda sertleştirme ve 500 °C'de Temperleme işlemi

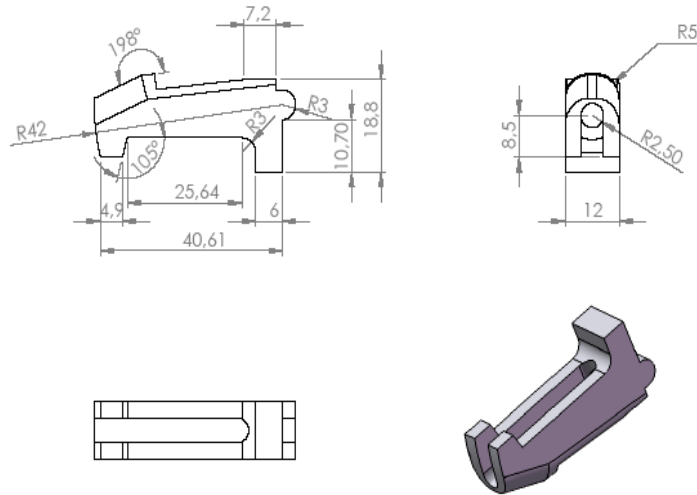
2.2. Nümerik Çalışmalar

Bazı makine parçalarında malzeme seçiminin doğru yapılması hasarı önlemede tek başına yeterli olamamaktadır. Bu durum hasar analizi incelemelerinde tasarım iyileştirme çalışmalarını da önemli kılmaktadır. Bu nedenle çalışmanın ikinci aşaması tasarımda sistemin elverdiği ölçüde değişiklik yapılarak hasarın önlenmesini içermektedir. Kilit parçasının nümerik analizleri için ANSYS 10.0 versiyon paket program kullanılmıştır. Analizlerde kullanılan malzeme özellikleri Tablo 2'de verilmektedir.

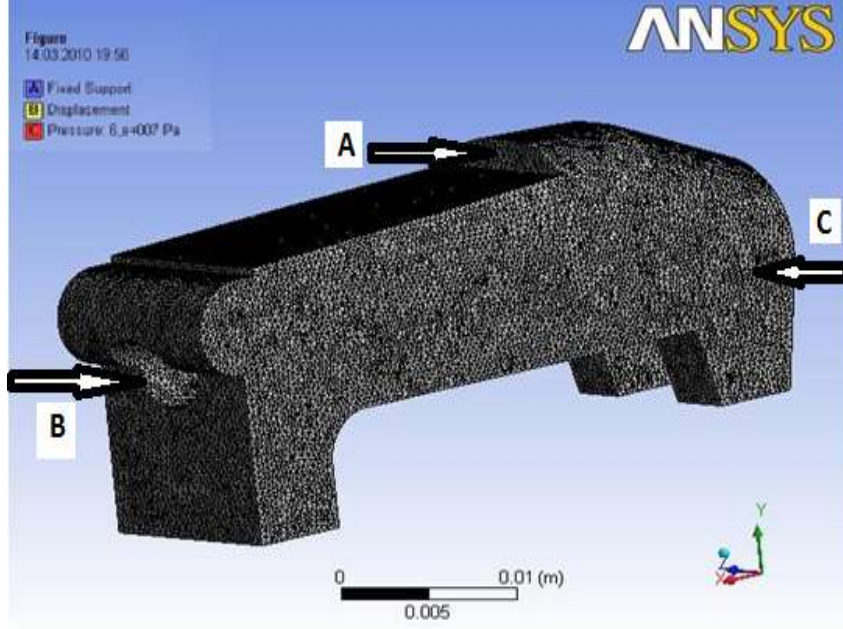
Tablo 2. Analizlerde kullanılan AISI 4340 çeliğinin mekanik özellikleri [16]

Young Modülü	205 GPa
Yoğunluk	7850 kg/m ³
Poisson oranı	0.29
Akma Dayanımı	1350 MPa
Çekme Dayanımı	1467 MPa

ANSYS programı parçanın kullanım esnasında maruz kaldığı gerilme ve şekil değiştirme miktarlarının belirlenmesini sağlamaktadır. Bu amaçla kilit parçasının hali hazırdaki şekil ve boyutları analizlerde kullanılmıştır(Şekil 2).

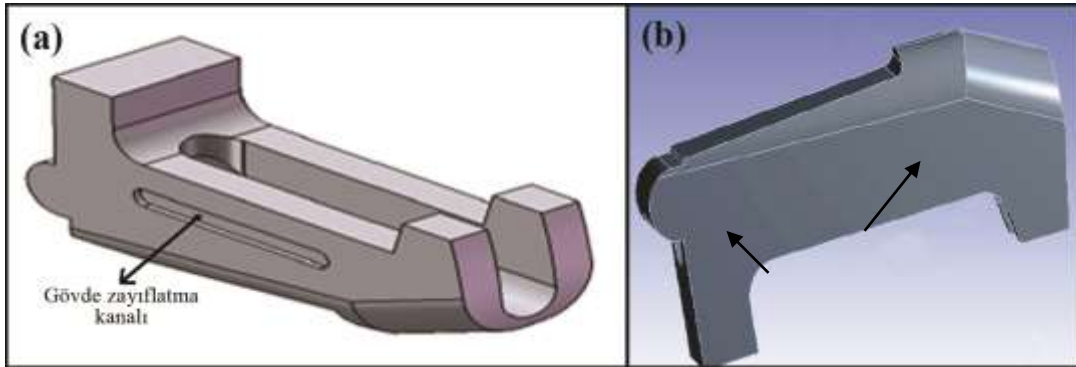
**Şekil 2.** Hali hazırda kullanılan Kilit parçasının geometrik özellikleri (mm)

Av ve spor tüfeklerinde kilit parçası, namlu içerisinde oluşan maksimum basıncın 160MPa'lık kısmını ateşlenmiş barutun hızla yanarak genişlemesiyle namluda maksimum doğrudan karşılamaktadır [12]. Bu basınç kilit parçasının tırnakları ve üst kısmında bulunan omuz tarafından karşılanmaktadır. ANSYS analizlerinde bu basınç değerleri kullanılmıştır. Kırılan parça resimleri incelenerek ve kilit parçasının üzerine gelen kuvvetler dikkate alınarak kilit parça üzerine uygulanan kuvvet bölgeleri Şekil 3'te verilmektedir.



Şekil 3. Analizlerde Kilit parçasına uygulanan kuvvet bölgeleri

Çalışmada kritik gerilme yığılma bölgeleri belirlendikten sonra sistemin elverdiği ölçüde keskin kenarlar yuvarlatılması ve et kalınlığı azaltılması şeklinde tasarımda ayrı ayrı değişikliğe gidilmiştir. Yeni geometrilerin analizleri yapılarak gerilme yığılma bölgeleri yeniden incelenmiştir. Kilit parça üzerinde yapılan yeni tasarımlar Şekil 4'te verilmektedir.



Şekil 4. Tasarımı değiştirilen Kilit parçası (a) Kesitte zayıflatma, (b) keskin köşelerin yuvarlatılması

3. Bulgular ve Tartışma

Dünya genelinde av tüfeklerinde genellikle AISI 4340 ve AISI 4140 düşük alaşımlı çelikler kullanılmaktadır. Çalışmada bu malzemelerin yanında daha ekonomik olan AISI 1040 ve AISI 1050 sade karbonlu çelik malzemeler de seçilmiştir. Seçilen malzemelerin işlem piyasadan temin edildiği haldeki mekanik özellikleri Tablo 3'de verilmiş olup yetersizdir.

Tablo 3. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemelerin mekanik özellikleri

Malzeme	Sertlik Değeri (BSD)	Akma Dayanımı (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Kesit Daralması (%)
AISI 1040	150	318	414	19,8	63,4
AISI 1050	156	389	467	18,1	56,1
AISI 4140	240	555	673	17,8	69,2
AISI 4340	165	608	787	17,3	66,4

Mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla her bir malzeme grubuna farklı işlem şartlarında ısıl işlem uygulanmıştır. Isıl işlem uygulanmış numuneler ilk olarak çekme deneyine tabi tutulmuştur. Çekme deneyinde malzemelerin dayanım değerlerinin yanında sünekliğin belirlenebilmesi için kopma uzaması ve kesit daralması büyüklükleri belirlenmiştir. AISI 1040 ve AISI 1050 malzemelerine ait dayanım değerleri Tablo 4’de verilmektedir. AISI 4140 ve AISI 4340 malzemelerine ait dayanım değerleri Tablo 5’te verilmektedir.

Tablo 4. Isıl işlem uygulanan AISI 1040 ve AISI 1050 malzeme mekanik özellikleri

Uygulanan Isıl İşlem	Sertlik Değeri (BSD)	Akma Dayanımı (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Kesit Daralması (%)	Kırılma Kuvveti (kN)	Kırılma Enerjisi (J)
AISI 1040							
900 Nr	173	401	549	30,7	69,3	24,75	130
SS + 315 T	431	610	753	26,3	56,1	22,75	116
SS + 425 T	344	601	744	27,1	57,9	24,75	124
SS + 540 T	277	576	708	28,4	64,1	-	176
YS + 205 T	251	576	710	27,6	52,3	-	166
YS + 315 T	245	561	707	28,4	53,7	-	184
Nr +SS+425 T	371	631	759	29,7	60,3	-	138
AISI 1050							
900 Nr	173	401	549	30,7	69,3	32	24,75
SS + 315 T	431	610	753	26,3	56,1	30	22,75
SS +425 T	344	601	744	27,1	57,9	40	24,75
SS + 540 T	277	576	708	28,4	64,1	17,50	-
YS + 205 T	251	576	710	27,6	52,3	28,75	-
YS +315 T	245	561	707	28,4	53,7	26	-
Nr +SS+425 T	371	631	759	29,7	60,3	-	-

Tablo 5. Isıl işlem uygulanan AISI 4140 ve AISI 4340 malzeme mekanik özellikleri

Uygulanan Isıl İşlem	Sertlik Değeri (BSD)	Akma Dayanımı (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Kesit Daralması (%)	Kırılma Kuvveti (kN)	Kırılma Enerjisi (J)
AISI 4140							
870 Nr	341	701	1005	18,3	56,1	46,65	62
SS + 315 T	447	1279	1457	9,1	34,3	60,70	42
SS +540 T	316	837	919	13,1	35,9	56,90	46
YS + 315 T	431	1267	1430	9,7	41,1	46,40	46
YS + 540 T	299	817	899	15,6	57,2	63,50	52
Nr+S+315T	439	1250	1403	10,8	35,9	55,50	46
AISI 4340							
900 Nr	363	837	1366	13,4	39,4	48,75	72
YS+ 220 T	509	1611	1803	11,1	38,2	64,50	50
YS + 350 T	484	1570	1696	11,5	41,7	57	40
YS + 500 T	456	1097	1201	14,3	50,1	46	68
Nr+YS+220T	511	1628	1821	12	39,3	70,50	68
Nr+YS+350T	477	1508	1709	12,4	42,1	60,25	48

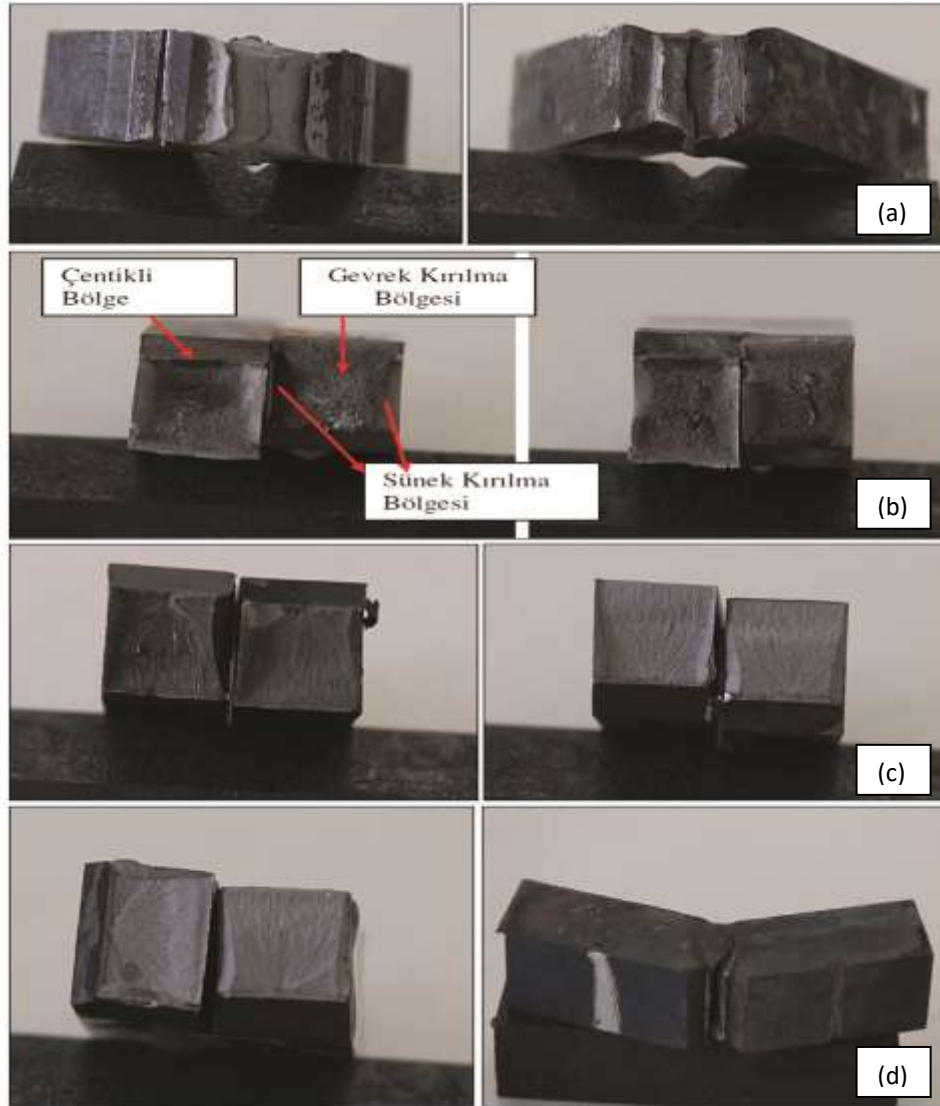
Tablo 4-5 incelendiğinde kesit daralması ve kopma uzaması değerleri açısından sade karbonlu çelikler daha yüksek değerler verirken; dayanım değerleri olarak AISI 4340 malzeme en yüksek değeri vermiştir. Ancak dayanım ve süneklik değerlerinden birisinin yüksek olması yetersiz bir durumdur. Tablo 4-5 incelendiğinde ise en yüksek akma ve çekme dayanımı AISI 4340 malzemede elde edilmiştir. AISI 4140 çelik malzeme sade karbonlu çeliklere göre daha yüksek dayanım değerlerine erişememiştir.

Temperleme işlem sıcaklığı arttıkça dayanım değerleri düşerken; 4 malzeme grubu içinde temperleme işleminin bir sonucu olarak kopma uzaması ve kesit daralması değerleri artmaktadır. Ancak sade karbonlu çeliklerde temperleme işlemi daha etkilidir. Değişik ısı işlem şartlarında yüksek dayanım değerleri ve düşük olmayan süneklik değerleri AISI 4340 çelik malzemede elde edilmiştir. Çekme deneyi sonuçları statik yükleme altında çalışan malzemeler için dikkate alınacak bir değerdir. Çalışmada statik analiz namluda meydana gelen basıncın parçada oluşturduğu gerilme dağılımını belirlemek amacıyla yapılmıştır. Çalışmada ele alınan kilit parçası dinamik yükleme altında çalışmaktadır. Bu nedenle çekme deneyinin yanında çentik darbe, 3 noktadan eğme deneyleri yapılmıştır. Malzemeler aşınmaya maruz kaldıklarında sertlik değerleri önem kazanmaktadır. Çalışmada ele alınan kilit parçası aşınmaya maruz kaldığı için malzemelerin belirli bir sertlik değerinde olması gerektiği için numunelerin sertlik değerleri de ölçülmüş ve en iyi sertlik değeri AISI 4340 çelik malzemede elde edilmiştir (Tablo 4-5). Dinamik yük veya darbelere maruz kalan parçaların üzerine gelen bu yükleri aktarması veya absorbe etmesi beklenir. Av tüfekleri barutun ateşlenmesi ile meydana gelen basıncın mekanizmayı aktif hale getirmesi prensibi ile çalışmaktadır. Ateşlenme sonucu meydana gelen ani basınç artışı tüfeklerdeki kilit parçanın darbeli yüklere maruz kalmasına neden olmaktadır. Darbeli yük etkisinde çalışan kilit parçada görülen erken hasar bu yükleme esnasında meydana gelmektedir. Bu nedenle kilit parça için seçilen malzemenin ve bu malzemeye uygulanan ısı işlem parametreleri yüksek darbe enerjisini absorbe edebilecek şekilde olması gerektiği için seçilen malzemelerin darbe dirençleri incelenmiş ve en yüksek kırılma enerjisi değeri AISI 4340 malzemede elde edilmiştir. Ayrıca bu malzemenin temperleme sıcaklığı arttıkça kırılma enerjisi değerinin arttığı da gözlemlenmiştir (Tablo 4-5). Çalışmada V çentik açılmış numunelere üç noktadan eğme deneyi uygulanarak basınç şokuna maruz kalan kilit parçanın davranışı benzetilmeye çalışılmıştır. Deney sonuçlarına göre kırılmanın gerçekleştiği en yüksek kuvvet değeri belirlenmiştir. Hasar meydana geldikten sonra bu kuvvet hızla düşmektedir. Bu nedenle elde edilen en yüksek değer dikkate alınmıştır. En yüksek değerler AISI 4340 malzemede elde edilmiştir. Bu nedenle en uygun malzeme AISI 4340 olduğu belirlenmiştir (Tablo 4-5). Çalışmada numunelere uygulanan ısı işlemlerin darbe direncine olan etkisini belirlemek ve mekanik deney sonuçlarını desteklemek amacıyla kırık yüzeyleri metalografik incelemeye tabi tutulmuştur. Tüm malzemelere ait kırık yüzey görüntüleri Şekil 5'te verilmektedir. AISI 1040 çelikten yapılmış çentik darbe ve çentikli üç noktadan eğme deney numuneleri genelde kırılmamıştır. Bu durum bu tür malzemelerin sertleştirme ve arkasından temperleme yapılması durumunda yeterince süneklik kazandığı olarak açıklanabilir. AISI 1050 çelik malzemenin hazırlanmış çentik darbe deneyi numunelere ait kırık yüzey görüntüleri makro boyutta incelendiğinde gevrek ve sünek bölgeler rahatlıkla gözlemlenmiştir. Gevrek kırık alanının toplam kırık kesit alanına oranı % 70 mertebesinde dir. Bu durum kırılma enerjileri ile paralellik göstermektedir.

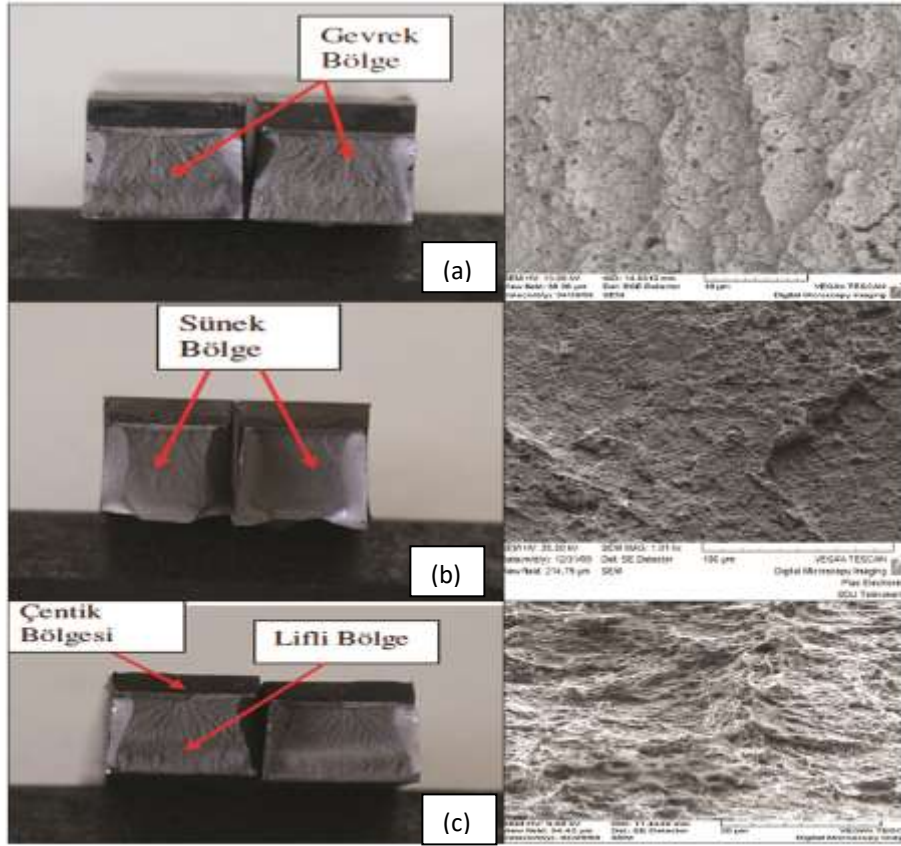
AISI 4140 ve AISI 4340 malzemelerin çentik darbe ve eğme deney numunelerinin kırık yüzeylerinin makro görüntüleri Şekil 5'de verilmektedir. AISI 4140 malzemede temperleme sıcaklığı yükseldikçe kırılma kuvveti düşmektedir (Tablo 5). AISI 4340 çelik malzemeye ait görüntüler incelendiğinde (YS+220°C T ve YS+500°C T) işlem şartlarında temperleme sıcaklığının etkisi açıkça gözlemlenmiştir. AISI 4340 çelik malzeme 500°C temperleme işlemi uygulanmış numuneler kırılmamıştır. Bu durum 500°C temperleme işlemi uygulanmış malzemeye yeterli sünekliği kazandırdığı şeklinde açıklanabilir. AISI 4340 çelik malzeme uygun seçilen ısı işlem parametreleri ile darbelere ve gerilme yığılmasına karşı direnç artırılarak meydana gelmesi muhtemelen hasarların engellenmesi mümkün olacaktır.

Şekil 6'da değişik temper sıcaklıklarında normalizasyon ve sertleştirme işlemi uygulanmış AISI 4340 Çentik darbe numunelerine ait makro ve SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 6 incelendiğinde temper sıcaklığının ve normalizasyon işleminin etkisi gözlemlenmektedir. Temper sıcaklığı yükseldikçe sünek bölgeler daha belirgin hale gelmiştir. Değişik ısı işlem uygulanmış AISI 4340 malzemenin kırık yüzeyleri incelendiğinde lifli bölgedeki değişim temperleme sıcaklığının

artırılması ile gevrek kırılmadan çıkararak sünek kırılma halini almıştır (Şekil 5, Şekil 6). Benzer şekilde Nr+YS+350°C T işlemine tabi tutulmuş numuneler incelendiğinde çentik bölgesinin hemen altında daralma ve kesitin en alt bölgesinde genişlemenin olması sünekliğin göstergesidir. Bu durum normalizasyon işleminin yapılması gerektiği sonucunu vermiştir. Ayrıca Nr+YS+350°C işlemi uygulanmış malzemede tipik sünek kırılma tipi görülmüştür. YS+350°C T işleminde süneklik daha az gözlemlenmiş olup bu durum Tablo 4-5'te verilen kırılma enerjisi değerleriyle desteklenmiştir. AISI 4340 numunelerden en sünek görüntü Şekil 6c 'de verilen Nr+YS+500 °C T işlemi uygulanmış numunede elde edilmiştir. Bu görüntüde bir miktar ovalleşmiş gamzeler belirgin halde gözlemlenmektedir.



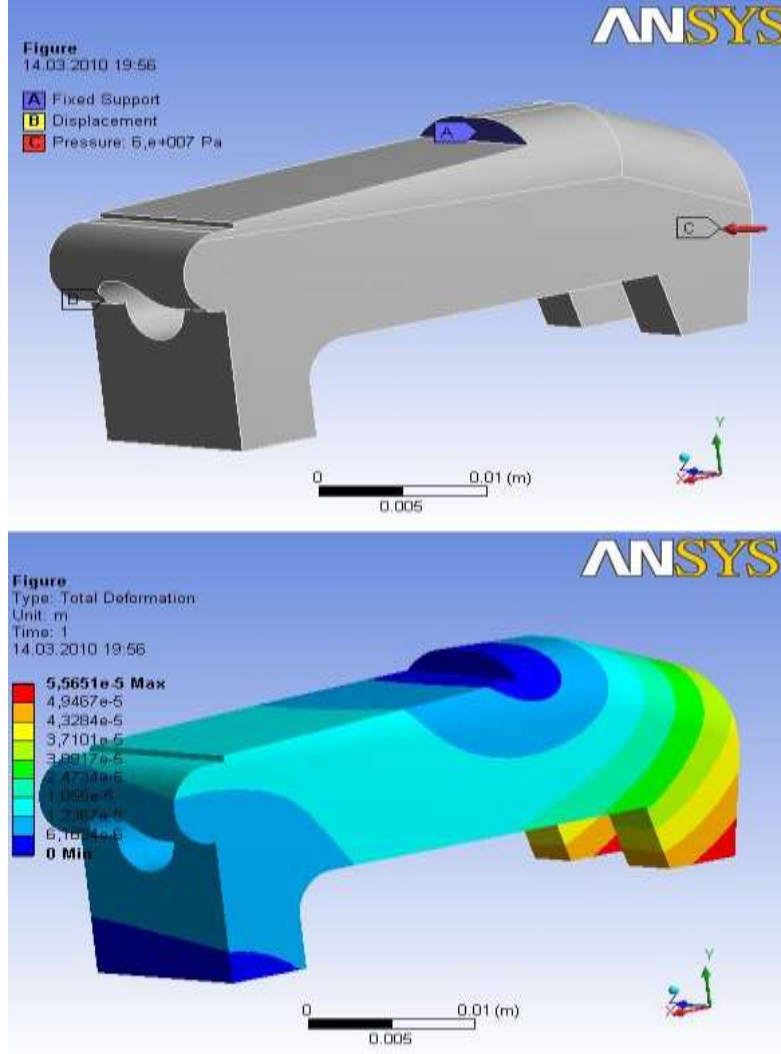
Şekil 5. Isıl işlem uygulanmış AISI 1040(a), AISI 1050(b), AISI 4140(c) ve AISI 4340(d) malzemenin çentik darbe deneyleri sonrası kırık yüzey görüntüleri (makro)



Şekil 6. Değişik ısı işlem uygulanmış AISI 4340 çentik darbe numunelerin kırık yüzey ve SEM görüntüleri (a) Nr+YS + 220°C T (b) Nr+ YS + 350°C T (c) Nr + YS + 500°C T

Kırık kesitinde kırık bölgeleri oldukça sınırlı olup bu durum 84J kırılma enerjisi değeri ile desteklenmektedir. Çalışmada halihazırda kullanılan kilit parçanın gerilme analizleri ANSYS paket programı kullanılarak yapılmıştır. Bu analizler ile parçanın tasarım açısından değerlendirilmesi yapılmıştır. Mekanik deneyler sonucunda en uygun malzeme olarak NR+YS+500 °C T ısı işlemi uygulanmış AISI 4340 belirlenmiştir. Bu nedenle ANSYS analizlerinde en uygun olan AISI 4340 malzeme kullanılmıştır [16,17]. Çalışmada ısı işlem sonrasındaki verilerle yeniden analiz yapılmamıştır.

Ayrıca doğru analiz yapılabilmesi için av tüfeklerinin çalışma prensibi incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucu namluda oluşan basıncın parça üzerinde oluşturduğu gerilmeleri belirlemek amacıyla statik analiz yapılmıştır. Analizlerde parçaya etki eden kuvvetler olarak patlama anında oluşan ve parçanın ön kısmına etki eden maksimum basınç; bu basıncın azalmasıyla oluşan iç basınç ve incelenen kilit parçanın alt tırnağına kol borusunun vurulması ile meydana gelen kuvvetler kullanılmıştır. Sistem A noktasından sabit mesnetle sabitlenmiştir. B noktasında ise sistem Y ekseninde hareket edemeyecek şekilde tasarlanmıştır. Kilit parça üzerine namlu basıncının maksimum olduğu anda mekanizma yüzeyinden uygulanan basınç 600 bar (60 MPa)'dır. Bu basınç 60 MPa'lık bir yük C noktasında uygulanmıştır. Yükleme koşulları ve toplam yer değiştirme Şekil 6'da incelendiğinde toplam deformasyon miktarı en yüksek kilit ön tırnakları ucunda oluşmuştur. Analiz sonucunda 0,005565 mm yer değiştirme elde edilmiştir. Ayrıca analiz sonucu parçanın farklı bölgelerinde farklı yer değiştirmeler meydana gelmiştir. A noktası sabit mesnet olarak mesnetlinmiş olup kilit arka tırnaklarının arka kısmı ile birlikte malzeme rijit gibi davranarak adeta hiç yer değiştirmemektedir. Bu durum erken hasara neden olmaktadır. ANSYS analizlerinde eşdeğer gerilme 1122 MPa; maksimum asal gerilmesi 932 MPa; bası yönünde kayma gerilmesi 636 MPa ve çeki yönünde 155 MPa olarak bulunmuştur. Eşdeğer gerilme değeri akma değerinin altında kaldığı ve parça tasarım açısından incelendiğinde üst kısmındaki A noktası olarak belirlenen noktanın gerilme yığılma bölgeleri olduğu belirlenmiştir. Gerilme yığılma oluşmasının oluşma nedeni olarak ise tasarımdaki keskin köşeler gösterilebilir.



Şekil 6. Kilit parça üzerinde yükleme koşulları ve toplam yer değiştirme

Çalışmada keskin köşelerin neden olduğu gerilme yığılma bölgeleri tasarımda değişikliğe gidilerek engellenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla kilit parçanın omuz kısmında bulunan keskin kenar 1 mm radius ile parça ön tırnağının arka kısmında bulunan keskin köşe ise 2 mm'lik radius ile yuvarlatılmıştır. Daha sonra bu tasarımın orijinal parçadaki yükleme şartlarında analizi yapılmıştır. Yapılan analizlerde ilk durumda elde edilen yer değiştirme 0,005565 mm iken tasarım değişikliğinden sonraki yer değiştirme 0,005052 mm elde edilmiştir. Bu durum yer değiştirmede fark olmadığı sonucuna varılmıştır. Analizlerin gerilme sonuçları incelendiğinde ise eşdeğer gerilmenin 1122 MPa'dan 539 MPa değerine düştüğü belirlenmiştir. Tasarım değişikliği ile gerilmelerde % 50-52 oranında düşüş elde edilmiştir. Tasarımda keskin köşelerin yuvarlatılmasının yanında sistem boyut değişikliğine izin vermediği için gövde kısmında kesit zayıflatılmasına gidilmiştir. Bu amaçla kilit parçanın gövde bölümünde 0,6mm'lik derinliğe sahip baş kısmı yarım daire olan 2mm genişliğinde prizmatik kanal açılarak gövde bölümünde kesit zayıflatılmıştır. Zayıflatma sonucunda yer değiştirme miktarı 0,02mm olmuştur. Böylelikle gövde bölümünde çok rijit davranan malzemenin daha fazla elastik yer değiştirmesi sağlanarak kırılan bölgelere gelen darbe etkisini azaltılmıştır.

4. Sonuç ve Öneriler

Çalışmada endüstriyel bir problem olan, av tüfeklerinde kullanılan kilit parçasında meydana gelen hasarın önlenmesi ve kalitenin artırılması ele alınmıştır. Hasarın nedeninin belirlenebilmesi ve kalitenin artırılabilmesi için doğru malzeme seçimi ve malzemeye uygulanan en uygun ısıl işlem parametrelerinin belirlenebilmesi için mekanik deneyler yapılmıştır. Mekanik deneylerin yanı sıra mevcut sistemin ANSYS analizi yapılarak geometrik açıdan da çözüm üretilmeye çalışılmıştır.

Sonuçlar incelendiğinde AISI 4340 düşük alaşımlı çeliği diğer malzemelere göre daha iyi sonuçlar vermiştir. AISI 4340 düşük alaşımlı çelik malzemeye uygulanan ısıl işlemler kendi aralarında kıyaslandığında ise normalizasyon+ yağda sertleştirme ve 500°C'de temperleme işlemi uygulanmış malzemenin en iyi sonuç verdiği belirlenmiştir. Bu durum bu konuda yapılan diğer çalışmalarla benzerdir [6,13]. Analizlerde hali hazırda kullanılan sistemde kilit parça üzerinde meydana gelen gerilme yığılma bölgelerinin keskin köşelerde yoğunlaştığı belirlenmiştir. Ayrıca kilit parça çalışma esnasında rijit davranmaktadır. Bu malzemenin daha fazla elastik yer değiştirmeye maruz kalması gerekmektedir. Bu amaçla çalışmada keskin köşelerin ortadan kaldırılması ve rijitliğin önlenmesi üzerine yoğunlaşmıştır ve sistemin izin verdiği kadar gövde ile keskin köşelerde değişikliğe gidilmiştir. Düzeltilmiş geometrinin gerilme analizleri yapılarak orijinal geometri ile kıyaslanmıştır. Kıyaslama sonucu gerilmelerde önemli bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu da geometrinin önemini göstermektedir. İlerleyen çalışmalarda malzemenin daha çok geometri üzerine yoğunlaşabileceği sonucuna varılmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 1628-YL-08 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Eryürek B. 1993. Hasar Analizi. Birsen Yayınevi,171s. İstanbul.
- [2] Anonim, 2002. Failure Analysis and Prevention. ASM International, Volume 11,USA.
- [3] Material properties. 2016. Properties of steel alloys.<http://www.efunda.com>. (Erişim Tarihi: 08.07. 2016).
- [4] How stuff works.2016. Gun. <http://science.howstuffworks.com>_(Erişim Tarihi: 08.07.2016).
- [5] Savaşkan T. 1992. Malzeme Bilgisi ve Muayenesi. Derya Kitapevi, 285s.Trabzon.
- [6] Hosford F.W. 1997. Mechanical Behaviour of Materials. Cambridge University Press.
- [7] Özmen D., Kurt M., Ekici B., Kaynak Y. 2009. Static, Dynamic And Fatigue Analysis of Semi-Automaticgun Locking Block. Engineering Failure Analysis, 16: 2235-2244.
- [8] Varol H. 2008. Av Ve Spor Tüfekleri İçin Kritik Parçaların Hasar Analizi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 128s, Isparta.
- [9] Falah A.H., Alfares M.A., Elkholy A.H. 2007. Failure Investigation of A Tie Rod End of An Automobile Steering System. Engineering Failure Analysis, 14 (5): 895–902.
- [10] Sz K., Urquiza G., Garcia C., Sierra E. 2007. Failure Analysis of Steam Turbine Last Stage Blade Tenon and Shroud. Engineering Failure Analysis, 14 (8): 1476–1487.
- [11] Das C.R., Bhaduri A.K., Ray S.K. 2005. Fatigue Failure of A Filet Welded Nozzle Joint. Engineering Failure Analysis, 10 (6): 667–674.
- [12] Doruk İ. 2010. Yivsiz Setsiz Av Ve Spor Tüfeklerinde Kaliteyi Artırmak Amacıyla Kritik Parçalarda İyileştirme Çalışmaları. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 114s, Denizli.
- [13] Doruk İ., Varol R., Topçu M. 2010. Failure Analysis of the Semi-automatic Shotgun Locking Block. Scientific Research and Essays, 5 (20): 3134-3140.
- [14] Mourad A.H.I., Alghafri M.J., Abu Zeid O.A., Maiti S.K. 2005. Experimental Investigation on Ductile Stable Crack Growth Emanating From Wire-Notch in AISI 4340 Steel. Nuclear Engineering and Design, 235: 637-647.
- [15] Puchi Cabrera E.S., Statia M.H., Quinto D.T., Villalobos G., Perez E.O. 2007. Fatigue Properties of a SAE 4340 Steel Coated With TiCN by PAPVD. Int J Fatigue, 29: 471-480.
- [16] Lawrence L.K. 1990. ANSYS Tutorial Release. SDC Publications, USA.
- [17] Yardım dosyaları. ANSYS Release 10.0. Swanson Analysis Systems, Houston.

Araştırma Makalesi / Research Article

Monthly Soil Temperature Modeling Using Gene Expression Programming

Erkan DİKMEN¹, Kazım KUMAŞ², Arzu ŞENCAN ŞAHİN^{1*}

¹Isparta University of Applied Sciences, Faculty of Technology, Department of Mechanical Engineering, Isparta

²Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Department of Electrical and Energy, Burdur

(ORCID: 0000-0002-6804-8612) (ORCID: 0000-0002-2348-4664) (ORCID: 0000-0001-8519-4788)

Abstract

Soil temperature is a critical variable controlling below-ground processes for global and continental carbon budgets. However, there are an insufficient number of climatic stations monitoring soil temperature. In this study, GEP model was used for estimation of monthly soil temperature using air temperature, depth, relative humidity and solar radiation data for the Antalya, Isparta, and Burdur in Turkey. This model was tested using measured meteorological data. The values of R^2 between observed and predicted soil temperatures ranged from 0.95 to 0.97. Predictions with GEP model show good agreement with actual soil temperature measurements. New equations are presented for calculation of soil temperatures at different depths. The GEP-based formulations are very practical to predict soil temperature. Soil temperature prediction with GEP model is helpful in various processes, including agricultural decision, heating or cooling of buildings and ground-source heat pump applications.

Keywords: GEP, soil temperature, meteorological data, modeling.

Gen İfade Programlama Kullanılarak Aylık Toprak Sıcaklığının Modellenmesi

Öz

Toprak sıcaklığı, küresel ve karasal karbon bütçeleri için yer altı süreçlerini kontrol eden kritik bir değişkendir. Ancak, toprak sıcaklığını izleyen az sayıda iklim istasyonu vardır. Bu çalışmada, Antalya, Isparta ve Burdur illeri için hava sıcaklığı, derinlik, bağıl nem ve güneş ışınımı verileri yardımıyla aylık toprak sıcaklığının tahmini için GEP modeli kullanılmıştır. Bu model ölçülen meteorolojik veriler kullanılarak test edilmiştir. Ölçülen ve tahmin edilen toprak sıcaklıkları arasındaki R^2 değerleri 0.95 ila 0.97 arasında değişmiştir. GEP modeli ile yapılan tahminler, gerçek toprak sıcaklığı ölçümleriyle iyi bir uyum göstermektedir. Farklı derinliklerde toprak sıcaklıklarının hesaplanması için yeni denklemler sunulmuştur. GEP modelinden elde edilen denklemler, toprak sıcaklığını tahmin etmek için çok pratiktir. GEP modeli ile toprak sıcaklığı tahmini, tarımsal uygulamalar, binaların ısıtılması veya soğutulması ve toprak kaynaklı ısı pompası uygulamaları gibi işlemlerde oldukça yardımcı olacaktır.

Anahtar kelimeler: GEP, toprak sıcaklığı, meteorolojik veri, modelleme.

1. Introduction

Antalya, Isparta and Burdur are located in the Mediterranean Region. Agricultural processes in these cities are especially important. Accurate soil temperature predictions can dramatically affect the decision making process of the agricultural crops. Although soil temperature is a significant for agricultural and ground-source heat pump applications, there are not routinely soil temperature values in meteorological stations. There are many studies about soil temperature prediction in literature. Gao et al. [1] presented the revised force-restore technic for soil temperature estimation. Citakoglu [2] carried out comparison

*Sorumlu yazar: arzusencan@sdu.edu.tr

Geliş Tarihi: 14.02.2019, Kabul Tarihi: 16.10.2019

of artificial neural network (ANN), neuro-fuzzy (ANFIS), and multiple linear regression methods for estimation of soil temperatures in Turkey. Talaei [3] estimated daily soil temperature using neuro-fuzzy method in Iran. Behmanesh and Mehdizadeh [4] have estimated the soil temperature by gene expression programming (GEP) and ANN. They used air temperatures, relative humidity, wind speed, sunshine hours and extraterrestrial radiation as input. Kermani [5] analyzed the performance of ANN and multiple linear regression models for prediction of soil temperature. Kim and Singh [6] used multilayer perceptron and ANFIS for predicting daily soil temperature in Illinois. Kisi et al. [7] predicted soil temperatures at various depths by different neural networks methods. Mihalakakou [8] used deterministic model and neural network model for estimating soil surface temperature profiles. Bilgili [9] developed artificial neural network models to estimate monthly soil temperature by using monthly meteorological variables in Adana. Kişi et al. [10] compared neural computing methods for predicting monthly soil temperatures in Mersin. Wu et al. [11] performed spatiotemporal estimating of monthly soil temperature using ANN.

As seen above, soft computing techniques can be used for predicting of soil temperature. But, studies about estimation of soil temperature with GEP model are very limited. In this study, the GEP model was applied for predicting of soil temperature depending on three meteorological variables (air temperature, relative humidity and solar radiation) and depth for Antalya, Isparta and Burdur in Turkey. The performance of the GEP model was compared with the measured soil temperature values. Obtained mathematical equations from the GEP model can be easily used for predicting of soil temperature.

2. Materials and Methods

2.1. GEP Model Development

GEP is an evolutionary algorithm and was proposed by Ferreira [12]. The algorithm is based on the chromosomes and the expression trees.

The chromosome consists of a linear, symbolic string of fixed length composed of one or more genes. Each chromosome is comprised of genes that are translated into an expression tree to solve a given problem. An expression tree and mathematical expression is seen in Figure 1. Detailed information about GEP can be found in the References [12-15].

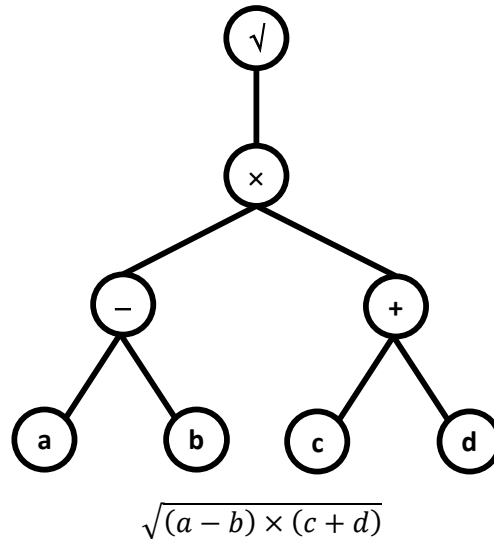


Figure 1. Expression tree diagram

The monthly weather data of the Antalya, Isparta and Burdur stations operated by the Turkish State Meteorological Service were used for the data set of GEP model. The location of the Antalya, Isparta and Burdur cities are shown in Figure 2. The data set is taken for the 17 year (2000–2016) monthly values of air temperature, relative humidity and solar radiation and soil temperature at different depths (5,10, 20, 50, and 100 cm).



Figure 2. The map of location of the stations in Turkey

In this work, GEP model was used for estimation of monthly soil temperature using air temperature, depth, relative humidity and solar radiation data for the Antalya, Isparta and Burdur. Various GEP parameters were employed for obtaining the excellent topology. The optimum GEP parameters for estimating of monthly soil temperature for the Antalya, Isparta, and Burdur are presented in Table 1. GeneXpro program for modeling was used.

Table 1. Parameters for prediction of the soil temperature of the stations

Parameters of GEP models	Stations		
	Antalya	Isparta	Burdur
Generations Number	101537	86258	36470
Chromosomes Number	50	50	50
Genes Number	3	3	3
Head size	8	8	8
Function set	+, -, *, /, power, √, 10%, ln, sin, cos, tan, 1/x	+, -, *, /, power, √, 10%, ln, log, sin, cos, tan, 1/x	+, -, *, /, power, √, 10%, ln, sin, cos, tan, 1/x
R ²	0.9617	0.9763	0.9550

Root-mean-squared error (RMSE), mean absolute percentage error (MAPE) and R-square (R²) were used for evaluating the accuracy of the GEP model. The RMSE, MAPE and R² can be expressed as:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - p_i)^2}{n}} \tag{1}$$

$$MAPE = \frac{1}{n} \left[\frac{\sum_{i=1}^n |m_i - p_i|}{\sum_{i=1}^n m_i} \right] \times 100 \tag{2}$$

$$R^2 = \frac{\left(n \sum m_i p_i - \sum m_i \sum p_i \right)^2}{\left(n \sum m_i^2 - \left(\sum m_i \right)^2 \right) \left(n \sum p_i^2 - \left(\sum p_i \right)^2 \right)} \tag{3}$$

where m is the measured soil temperature, p is the predicted soil temperature and n is total number of data.

3. Application and Results

Mathematical equations of monthly soil temperatures for the best results using GEP model are performed. These simple equations can be used for the estimation of the monthly soil temperatures in Antalya, Isparta and Burdur cities, Turkey. The corresponding equations for predicting monthly soil temperatures in Antalya, Isparta and Burdur cities from the best GEP model are presented as Equations (4-6), respectively:

$$T_s = \sin\left(\frac{R_h + M - T_a}{\frac{h}{R_a} + T_a}\right) + T_a + \sqrt{\frac{T_a - \frac{T_a}{M}}{\frac{R_h}{R_a} \times \frac{h}{T_a}}} \quad (4)$$

$$T_s = \frac{M}{\left(\frac{R_h \times M}{h \times R_a}\right) + \frac{R_a}{M}} + \left(\cos\left(\frac{M}{R_a}\right)\left(\frac{T_a}{h} - \frac{h}{R_h}\right)\right) + \frac{h}{\ln(M \times T_a) + R_a + T_a + (M \times T_a)} + T_a \quad (5)$$

$$T_s = \frac{\sqrt{h \times M} \times \frac{h}{R_a}}{M + R_h + (T_a \times R_a)} + \frac{1}{e^{\left(\frac{h}{R_a - R_h} - \cos R_h + T_a\right)}} + T_a \quad (6)$$

The regression curves of the monthly soil temperatures in Antalya, Isparta and Burdur are given in Figures 3-5. It can be seen from Figures 3-5 that the value of correlation coefficients is very high.

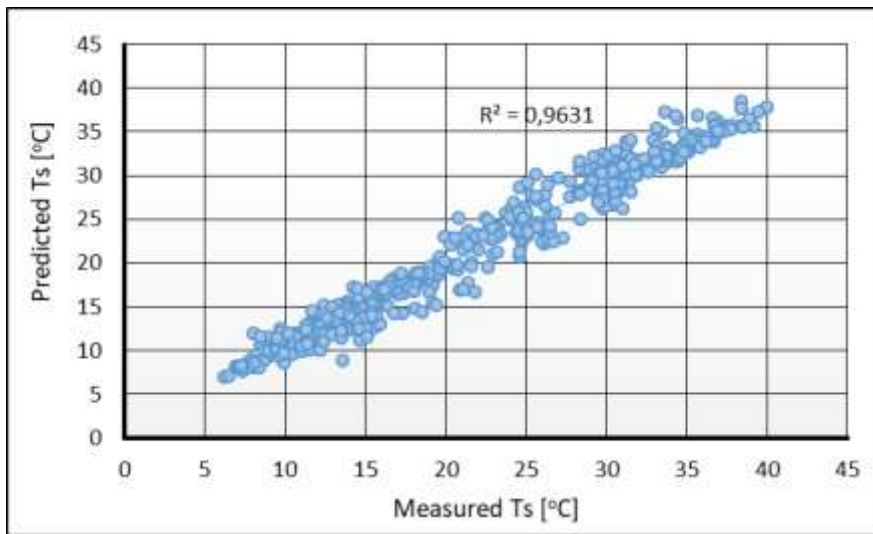


Figure 3. The correlation of the observed and predicted monthly soil temperature of the Antalya

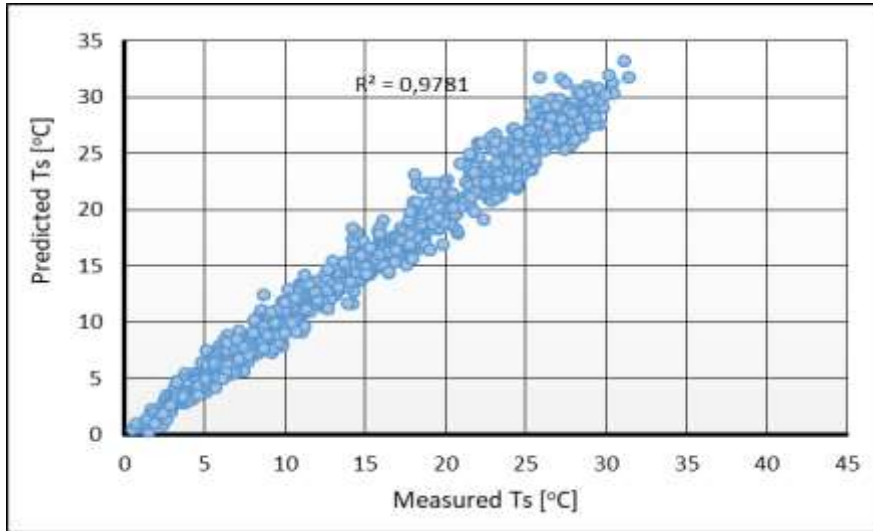


Figure 4. The correlation of the observed and predicted monthly soil temperature of the Isparta

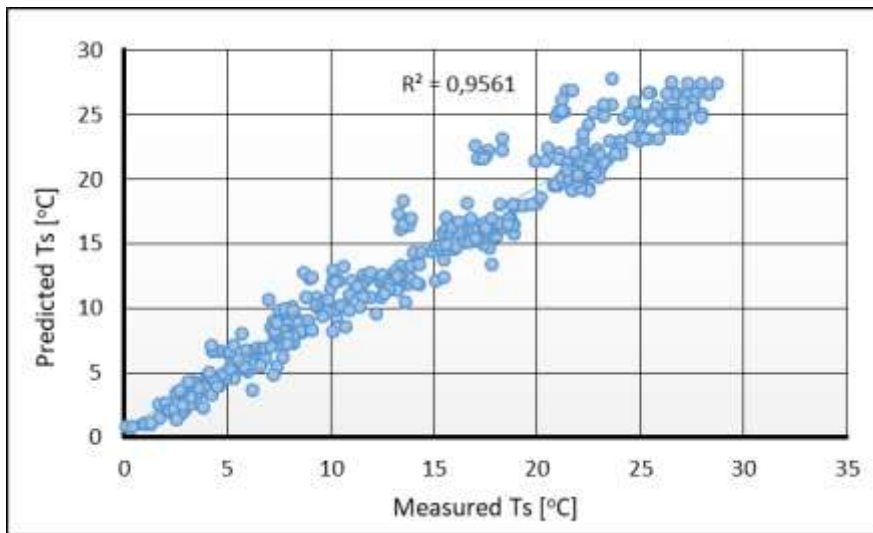


Figure 5. The correlation of the observed and predicted monthly soil temperature of the Burdur

The performance values of the GEP model, such as RMSE, MAPE and R^2 are given in Table 2. The performance values of the GEP model as seen in Table 2 are very satisfactory.

Table 2. Performance evaluation for predicting monthly soil temperature of the stations

Statistical parameters	Stations		
	Antalya	Isparta	Burdur
MAPE	0.45248	0.17994	0.53234
RMSE	3.07284	1.58698	2.92649
R^2	0.9617	0.9763	0.9550

The monthly soil temperatures for 2007 were estimated using Eqs. (4-6). Figures 6-8 show comparisons the measured and predicted monthly soil temperature values using GEP for different stations. As seen in Figs. 6-8, the predicted soil temperature values from the GEP model agree with the measured soil temperature values.

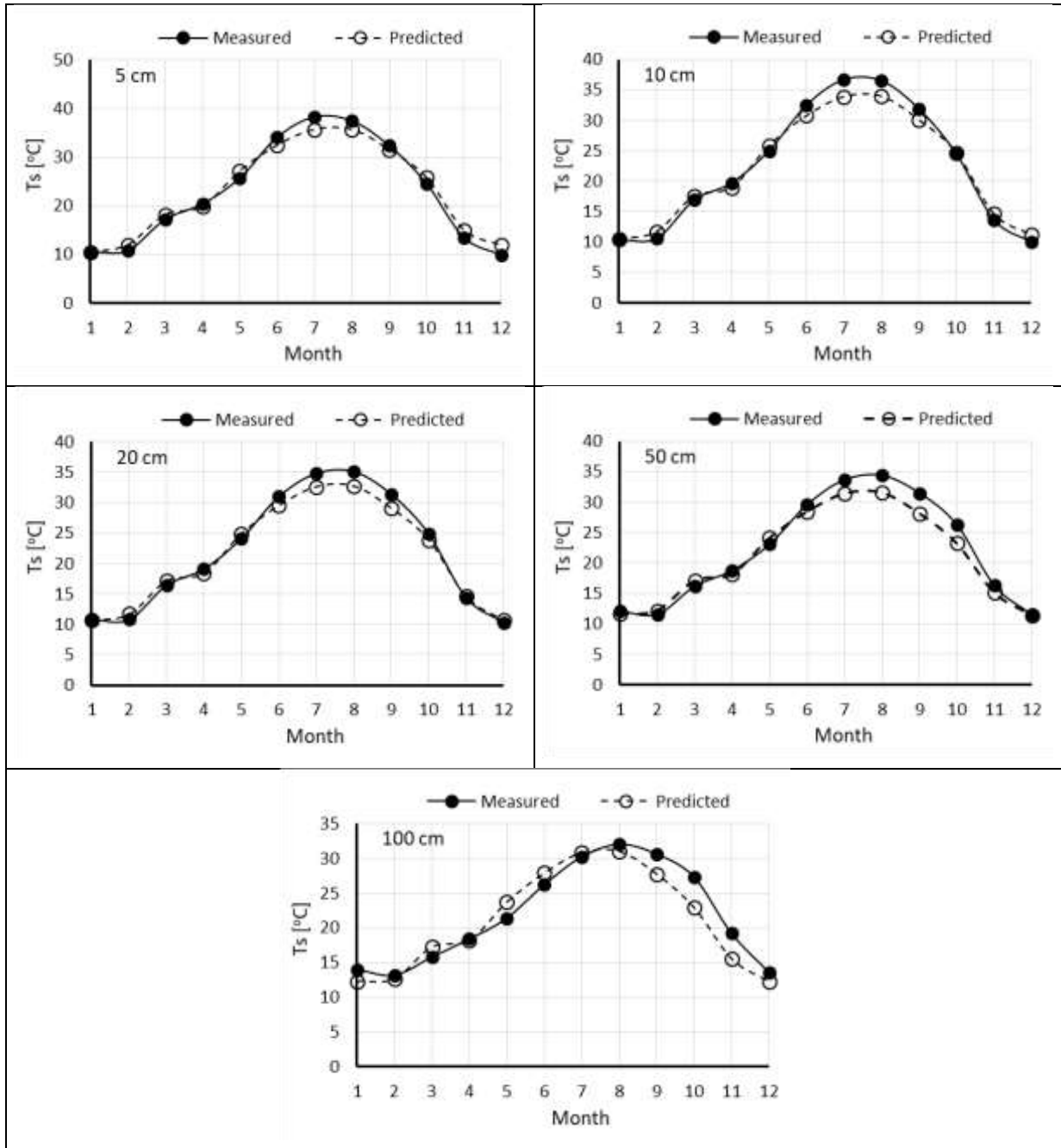


Figure 6. Comparison between GEP prediction and measured soil temperature for the Antalya

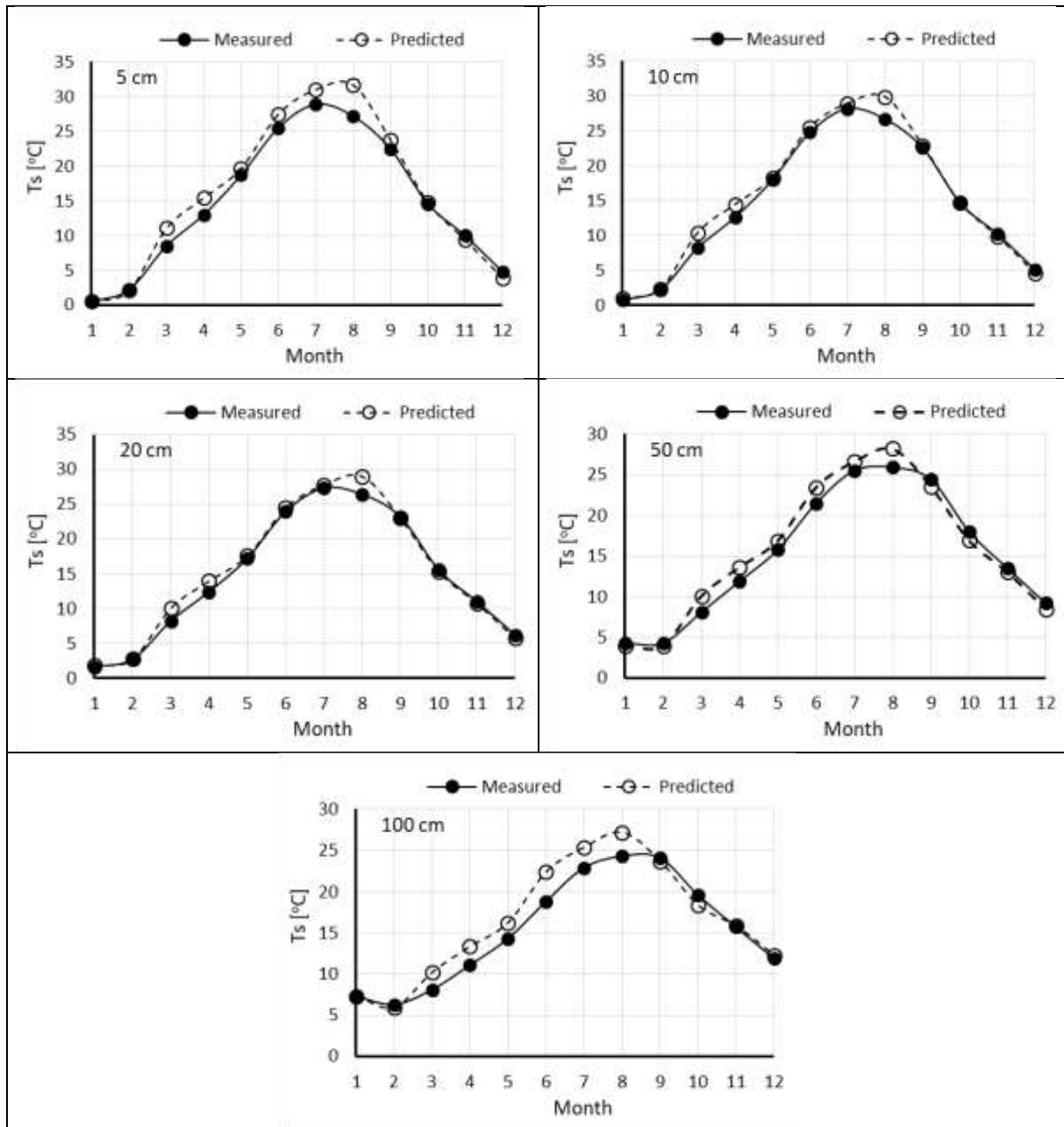


Figure 7. Comparison between GEP prediction and measured soil temperature for the Isparta

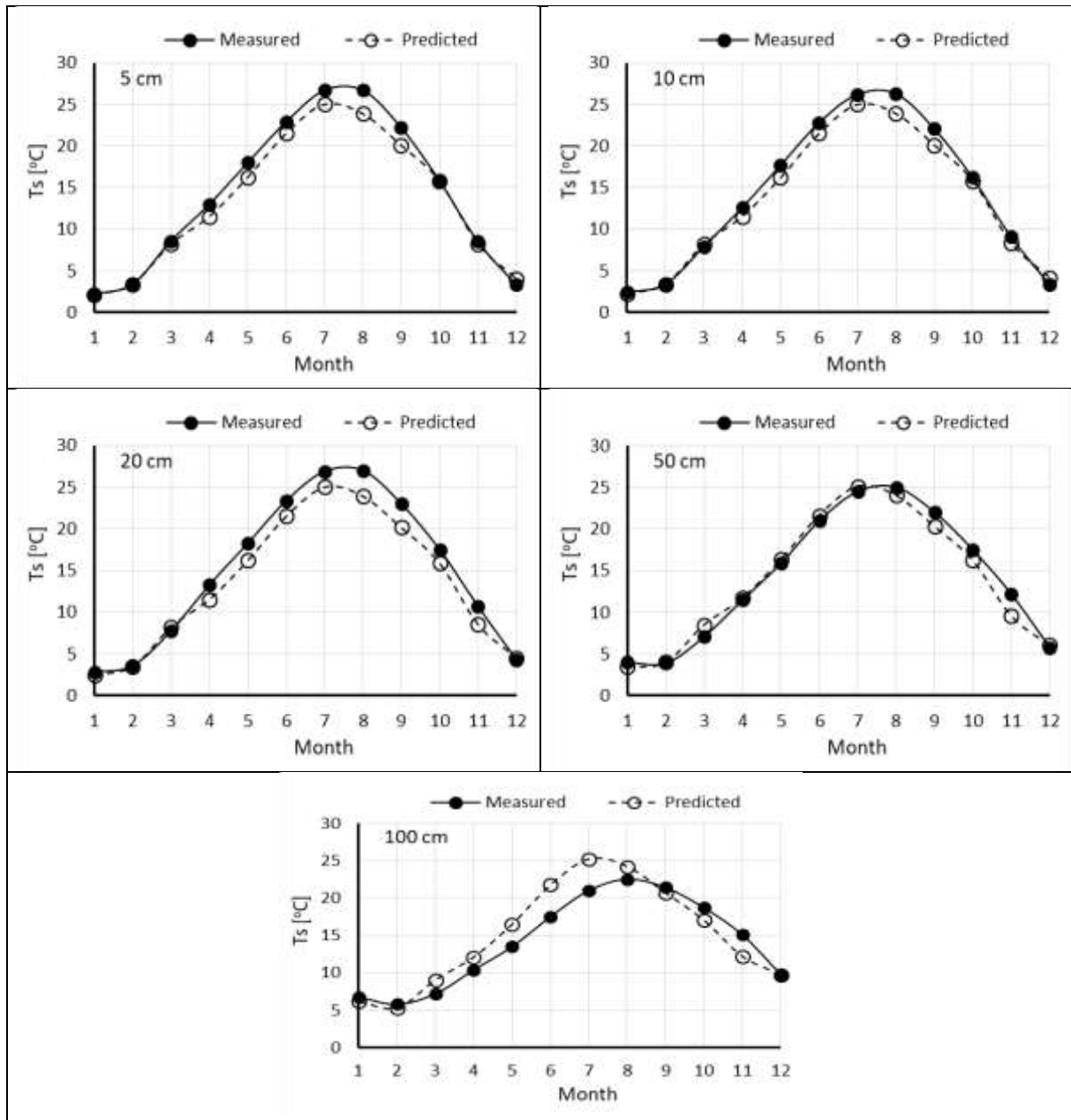


Figure 8. Comparison between GEP prediction and measured soil temperature for the Burdur

In addition, Tables 3-5 present a comparison of measured, GEP model, error and percentage difference for soil temperature at different depths of the Antalya, Isparta and Burdur. Obtained results from these tables, the error values for all stations are within acceptable limits.

Table 3. A comparison of measured, GEP prediction and error values for soil temperature of the Antalya.

Antalya								
Month (M)	Ambient Temperature (T _a)	Relative Humidity (R _h)	Solar Radiation (R _a)	Depth (h)	Soil Temperature (T _s)		Error	Percentage difference
					Measured T _s	Predicted T _s		
	(°C)	(%)	(kcal/cm ²)	cm	(°C)	(°C)		(%)
1	11.4	67.5	6.0867	5	10.5	10.400	0.09918	0.944
2	11.5	59.8	8.1789	5	10.8	11.997	-1.19726	11.085
3	15.9	66.6	11.8591	5	17.2	18.201	-1.00196	5.822
4	16.8	67.8	15.3189	10	19.7	18.977	0.72281	3.669
5	21.7	61.0	17.2874	10	25.0	25.881	-0.88145	3.525
6	25.6	63.4	20.1842	10	32.5	30.763	1.73602	5.341
7	28.5	69.1	19.1775	20	34.8	32.607	2.19258	6.300
8	28.7	68.6	17.0755	20	35.1	32.694	2.40554	6.853
9	25.6	67.7	14.5854	50	31.5	28.166	3.33358	10.582
10	21.0	55.5	10.7262	50	26.3	23.225	3.07470	11.690
11	14.2	67.9	5.3873	100	19.2	15.500	3.69915	19.266
12	11.1	71.6	4.3409	100	13.6	12.212	1.38738	10.201

Table 4. A comparison of measured, GEP prediction and error values for soil temperature of the Isparta.

Isparta								
Month (M)	Ambient Temperature (T _a)	Relative Humidity (R _h)	Solar Radiation (R _a)	Depth (h)	Soil Temperature (T _s)		Error	Percentage difference
					Measured T _s	Predicted T _s		
	(°C)	(%)	(kcal/cm ²)	cm	(°C)	(°C)		(%)
1	-0.1	64.6	6.9660	5	0.5	0.513	-0.01395	2.791
2	1.3	65.3	8.5020	5	2.2	2.091	0.10848	4.931
3	8.9	64.1	10.8260	5	8.5	11.057	-2.55775	30.091
4	12.5	57.9	13.3420	10	12.6	14.443	-1.84371	14.632
5	15.9	49.2	18.5780	10	18.0	18.313	-0.31376	1.743
6	22.3	39.9	20.1710	10	24.8	25.566	-0.76695	3.092
7	25.1	35.3	20.8090	20	27.3	27.800	-0.50086	1.834
8	25.7	38.3	18.4830	20	26.4	29.019	-2.61932	9.921
9	19.7	53.4	13.5410	50	24.4	23.568	0.83179	3.408
10	12.6	67.8	10.6250	50	18.0	16.911	1.08837	6.046
11	8.8	72.7	7.1770	100	15.7	15.812	-0.11205	0.713
12	3.7	69.2	5.9420	100	11.9	12.286	-0.38688	3.251

Table 5. A comparison of measured, GEP prediction and error values for soil temperature of the Burdur.

Burdur								
Month (M)	Ambient Temperature (T _a)	Relative Humidity (R _h)	Solar Radiation (R _a)	Depth (h)	Soil Temperature (T _s)		Error	Percentage difference
					Measured T _s	Predicted T _s		
	(°C)	(%)	(kcal/cm ²)	cm	(°C)	(°C)		(%)
1	1.5	74.9	4.9931	5	2.2	2.103	0.09622	4.373
2	3.3	66.9	7.9450	5	3.4	3.342	0.05705	1.678
3	8.2	52.6	12.7179	5	8.6	8.209	0.39032	4.538
4	11.5	57.6	14.2481	10	12.6	11.519	1.08029	8.573
5	16.2	58.6	18.8009	10	17.7	16.210	1.48978	8.416
6	21.5	53.1	19.3264	10	22.8	21.508	1.29155	5.664
7	25.0	41.1	20.7330	20	26.9	25.020	1.87984	6.988
8	23.9	49.0	18.4212	20	27.0	23.927	3.07238	11.379
9	20.1	50.2	15.2421	50	22.0	20.290	1.70964	7.771
10	15.8	57.9	10.9973	50	17.5	16.220	1.27930	7.310
11	8.2	65.6	6.4689	100	15.1	12.155	2.94474	19.501
12	4.0	73.5	5.63607	100	9.8	9.746	0.05335	0.544

4. Conclusion

The measurement of soil temperature is very important for various processes. The installation of thermometer correctly in the soil is very complicated. In this study, GEP model was used for estimation of monthly soil temperature using limited meteorological observations for the Antalya, Isparta, and Burdur in Turkey. The results obtained with GEP model were compared with the measured data. The values of MAPE, RMSE and R² for the soil temperature are 0.45248, 3.07284 and 0.9617 for the Antalya station, and 0.17994, 1.58698 and 0.9763 for the Isparta station, and 0.53234, 2.92649 and 0.9550 for the Burdur station, respectively. Errors obtained are within acceptable limits. The results show that GEP is an influential tool for estimating soil temperature. The new method does not require complex equations. The use of these equations will save the time as well as the finances for predicting soil temperature.

Acknowledgments

Authors wish to thank the Turkish State Meteorological Service for supplying the meteorological data.

References

- [1] Gao Z., Horton R., Wang L., Liu H., Wen J. 2008. An improved force-restore method for soil temperature prediction. *European Journal of Soil Science*, 59 (5): 972–981.
- [2] Citakoglu H. 2017. Comparison of artificial intelligence techniques for prediction of soil temperatures in Turkey. *Theoretical and Applied Climatology*, 130 (1-2): 545-556.
- [3] Talae P. H. 2014. Daily soil temperature modeling using neuro-fuzzy approach. *Theoretical and Applied Climatology*, 118 (3):481- 489.
- [4] Behmanesh J., Mehdizadeh S. 2017. Estimation of soil temperature using gene expression programming and artificial neural networks in a semiarid region. *Environmental Earth Sciences*, 76 (2): 76.

- [5] Kermani M. 2013. Hydrometeorological Parameters in Prediction of Soil Temperature by Means of Artificial Neural Network: Case Study in Wyoming. *Journal of Hydrologic Engineering*, 18 (6):707-718.
- [6] Kim S., Singh V.P. 2014. Modeling daily soil temperature using data-driven models and spatial distribution. *Theoretical and Applied Climatology*, 118 (3): 465-479.
- [7] Kisi O., Tombul M., Kermani M.Z. 2015. Modeling soil temperatures at different depths by using three different neural computing techniques. *Theoretical and Applied Climatology*, 121 (1-2): 377-387.
- [8] Mihalakakou G. 2002. On estimating soil surface temperature profiles. *Energy and Buildings*, 34 (3): 251-259.
- [9] Bilgili M. 2010. Prediction of soil temperature using regression and artificial neural network models. *Meteorology and Atmospheric Physics*, 110 (1-2): 59-70.
- [10] Kisi O., Sanikhani H., Cobaner M. 2017. Soil temperature modeling at different depths using neuro-fuzzy, neural network, and genetic programming techniques. *Theoretical and Applied Climatology*, 129 (3-4): 833-848.
- [11] Wu W., Tang X.P., Guo N.J., Yang C., Lui H.B., Shang Y.F. 2013. Spatiotemporal modeling of monthly soil temperature using artificial neural networks. *Theoretical and Applied Climatology*, 113 (3-4): 481-494.
- [12] Ferreira C. 2006. *Gene expression programming: mathematical modeling by an artificial intelligence* (Vol. 21). Springer.
- [13] Ferreira C. 2002. *Combinatorial Optimization by Gene Expression Programming: Inversion Revisited*. In: Santos J.M., Zapico A. eds., *Proceedings of the Argentine Symposium on Artificial Intelligence*, 160-174, Santa Fe, Argentina.
- [14] Ferreira C. 2001. *Gene Expression Programming: A New Adaptive Algorithm for Solving Problems*. *Complex Systems*, 13 (2): 87-129.
- [15] Ferreira C. 2006. *Designing Neural Networks Using Gene Expression Programming*. In: Abraham A., de Baets B., Köppen M., Nickolay B. eds., *Applied Soft Computing Technologies: The Challenge of Complexity*, 517-536, Springer-Verlag.

Araştırma Makalesi / Research Article

Modified Gravitational Search Algorithm for Energy Demand Estimation of Turkey

Mehmet BEŞKİRLİ^{1*}, Mehmet Fatih TEFEK², Harun UĞUZ³

¹*Şırnak University, Department of Computer Engineering, Şırnak, Turkey*

²*Osmaniye Korkut Ata University, Department of Computer Engineering, Osmaniye, Turkey*

³*Konya Technical University, Department of Computer Engineering, Konya, Turkey*

(ORCID: 0000-0002-4842-3817) (ORCID: 0000-0003-3390-4201) (ORCID: 0000-0003-4617-202X)

Abstract

Estimation of energy demand beforehand is a quite significant problem in respect of economy and sources of country. In this study, Gravitational Search Algorithm (GSA) was modified by making some innovations in GSA and called as Modified Gravitational Search Algorithm (MGSA). Energy demand estimation is conducted through the relationship between the increase in economic indicators in Turkey and energy consumption. Estimation was actualized by using gross domestic product (GSYH), importation, exportation and demography for energy demand estimation and both linear and exponential equations. Energy demand between the years 2017-2037 was predicted by using the data belong to 1997-2011. The years between 2012 and 2016 were used as test data. It was observed that the results acquired via MGSA estimate better compared to GSA results.

Anahtar kelimeler: Gravitational search algorithm, Energy demand, Estimation, Turkey.

Türkiye'nin Enerji Talebi Tahmini için Modifiye Yerçekimi Arama Algoritması

Öz

Ülke ekonomisi ve kaynakları bakımından enerji talebini önceden tahmin etmek çok önemli bir problemdir. Bu çalışmada, Yerçekimi Arama Algoritması (YAA) ile YAA'da yapılan bazı yenilikler yapılarak modifiye edilmiş ve Modifiye Yerçekimi Arama Algoritması (MYAA) olarak adlandırılmıştır. Enerji talep tahmini, Türkiye'deki ekonomik göstergelerin artışı ile enerji tüketimi arasındaki ilişki ile gerçekleşmektedir. Enerji talep tahmini için gayri safi yurtiçi hasıla (GSYH), ithalat, ihracat ve nüfus bilgileri hem lineer hem de üssel denklemler kullanılarak tahmin işlemi gerçekleştirildi. 1997-2011 yılları arasındaki veriler kullanılarak 2017-2037 yılları arasındaki enerji talebi tahmin edilmiştir. 2012 ile 2016 yılları ise test verisi olarak kullanılmıştır. MGSA ile elde edilen sonuçlar GSA sonuçlarına göre daha iyi bir tahmin gerçekleştirdiği görülmüştür.

Keywords: Yerçekimi arama algoritması, Enerji talebi, Tahmin, Türkiye.

1. Introduction

Being an indicator of economic and social development from past till today in all phases of life, energy still continues to be an indispensable energy factor [1]. Furthermore, countries may need more energy together with the developments in the field of industry. Therefore, energy analysis and policies determine the amount of energy needed by countries [2]. As energy becomes a source, importance of which consistently increase and which becomes more of importance in life, determination of estimation of amount of energy to be consumed plays a substantial role [3]. Being significant for all developed and developing countries, energy demand estimation is also important for Turkey, having part among developing countries [4]. It is necessary to arrange energy demand in a good manner in long term for a

*Sorumlu yazar: mehmetbes@sirnak.edu.tr

Geliş Tarihi: 15.12.2019, Kabul Tarihi: 24.09.2019

powerful Turkish economy. Energy production becomes cheaper because of the increase in energy production with domestic opportunities currently; however, this case shall be dealt in a manner that it will not lead to energy waste. In case of wrong calculations on estimation of prospective energy demand, the country may have serious problems due to deficient energy production or available sources are wasted in case of over production. Relationship between energy consumption and income was established by means of various mathematical formulas or various techniques for estimation of this procedure and thereby various models were formed to estimate primary energy demand of Turkey. These studies were conducted basing on statistical techniques [5-10], artificial intelligence techniques [11-13] and intuitional techniques [1, 4, 14-21].

2. Gravitational Search Algorithm (GSA)

GSA method is a physics based optimization algorithm designed by Rashedi et al. [22]. GSA was inspired by Newton’s laws on gravity and inertia. Each particle in search universe in GSA is accepted as a mass. All masses in search universe pull one another according to Newton’s law of universal gravitation and apply force to one another with force of gravity. The result with the biggest mass in search universe pulls other results towards it and affects them. In this manner, search universe is pulled towards global minimum and most appropriate solution can be reached.

GSA is comprised of following steps:

If N is assumed as a system with mass, position of the masses are randomly determined first of all. i . Position of the mass is defined as in equation 1.

$$X_i = (x_i^1, \dots, x_i^d, \dots, x_i^n) \quad i = 1, 2, \dots, N \tag{1}$$

Here, n defines the size of the problem, x_i^d i . position of the mass in d . in dimension. Force effect of i mass from j mass at a certain t time is defined as in equation 2.

$$F_{ij}^d(t) = G(t) \frac{M_{pi}(t) M_{aj}(t)}{R_{ij}(t) + \varepsilon} (x_j^d(t) - x_i^d(t)) \tag{2}$$

Here, M_{aj} shows active gravity mass of j mass; M_{pi} shows passive gravity mass of i mass; ε shows a constant defined by user, $x_j^d(t)$ and $x_i^d(t)$ show positions of i and j masses at d . dimension at a certain t time; $R_{ij}(t)$ shows the distance between i and j masses at t time. $G(t)$ is gravity constant at t time and formula was given in equation 3.

$$G(t) = G_0 \exp(-\alpha \frac{t}{T}) \tag{3}$$

Here, G_0 shows initial value of gravity constant randomly selected; α shows the constant value defined by user; t shows the iteration value at that time and T shows maximum number of iteration. Total forces affecting i mass at d . size is calculated as in equation 4.

$$F_i^d(t) = \sum_{j=1, j \neq i}^N rand_j F_{ij}^d(t) \tag{4}$$

Here, $rand_j$ is a random figure varying between [0,1] range. According to Newton’s law on acceleration, acceleration of i mass at d . size to activate the mass depending on the total force in equation 4 is given in Equation 5.

$$a_i^d(t) = \frac{F_i^d(t)}{M_{ii}(t)} \tag{5}$$

Here, M_{ii} value shows inertia mass of i agent. Depending on acceleration value, speed of the mass at d . size is updated as in Equation 6 and position is updated depending on the speed as in Equation 7.

$$v_i^d(t + 1) = rand_i v_i^d(t) + a_i^d(t) \tag{6}$$

$$x_i^d(t + 1) = x_i^d(t) + v_i^d(t + 1) \tag{7}$$

Here, $rand_i$ is a random value varying between [0,1]. When algorithm interruption criterion is provided, the mass being most appropriate for the objective function is selected for solution.

3. Proposed Modified Gravitational Search Algorithm (MGSA)

Position of the mass is determined randomly in standard GSA as in equation 1. As a result of this random determination in first search universe, positions of the masses may be too far from one another. This may result in convergence to optimum result in a much more number of iteration in solution of problem. It is required that the positions of the masses shall be closer and homogeneous distribution with the purpose of achieving optimum result at shorter operating time and less iteration. For this, modified GSA (MGSA) was designed by adding w , as in equation 1 and equation 7, being a linear decreasing inertia weight [23] function as in equation 8.

$$w = w_{max} - \frac{w_{max} - w_{min}}{Iter_{max}} x k \tag{8}$$

In Equation 8, w_{max} and w_{min} refer to constant values varying between 0.9 and 0.1 and refers to k instant iteration number, $Iter_{max}$ refers to total number of iteration. In MGSA, w function was applied as in equation 9 and equation 10.

$$X_i = w (x_i^1, \dots, x_i^d, \dots, x_i^n) \tag{9}$$

$$x_i^d(t + 1) = w x_i^d(t) + v_i^d(t + 1) \tag{10}$$

It was provided that MGSA searches global optimum result at less iteration through Equation 9 and 10. In this manner, it was targeted to converge the optimum result among the solutions rather than making search far and wide in search universe.

4. Test Functions

Ten different test functions were used in this study. These are given in Table 1, function names, formulation, values of the search space range, characteristics and minimum values, respectively.

Table 1. Test functions D: Dimension U: Unimodal M: Multimodal F: Feature

Function	Formulation	Search Space	F	f_{min}
Sphere	$F_1(x) = \sum_{i=1}^D x_i^2$	$[-100, 100]^D$	U	0
Schwefel 2.22	$F_2(x) = \sum_{i=1}^D x_i + \prod_{i=1}^D x_i $	$[-10, 10]^D$	U	0
Schwefel 1.2	$F_3(x) = \sum_{i=1}^D (\sum_{j=1}^i x_j)^2$	$[-100, 100]^D$	U	0
Schwefel 2.21	$F_4(x) = \max\{ x_i , 1 \leq i \leq D\}$	$[-100, 100]^D$	U	0
Rosenbrock	$F_5(x) = \sum_{i=1}^{D-1} [100(x_{i+1} - x_i^2)^2 + (x_i - 1)^2]$	$[-30, 30]^D$	U	0
Schwefel	$F_6(x) = \sum_{i=1}^D -x_i \sin(\sqrt{ x_i })$	$[-500, 500]^D$	M	-12569,5
Rastrigin	$F_7(x) = \sum_{i=1}^D [x_i^2 - 10 \cos(2\pi x_i) + 10]$	$[-5, 12, 5, 12]^D$	M	0
Ackley	$F_8(x) = -20 \exp\left(-0,2 \sqrt{\frac{1}{D} \sum_{i=1}^D x_i^2}\right) - \exp\left(\frac{1}{D} \sum_{i=1}^D \cos(2\pi x_i)\right) + 20 + e$	$[-32, 32]^D$	M	0
Griewank	$F_9 = \frac{1}{4000} \sum_{i=1}^D x_i^2 - \prod_{i=1}^D \cos\left(\frac{x_i}{\sqrt{i}}\right) + 1$	$[-600, 600]^D$	M	0
Penalized	$F_{10}(x) = \frac{\pi}{D} \left\{ 10 \sin^2(\pi y_1) + \sum_{i=1}^{D-1} (y_i - 1)^2 [1 + 10 \sin^2(\pi y_{i+1})] + (y_D - 1)^2 \right\} + \sum_{i=1}^D u(x_i, 10, 100, 4)$ $y_i = 1 + \frac{1}{4}(x_i + 1)$ $u(x_i, a, k, m) = \begin{cases} k(x_i - a)^m & x_i > a \\ 0 & -a < x_i < a \\ k(-x_i - a)^m & x_i < -a \end{cases}$	$[-50, 50]^D$	M	0

5. Analysis of Test Functions

For ten different test functions, the number of populations was taken as 50 and the problem size was taken as 30 and each test function was run thirty times independently. The results are given in Table 2.

Table 2. The analysis results of ten different test functions

Function		GSA	MGSA
F ₁	Best	2.8435e-17	2.3343e-43
	Mean	8.4468e-17	1.5875e-42
	Worst	1.4902e-16	4.0350e-42
	Std. S.	2.9470e-17	8.3720e-43
F ₂	Best	3.3117e-08	1.6170e-21
	Mean	4.5278e-08	3.8795e-21
	Worst	6.3573e-08	5.7226e-21
	Std. S.	7.6129e-09	1.0101e-21
F ₃	Best	7.1512e+01	6.1911e-43
	Mean	2.7875e+02	2.5321e-42
	Worst	5.7872e+02	6.5421e-42
	Std. S.	1.0845e+02	1.4165e-42
F ₄	Best	4.7688e-09	2.2885e-22
	Mean	6.6455e-09	6.5041e-22
	Worst	1.0165e-08	9.1134e-22
	Std. S.	1.3713e-09	1.2608e-22

F ₅	Best	2.5571e+01	2.8706e+01
	Mean	2.9380e+01	2.8783e+01
	Worst	1.3111e+02	2.8808e+01
	Std. S.	1.9214e+01	2.1880e-02
F ₆	Best	-3.7929e+03	-3.7277e+03
	Mean	-2.8194e+03	-2.5657e+03
	Worst	-2.0244e+03	-1.9966e+03
	Std. S.	4.4020e+02	4.2976e+02
F ₇	Best	7.9597e+00	0.0000e+00
	Mean	1.5986e+01	0.0000e+00
	Worst	2.8854e+01	0.0000e+00
	Std. S.	5.2384e+00	0.0000e+00
F ₈	Best	4.7232e-09	8.8818e-16
	Mean	7.0974e-09	8.8818e-16
	Worst	9.4370e-09	8.8818e-16
	Std. S.	9.8758e-10	0.0000e+00
F ₉	Best	0.0000e+00	0.0000e+00
	Mean	2.6378e-02	0.0000e+00
	Worst	1.0736e-01	0.0000e+00
	Std. S.	3.1403e-02	0.0000e+00
F ₁₀	Best	3.0035e-19	2.1261e-01
	Mean	3.1126e-02	3.3457e-01
	Worst	5.1912e-01	5.9922e-01
	Std. S.	1.0254e-01	8.7988e-02

In Table 2, ten functions were solved by both GSA and MGSA. When the average value of each solution result was examined, MGSA was successful in eight functions and GSA was successful in two functions. Thus, MGSA performed better than GSA.

After analyzing the function results, Wilcoxon statistical test was applied on the results. The statistical analysis results obtained are given in Table 3.

Table 3. The analysis results of Wilcoxon test

	GSA-MGSA <i>f₁-f₁₀</i>
p-value	4.51E-02

Wilcoxon means that there is a significant difference if the statistical analysis result is less than 0.05. if it is above 0.05 it means that there is no significant difference. When we look at Table 3, it is seen that there is a significant difference between the modified algorithm results and the original algorithm results, since the value obtained in the statistical test is below the critical value.

6. Applications of Energy Demand Estimation Via MGSA

MGSA-linear (*MGSA_L*) and MGSA-exponential (*MGSA_E*) models were created basing on socio-economic indicators between 1997-2016 years. Equations of the models formed in (11) and (12) equilibriums are given below.

$$GSA_L = w_1 \cdot X_1 + w_2 \cdot X_2 + w_3 \cdot X_3 + w_4 \cdot X_4 + w_0 \tag{11}$$

$$GSA_E = w_1 \cdot X_1^{w_2} + w_3 \cdot X_2^{w_4} + w_5 \cdot X_3^{w_6} + w_7 \cdot X_4^{w_8} + w_0 \tag{12}$$

w_i ($i \in [0,4]$) in Eq. (11) and w_i ($i \in [0,8]$) in Eq. (12) are the weight values calculated by the GSA. These weight values are unconstrained ($-\infty \leq w_i \leq +\infty$). X_1, X_2, X_3 and X_4 are the population, GDP, import and export values, respectively.

Table 4. Energy demand between 1997-2016 and indicators

Years	Energy demand (MTOE)	Population 106	GDP 109(\$)	Importation 109(\$)	Exportation 109(\$)
1997	73.78	61.58	253.71	48.56	26.26
1998	74.71	62.46	270.95	45.92	26.97
1999	76.77	63.36	247.54	40.67	26.59
2000	80.5	64.73	265.38	54.5	27.77
2001	75.4	65.6	196.74	41.4	31.33
2002	78.33	66.4	230.49	51.55	36.06
2003	83.84	67.19	304.9	69.34	47.25
2004	87.82	68.01	390.39	97.54	63.17
2005	91.58	68.86	481.5	116.77	73.48
2006	99.59	69.73	526.43	139.58	85.53
2007	107.63	70.59	648.75	170.06	107.27
2008	106.27	71.52	742.09	201.96	132.03
2009	102.92	72.56	616.7	140.93	102.14
2010	105.83	73.72	731.61	185.54	113.88
2011	114.48	74.72	773.98	240.84	134.91
2012	120.09	75.63	786.28	236.55	152.46
2013	120.29	76.67	823.04	251.66	151.8
2014	123.94	77.7	800.11	242.18	157.61
2015	126.94	78.74	861.46	207.23	143.84
2016	129.24	79.82	862.74	198.62	142.53

These models formed were applied to make the root mean square error (RMSE), being the objective function, minimum. Data of 75% between 1997-2011 was used for training purposes and data of 25% between 2012-2016 for test purposes. Min RMSE was provided in Equation (13).

$$\min RMSE = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_o - y_p)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \tag{13}$$

G0 value was taken as 20, α value as 100, mass number as 50, iteration number as 1000 for MGSA and GSA. All algorithms were activated for 30 times and weights were calculated as per the value making RMSE value minimum. Comparison of the models was shown in Table 5 by min RMSE conclusions. MGSA method calculated min RMSE value lower in test results compared to linear and exponential estimation models in Table 5. Convergence curve of linear and exponential estimation models are seen in Figure 1 and Figure 2.

Weight values for linear estimation:

$$w_{GSA_L} = w_1, w_2, w_3, w_4, w_0$$

$$w_{GSA_L} = 0.94917, 0.042319, 0.048961, 0.08302, 0.61253$$

$$w_{MGSA_L} = w_1, w_2, w_3, w_4, w_0$$

$$w_{MGSA_L} = 0.8444, 0.060782, 0.012616, 0.020678,$$

Weight values for exponential estimation:

$$w_{GSA_E} = w_1, w_2, \dots, w_8, w_0$$

$$w_{GSA_E} = -2.7815, -2.8483, 4.966, 0.44316,$$

$$w_{MGSA_E} = w_1, w_2, \dots, w_8, w_0$$

$$w_{MGSA_E} = 0.0040895, 2.3645, -0.00068864, -0.00033574, 0.0013665, 1.433, -6.654e - 05, 0.00018682, 0.00072226$$

Table 5. Min RMSE results for linear and exponential models

Models		Training set (75%) (1997-2011)	Testing set (25%) (2012-2016)
		RMSE	RMSE
Linear	(GSA_L)	7.0383931435	9.1886921300
	($MGSA_L$)	5.3226597211	2.7983117641
Exponential	(GSA_E)	4.5094487411	4.7251591706
	($MGSA_E$)	3.9470073355	1.8124215981

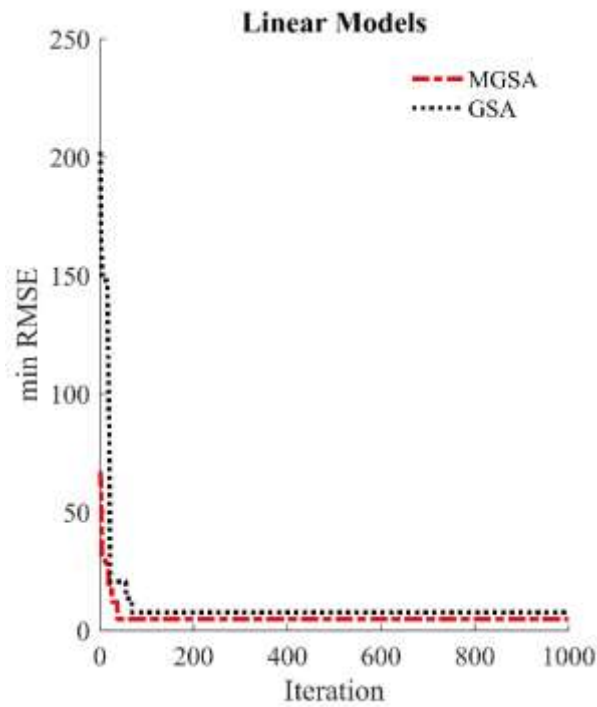


Figure 1. MGSA and GSA linear estimation model convergence curve

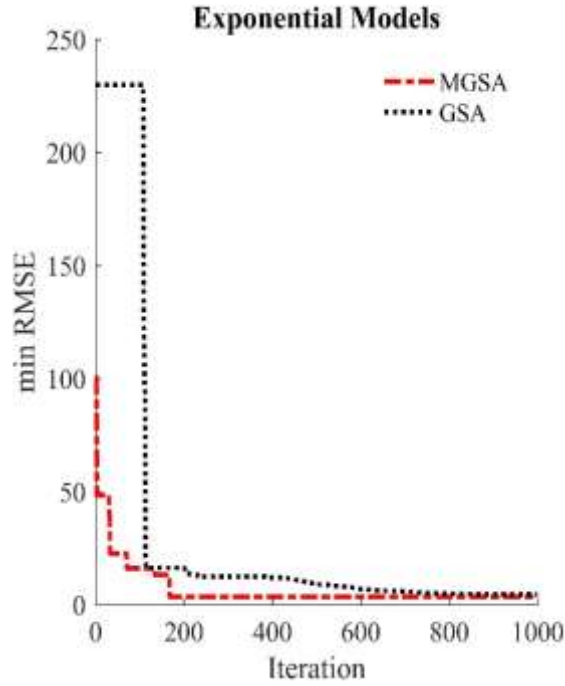


Figure 2. MGSA and GSA Exponential estimation model convergence curve

The values estimated by means of the actual values between 1997 and 2016 are provided in Figure 3. 1997-2011 were shown for training and 2012-2016 for test purposes. When the test results in Figure 3 are handled, it is observed that MGSA-E energy estimation and actualized energy demand value coincide. It is observed in Figure 3 that the difference between the value calculated with GSA-L and actual energy demand is high.

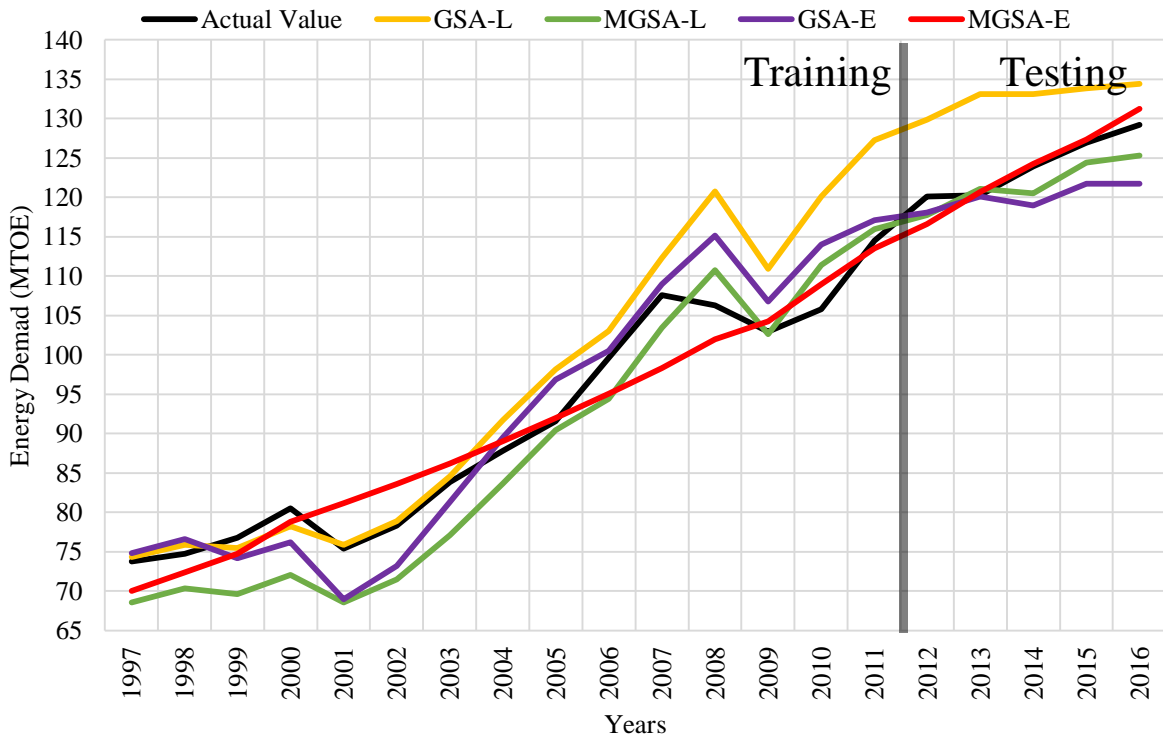


Figure 3. Estimations of the models developed with actual values between the years 1997 and 2016

6.1. Scenarios and Estimation

Scenario studies were conducted for 21-years term between 2017 and 2037. Low, expected and high probability scenarios were established for energy demand estimation. Medium-term estimation increase rates of Ministry of Development (MOD) were taken for GDP in all scenarios [24]. Data on population were received from Turkish Statistical Institute (TSI) [25]. Expected scenario was formed by taking mean increase or decrease rates actualized in last 10 years for importation and exportation. Importation and exportation data in low and medium probability scenarios was determined as 1.5 points more or less than the expected scenario. Scenarios were given in Table 6.

Table 6. Scenario settings

Scenarios	GDP	Population	Import	Export
	Growth rate per year (%)			
Low	4%	The population data obtained from TURKSTAT [26]	3.9%	4.7%
Expected	4.5%		5.4%	6.2%
High	5%		6.9%	7.7%

MGSAAE model, developed for estimations studies was used for the scenarios created. The reason for selecting MGSAAE model was the parallelism between min RMSE error in test results in Table 5 and actual values in Figure 2. Estimation results were indicated in Table 7. Estimation results calculated with MGSAAE model were given in Figure 4.

Table 7. Energy demand estimation results between the years 2017 and 2037 through MGSAAE model

MGSAAE Model Estimation Results (MTOE)

Years	Scenarios		
	Low	Expected	High
2017	128.46	128.81	129.15
2018	131.79	132.51	133.23
2019	135.17	136.30	137.44
2020	138.66	140.22	141.83
2021	142.24	144.29	146.40
2022	145.93	148.50	151.16
2023	149.74	152.86	156.13
2024	153.64	157.38	161.30
2025	157.65	162.04	166.68
2026	161.77	166.87	172.30
2027	166.02	171.87	178.16
2028	170.39	177.06	184.28
2029	174.88	182.43	190.67
2030	179.50	188.00	197.34
2031	184.26	193.77	204.30
2032	189.16	199.76	211.59
2033	194.21	205.97	219.21
2034	199.41	212.42	227.18
2035	204.78	219.13	235.54
2036	210.31	226.09	244.28
2037	216.02	233.34	253.45

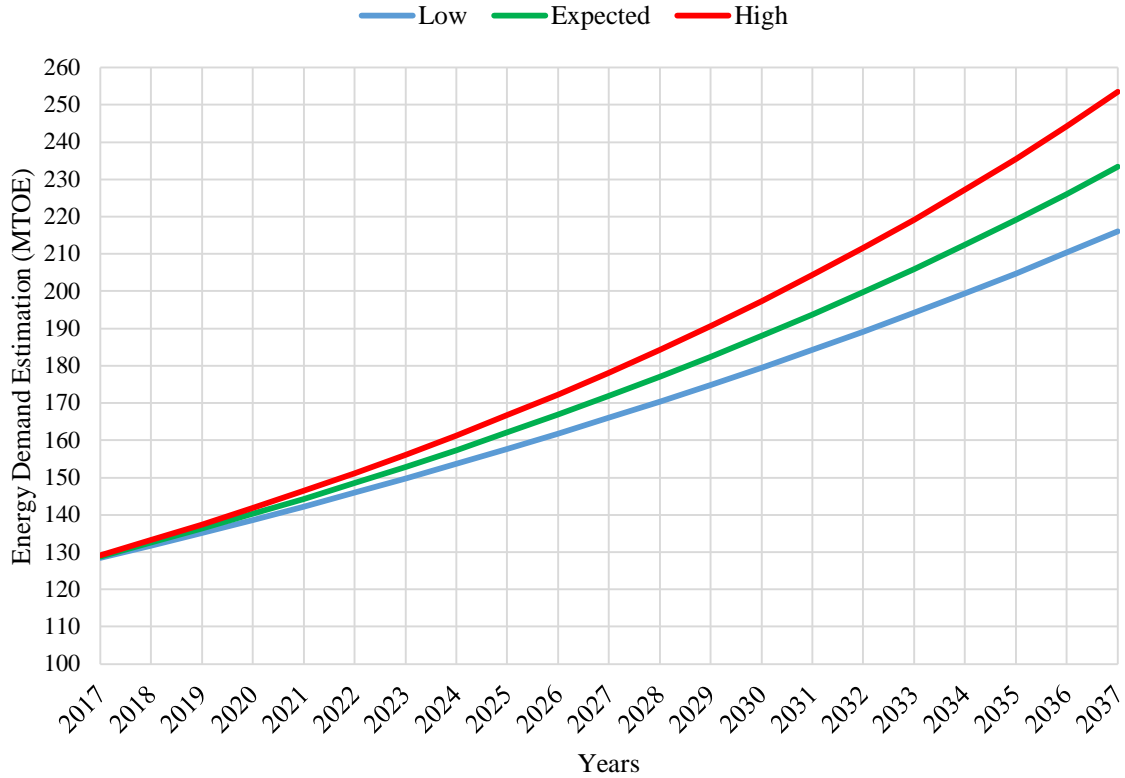


Figure 4. Energy demand estimation between 2017-2037 with MGSAA model

7. Conclusions

Energy demand estimation of Turkey between 2017 and 2037 was conducted in this study. Modified gravitational search algorithm (MGSA) was developed for energy demand estimation. Through MGSA developed, linear and exponential energy demand estimation models were established. The models formed were trained with population, GDP, importation and exportation data of Turkey between 1997 and 2011 and tested between 2012 and 2016. It was shown in test results that improved MGSAL and MGSAA models calculate lower RMSE error than standard GSA. When RMSE error convergence curves are analyzed, it is seen that developed MGSA method converge quicker than the GSA both in linear and exponential models. In this study, minimum RMSE value was calculated by established MGSAA model. Therefore, MGSAA model was used for estimation studies. Low, expected and high scenarios were formed for scenarios. 21-years energy demand estimation was carried out by means of MGSAA model between the years 2017 and 2037. It was observed that energy demand estimation conducted with developed MGSA method is applicable in this study.

References

- [1] Beşkirli M., Haklı H., Kodaz H. 2017. The energy demand estimation for Turkey using differential evolution algorithm. *Sādhanā*, 42 (10): 1705-1715.
- [2] Dincer I., Dost S. 1996. Energy intensities for Canada. *Applied Energy*, 53 (3): 283-298.
- [3] Aktaş E., Alioğlu O. 2012. Türkiye’de enerji sektörü analizi: Marmara bölgesi termik santraller örneği. *Çukurova Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 21 (1).
- [4] Toksarı M.D. 2007. Ant colony optimization approach to estimate energy demand of Turkey. *Energy Policy*, 35 (8): 3984-3990.
- [5] Ediger V.Ş., Akar S. 2007. ARIMA forecasting of primary energy demand by fuel in Turkey. *Energy Policy*, 35 (3): 1701-1708.
- [6] Ediger V.Ş., Tatlıdil H. 2002. Forecasting the primary energy demand in Turkey and analysis of cyclic patterns. *Energy Conversion and Management*, 43 (4): 473-487.

- [7] Yumurtacı Z., Asmaz E. 2004. Electric energy demand of Turkey for the year 2050. *Energy Sources*, 26 (12): 1157-1164.
- [8] Akkurt M., Demirel O.F., Zaim S. 2016. Forecasting Turkey's natural gas consumption by using time series methods. *European Journal of Economic and Political Studies*, 3 (2): 1-21.
- [9] Mucuk M., Uysal D. 2009. Turkey's energy demand. *Current Research Journal of Social Sciences*, 1 (3): 123-128.
- [10] Dilaver Z., Hunt L.C. 2011. Industrial electricity demand for Turkey: a structural time series analysis. *Energy Economics*, 33 (3): 426-436.
- [11] Sözen A., Arcaklıoğlu E. 2007. Prospects for future projections of the basic energy sources in Turkey. *Energy Sources, Part B*, 2 (2): 183-201.
- [12] Kankal M., Akpınar A., Kömürcü M.İ., Özşahin T.Ş. 2011. Modeling and Forecasting of Turkey's Energy Consumption Using Socio-economic and Demographic Variables. *Applied Energy*, 88 (5): 1927-1939.
- [13] Sozen A., Arcaklıoğlu E., Ozkaymak M. 2005. Modelling of Turkey's net energy consumption using artificial neural network. *International Journal of Computer Applications in Technology*, 22 (2-3): 130-136.
- [14] Ceylan H., Ozturk H.K. 2004. Estimating energy demand of Turkey based on economic indicators using genetic algorithm approach. *Energy Conversion and Management*, 45 (15): 2525-2537.
- [15] Haldenbilen S., Ceylan H. 2005. Genetic algorithm approach to estimate transport energy demand in Turkey. *Energy Policy*, 33 (1): 89-98.
- [16] Kıran M.S., Özceylan E., Gündüz M., Paksoy T. 2012. A novel hybrid approach based on particle swarm optimization and ant colony algorithm to forecast energy demand of Turkey. *Energy Conversion and Management*, 53 (1): 75-83.
- [17] Ünler A. 2008. Improvement of energy demand forecasts using swarm intelligence: The case of Turkey with projections to 2025. *Energy Policy*, 36 (6): 1937-1944.
- [18] Kıran M.S., Gündüz M. 2013. A recombination-based hybridization of particle swarm optimization and artificial bee colony algorithm for continuous optimization problems. *Applied Soft Computing*, 13 (4): 2188-2203.
- [19] Uğuz H., Haklı H., Baykan O.K. 2015. A New Algorithm Based on Artificial Bee Colony Algorithm for Energy Demand Forecasting in Turkey. Paper presented at the 2015 4th International Conference on Advanced Computer Science Applications and Technologies (ACSAT).
- [20] Tefek M.F., Uğuz H., Güçyetmez M. 2017. A new hybrid gravitational search-teaching-learning-based optimization method for energy demand estimation of Turkey. *Neural Computing and Applications*, 1-16.
- [21] Tefek M.F., Harun U. 2016. Estimation of Turkey Electric Energy Demand until Year 2035 Using TLBO Algorithm. *International Journal of Intelligent Systems and Applications in Engineering*, 4 (Special Issue-1): 48-52.
- [22] Beşkirli A., Beşkirli M., Haklı H., Uğuz H. 2018. Comparing Energy Demand Estimation Using Artificial Algae Algorithm: The Case of Turkey. *Journal of Clean Energy Technologies*, 6 (4).
- [23] Rashedi E., Nezamabadi-Pour H., Saryazdi S. 2009. GSA: A Gravitational Search Algorithm. *Information Sciences*, 179 (13): 2232-2248.
- [24] Xin J., Chen G., Hai Y. 2009. 24-26 April 2009. A Particle Swarm Optimizer with Multi-stage Linearly-Decreasing Inertia Weight. Paper presented at the 2009 International Joint Conference on Computational Sciences and Optimization.
- [25] Beşkirli A., Özdemir D., Temurtaş H. 2019. A comparison of modified tree-seed algorithm for high-dimensional numerical functions. *Neural Computing and Applications*. doi:10.1007/s00521-019-04155-3
- [26] MOD. 2018. Medium Term Programme 2018-2020. Retrieved from <http://www.mod.gov.tr/Pages/content.aspx?l=99479284-12e6-4d7d-bb4d-10d2a19feded&i=21>
- [27] TSI. 2018. Main Statistics -Population and Demography. Retrieved from <http://www.turkstat.gov.tr/UstMenu.do?metod=temelist>
- [28] TURKSTAT. 2013. Turkish Statistical Institute. Retrieved from <http://www.turkstat.gov.tr/UstMenu.do?metod=temelist> (Erişim tarihi: 16.11.2016).

Araştırma Makalesi / Research Article

Ağırlıklandırılmış Çizgelerde Tf-Idf ve Eigen Ayrışımı Kullanarak Metin Sınıflandırma

Taner UÇKAN^{1*}, Cengiz HARK², Ebubekir SEYYARER¹, Ali KARCI³

¹Van Yüzyüncü Yıl Üniversitesi, Bilgisayar Teknolojileri Bölümü, Van

²Bitlis Eren Üniversitesi, Enformatik Bölümü, Bitlis

³İnönü Üniversitesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Malatya

(ORCID:0000-0002-5190-3504) (ORCID: 0000-0001-5385-6775)

(ORCID: 0000-0002-8981-0266) (ORCID:0000-0002-8489-8617)

Özet

Günümüzde gerek metin gerekse cümle sınıflandırma problemleri üzerinde yoğunlukla çalışılmaktadır. Metin sınıflandırma işlemlerinde en önemli problemlerden biri sınıflandırılacak metinlerin yapısal olmamasıdır. Belli bir formata sahip olmayan metinlerin öncelikle bir önışlemeyle geçirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada metinleri sınıflandırma işleminde öncelikle sınıflandırılacak metinlerin önışlemini yapmak amacıyla KUSH (Karci-Uçkan-Seyyarer-Hark) adında bir önışleme aracı geliştirildi. Sonrasında elde edilen işlenmiş metinlerin sınıflandırılmasında çizge tabanlı matematiksel bir yaklaşım sunulmaktadır. Yapılan çalışmada Türkiye’de iyi bilinen 6 haber portalından ve 6 farklı alandan elde edilen metinleri içeren TTC-3600 veri seti kullanılmaktadır. Sınıflandırılacak metinler Tf (Terim frekansı) ve Idf (Ters doküman Frekansı) değerleri dikkate alınarak çeşitli önışlemlerden geçirildikten sonra kenar ve düğümlerden oluşan bir ağırlıklı çizge oluşturulmaktadır. Ağırlıklandırılmış çizgeler kullanılarak sınıflandırma işleminin etkililiği ve matematiksel verimliliği artırılmıştır. Elde edilen çizgeyi ifade eden Komşuluk Matrisi ve Derece Matrisi kullanılarak Laplace Matrisi elde edilmektedir. Laplace Matrisinin özdeğer ayrışımı sonucunda elde edilen özdeğer ve özdeğer vektörleri ile metinler sınıflandırılmaktadır. Yapılan testler sonucunda sınıflandırma oranlarında dikkate değer bir doğruluk değeri ulaşıldığı görülmektedir.

Anahtar kelimeler: Çizge Bölümlenme, Metin Sınıflandırma, Öz Vektörler, TTC-3600, Tf-Idf.

Text Classification Using Tf-Idf and Eigen Decomposition in Weighted Graphs

Abstract

Today, both text and sentence classification problems are studied intensively. One of the most important problems in the text classification process is that the texts to be classified are not structural. Texts that do not have a specific format must first be pre-processed. In this study, a preliminary processing tool called KUSH (Karci-Uçkan-Seyyarer-Hark) was developed in order to pre-process the texts to be classified first. Afterwards, a graph based mathematical approach is presented in the classification of processed texts. Studies in six including well-known news portals and obtained the text from 6 different areas in Turkey TTC-3600 data sets are used. Texts to be classified are subjected to various pre-treatments taking into consideration the Tf (Term frequency) and Idf (Reverse document frequency) values, and then a weighted graph consisting of edges and nodes is formed. By using weighted charts, the efficiency and mathematical efficiency of the grading process were increased. By using the matrix of the neighborhood matrix and the degree matrix, the Laplace matrix is obtained. The eigenvalue and eigenvalue vectors and texts derived from the eigenvalue decomposition of the Laplace matrix are classified. As a result of the tests performed, it is seen that a significant accuracy value is reached in the classification rates.

Keywords: Graph partitioning, Text Classification, Eigenvectors, TTC-3600.

*Sorumlu yazar: taneruckan@yyu.edu.tr

Geliş Tarihi: 22.02.2019, Kabul Tarihi: 01.07.2019

1. Giriş

Günümüzde bilgilerin işlenmesi ve analiz edilmesi çoğu zaman bilgisayarlar olmadan imkânsız hale gelmektedir. Bununla birlikte bilgi işlem kaynaklarının hızla artan gücüne rağmen birçok görevin tamamen bilgisayarlaştırılması da oldukça zor olmuştur. Çeşitli kaynaklardan elde edilen bilgilerin büyük bir oranını metin dosyaları oluşturmaktadır. Bu dosyalar genellikle yapılandırılmamış bilgilerden oluşmakta ve bu dosyalardan gerekli bilgilerin elde edilmesi için analiz edilmeleri gerekmez. Çok sayıda bilgi varlığının getirdiği sayısız fayda ile beraber ortaya çıkan bazı sorunların da çözülmesi gerekmektedir. Bilgiye erişmenin (aranılan bilginin bulunabilirliğinin) kolay olması oldukça önemli bir konudur. Bu bağlamda ortaya çıkan sorunlardan bir tanesi de elektronik ortamdaki metinlerin sınıflandırılması sorunudur. Metin sınıflandırma sorunu en genel anlamı ile eldeki bir metnin önceden belirlenen sınıflardan hangisine ya da hangilerine girdiğinin belirlenmesi demektir [2]. Yapısal olmayan metinlerden oluşan verilere örnek olarak yakından ilgili olan ancak birbiriyle aynı olmayan haber makaleleri verilebilir. Bu tür verileri analiz etme görevini bilgisayarlaştırmak için kümelenme problemini çözmek ve veri birimlerini benzerlik ölçüsüne göre gruplamak gereklidir [1]. Metin sınıflandırma ve kümeleme, belge alma, web'de arama, spam filtreleme, makale veya köşe yazılarının hangi yazara ait olduğunu bulmak [2] gibi birçok uygulamada önemli bir rol oynar. Bu uygulamaların merkezinde, lojistik regresyon veya K- araçları gibi makine öğrenme algoritmaları yer almaktadır. Bu algoritmalar tipik olarak metin girişinin sabit uzunluklu bir vektör olarak temsil edilmesini gerektirir. Metinler için en yaygın sabit uzunluklu vektör gösterimi, sadeliği, etkinliği ve çoğu zaman şaşırtıcı doğruluğu nedeniyle *bag of words* veya n-gram *bag of words* yöntemidir [3]. Metin sınıflandırmada en yaygın gösterim şekli olan vektör uzayı modeli *bag of Word* yöntemi üzerine kurulmuştur. Bu modelin en büyük avantajı sınıflandırma algoritmaları tarafından kolaylıkla kullanılabilmesidir. Ancak bu model ile metinlerin temsili yapıldığında sadece kelimelerin veya cümlelerin frekansları dikkate alınmaktadır; bunun yanında yapısal ve anlamsal özellikler tamamen gözmezden gelmektedir[4]. Yapılandırılmamış metinlerin yanı sıra elde edilen verilerin bir kısmı yarı yapılandırılmış verilerden oluşmaktadır. Yarı yapılandırılmış verilerin benzerliklerini bulabilmek için şimdiye kadar birçok benzerlik ölçümleri sunulmuştur ancak bu yöntemler düz metinden oluşan dokümanların benzerliğini bulmada kullanılamamıştır. Çünkü düz metinler yarı yapılandırılmış metinler gibi metinlerin yapıları hakkında açık bilgiler sunmamaktadır. İki nesne arasındaki benzerliği değerlendirmek için en popüler yol bu nesnelere karşılaştırmak ve bu karşılaştırma sonucunda bilgi elde etmektir. Verilerin benzerliğini ölçmek için çeşitli benzerlik yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler sırasıyla RNA yapılarında, alan kavramlarında, dokümanlarda ve kural tabanlı sistemlerde kullanılmıştır [5]. Verilerin benzerliklerinden yola çıkarak bu verileri sınıflandırma işlemleri yapılmaktadır. Benzer veriler aynı sınıf içerisinde gösterilirken farklı yapıdaki veriler farklı sınıflar altında toplanmaktadır. Metin sınıflandırma yapılırken çeşitli veri madenciliği algoritmaları kullanılmakla beraber daha matematiksel altyapıya sahip ve uygulanabilirliği yüksek olan çizge yapılarından da faydalanılmaktadır. Diğer metin sınıflandırma algoritmaları da olduğu gibi metinlerin çizgelerle gösteriminde de *bag of words* yaklaşımından faydalanılmaktadır fakat sonrasında yapılan çeşitli matematiksel işlemler sonrasında standart *bag of words* yaklaşımından çok daha etkili bir belge kodlamasına olanak sağlamakta ve doğruluğu daha yüksek bir sınıflandırma sonucu üretmektedir [4]. Metinlerin çizgeler olarak gösterimindeki en önemli dezavantajı matematiksel modellemesinin karmaşık bir yapıya sahip olmasıdır. Bu dezavantaj çizge gösteriminin sahip olduğu ifade gücünün tam olarak kullanılmasını önler [4]. Çizgeler, anlamsal ağlar, belge işleme, görüntü analizi, biyometrik tanımlama, bilgisayarla görme ve video analizi gibi birçok uygulama alanındaki yapısal nesnelere tanımlanması için kullanılan güçlü ve çok yönlü bir araçtır [6]. Farklı bir yapı olan Çizgeler; nesnelere arasındaki karmaşık yapısal bilgiyi temsil etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Çizgelerdeki düğümler nesnelere temsil ederken kenarlar nesne çiftleri arasındaki bağlantıları göstermektedir. Güçlü esneklik, etkilenebilirlik ve boyut kısıtlaması olmayan karakteristik özelliklerinden dolayı çizge veri madenciliği, biyoinformatikten (örneğin, DNA protein dizisinin değişip değişmediğinin belirlenmesi), kimya (örneğin bilinmeyen kimyasal bileşiklerin toksik olup olmadığının tespit edilmesi), sosyal ağlara (örneğin içyapı özelliklerine göre sosyal grupların sınıflandırılması) gibi birçok alanda kullanılmıştır. Yapısal veri analizine olan talep artışı ve çizge veri tabanlarının popülerleşmesiyle birlikte, otomatik bir çizge sınıflandırma modeline büyük bir ihtiyaç vardır ve böylelikle bilinmeyen çizgelerin sınıfları tahmin edebilir veya farklı sınıflar arasındaki karmaşık yapıları anlaşılabilir [7]. Günümüzde Çizge sınıflandırma ile ilgili ana araştırmalar ikili

sınıflandırma işlemine yani pozitif sınıf ve negatif sınıf üzerine odaklanmaktadır. Bir eğitim çizge seti ve bir test çizge seti göz önüne alındığında çizge sınıflamanın amacı test çizge setindeki iki kategoriye ayırt etmek için eğitim çizge setine göre bir sınıflandırma modeli oluşturmaktır [7]. Bu çalışmada Spektral Çizge Bölümleme yöntemi ile sınıflandırma işlemi yapılmıştır. Spektral Çizge Bölümleme, bir grafiği iki alt bölüme ayırma yöntemidir; öyle ki alt bölümler neredeyse eşit sayıda köşeye sahip olurken iki alt bölüm arasındaki kenar sayısını da en aza indirilir. Spektral Çizge Bölümleme kullanılacak benzeşim matrisinin spektrumu kullanılmaktadır. Bir matrisin spektrumu, o matrisin özdeğerlerini ifade etmektedir; bu nedenle bir Çizgenin spektral bölünmesi yapılırken Çizge ile ilişkili olan bir matrisin özdeğerleri kullanılır [8]. Spektral Çizge Bölümlemede Fiedler's Vektörü adı verilen özdeğer vektörü kullanılmaktadır. Fiedler's vektörü Laplacian ayrışımı sonucunda elde edilen özdeğer vektörlerinin sıralanması sonucunda bulunan ikinci en küçük vektörü ifade etmektedir. Bu vektör değerleri negatif ve pozitif değerlerden oluşmaktadır. Vektörde bulunan negatif değerler bir gruba pozitif değerler ise farklı bir gruba konularak ikili sınıflandırma işlemi yapılmaktadır.

Bu çalışmada, verilen bir dokümanın içermiş olduğu cümlelerin ikili sınıflandırması yapılmıştır. Bu işlem yapılırken Fiedler'in [8] Spektral çizge bölmeleme yöntemi kullanılmıştır. Çizge bölümleme işlemine gelmeden önce verilen dokümanların bir ön işleme tabi tutulması gerekmektedir. Bu bağlamda KUSH adında bir ön işleme aracı geliştirildi. Bu ön işleme aracının diğer ön işleme araçlarından farkı olarak ön işleme yapılırken herhangi bir dil köken kütüphanesine ihtiyaç duyulmaması ve kendi kendini besleyen bir araç olmasını gösterilebilir. KUSH ile verilen dokümanlar öncelikle parçalama işlemlerine tabi tutularak frekans değerleri hesaplanmakta ve sonrasında dokümanlar içerisinde bulunan anlam olarak aynı alanı ifade eden fakat farklı yapı ve çekim eki almış olan kelimelerin değiştirilme işlemi yapılmaktadır. Bu işlemin ardından KUSH ile elde edilen yeni dokümanların içerdikleri kelimelere ait *Tf* ve *Idf* değerleri hesaplanarak komşuluk matrisi elde edilmektedir. Ön işleme işlemi ile ilgili ayrıntılı bilgi "Metinlerin Çizge Olarak Temsil Edilmesi" bölümünde verilmektedir.

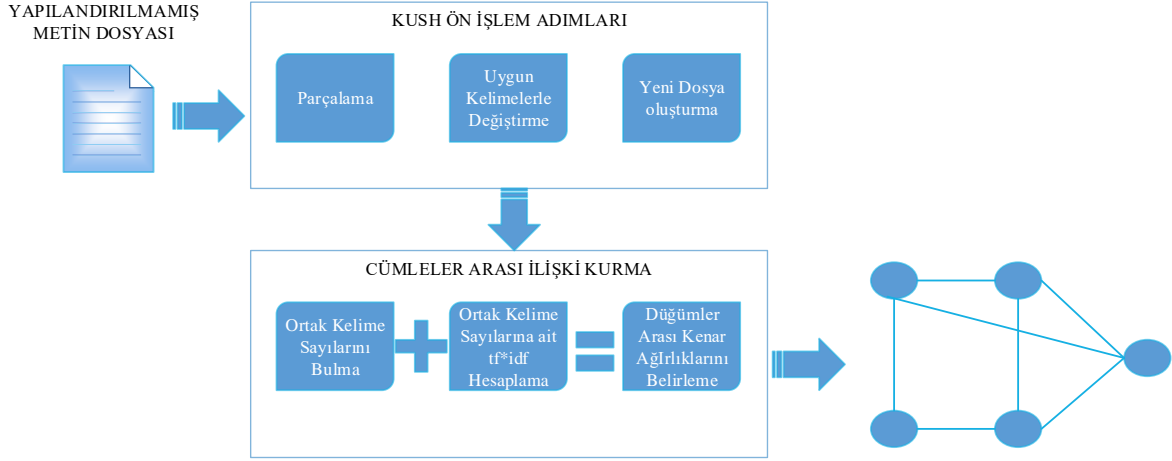
Ön işleme işlemi yapıldıktan sonra spektral çizge bölmeleme yöntemi uygulanmaktadır. Bu yöntemi uygulamak için öncesinde elde edilen çizgeden terim frekans değerleri ile ağırlıklandırılmış ve terim frekans değerlerine ek olarak $tf * df$ değerinin eklenmesinden oluşan ağırlıklı çizgeler oluşturulmaktadır.

Makalenin devamında metinlerin birer çizge olarak temsil edilmesi anlatılmıştır. Üçüncü bölümde önerilen yöntem hakkında bilgi verilmiş ve çalışmada kullanılan ağırlıklandırma yöntemi ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Dördüncü bölümde ise çalışmada kullanılan Spektral çizge bölmeleme yöntemi kullanılarak çizgenin bölünmesi anlatılmış ve devamında beşinci bölümde yapılan çalışmaların test aşamasında kullanılan veri setinden bahsedilmiş olup bu veri seti üzerinde yapılan testlerde kullanılan ölçüm değerleri ve ölçüm sonuçları altıncı bölümde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2. Metinlerin Çizge Olarak Temsil Edilmesi

Metin Sınıflandırma, verilen metin setlerinin birbirinden bağımsız iki alt kümeye ayırma işlemidir. Her bir alt kümelerin kendi elemanları arasındaki benzerliğin mümkün olduğunca yüksek aynı zamanda kümeler arasındaki benzerliğin mümkün olduğunca düşük olması gerekmektedir [1]. Yapılan çalışmada metinlerin çizgelere dönüştürme işlemleri Şekil 1'de adım adım gösterilmektedir.

Bu çalışmada, Türkçe metin sınıflandırma çalışmalarında kullanılan [9, 10] TTC-3600 veri seti kullanılmaktadır. Bu veri setinde bulunan bütün metinler yapılandırılmamış verilerden oluşmaktadır. Bu yüzden sınıflandırma işlemi öncesinde bunların bir ön işleme tabi tutulması gerekmektedir. Geliştirilen KUSH yazılımı ile dosyadan okunan yapılandırılmamış metinler belirli ön işleme adımlarından geçirildikten sonra çizgeye dönüşümü yapılacak olan yeni bir metin dosyası oluşturmaktadır. Bu çalışmaya özgü geliştirilen KUSH yazılımının metin ön işleme algoritması Tablo 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Metinden Çizgeye Dönüştürme Adımları

Tablo 1. KUSH Metin Ön İşleme Algoritması

1. **input** $D=Ham_Dosya;$
2. **output** $O=İslenmiş_Dosya;$
3. **if** $Lenght(D)>0$
4. $Cumleler[]=String.Empty;$
5. $Kelimeler[]=String.Empty;$
6. $Uygun_Alternatifler[]=String.Empty;$
7. $En_Uygun_Alternatif= String.Empty;$
8. $Cumleler[]=D.Split('.')$;
9. **for all** $c \in Cümleler$ **do**
10. $Cümleler[c]=temizle(c);$
11. **end for**
12. $Kelimeler[]=Cümleler.Split(' ');$
13. **for all** $k \in Kelimeler$ **do**
14. $Uygun_Alternatifler[k]=Uygun_Alternatifler_Bul(Kelimeler[k],Kelimeler);$
15. **for** $u \in Uygun_Alternatifler$ **do**
16. $En_Uygun_Alternatif=En_Uygun_Alternatif_Bul(k,Uygun_Alternatifler)$
17. **end for**
18. $Kelimeler[k]=En_Uygun_Alternatif;$
19. **end for**
20. **end if**
21. **for all** $k \in Kelimeler$ **do**
22. $O+=k+"";$
23. **end for**
24. **return** $O;$

Tablo 2. Komşuluk Matrisi ve Derece Matrisi Oluşturma Algoritması

```

input D=işlenmiş_Dosya
output Komşuluk_Matrisi,Derece_Matrisi
Komsuluk_matrisi[,]
Derce_Matrisi[,]
Laplacian_Matris[,]
Kelimeler[]
Cümleler[]=D.Split('.')
for i in Cümleler:
    Kelimeler[]=Cümleler[i].Split(" ")
    Kelimeler=GerkesizKelimeleriKaldır()
for j in range(0,Lenght(Kelimeler)-1) do
    for k in range(0,Lenght(Kelimeler)-1) do
        if Lenght(Kelimeler[j] ∩ Kelimeler[k]) >0 then
            Komsuluk_değeri=Lenght(Kelimeler[j] ∩ Kelimeler[k])
            Terim_frekanesi=Terim_Frekanesi_Hesapla(Kelimeler[j])
            Ters_Terim_Frekanesi=Ters_Terim_Frekanesi_Hesapla(Kelimeler[k])
            Tf_Idf_değeri=Terim_frekanesi * Ters_Terim_Frekanesi
            Komsuluk_değeri=Komsuluk_değeri+Tf_Idf_değeri
            Derece_değeri+=1
        else
            Komsuluk_değeri=0
        end if
        Komsuluk_matrisi[j,k]=Komsuluk_değeri
        Derece_Matrisi[j,j]=Derece_değeri
    end for end for
return Komsuluk_matrisi, Derece_Matrisi

```

Dokümanlara uygulanan ön işlem sonrasında elde edilen yeni dokümandaki cümleler birer düğüm olarak temsil edilmekte ve cümlelerin içerdikleri ortak kelime sayıları kenarların ağırlıkları olarak belirlenmektedir. Bu ağırlıklandırma işlemi ile cümleler arasındaki ilişkinin gücü belirlenmektedir. Böylelikle dokümanların temsili artık numerik değerler ile yapılmakta ve matematiksel işlemlere uygun hale gelmektedir. Cümleler arasındaki ortak kelime sayılarının belirlenmesinin ardından KUSH yazılımı ile oluşturulan yeni doküman kullanılarak cümleler arasındaki ortak her bir kelimenin Tf, Idf ve Tf*Idf değerleri hesaplanarak yani kelimelerin taşıdığı anlam miktarı belirlenerek kenar ağırlıklarına eklenmektedir. Böylelikle cümleler arasındaki bağıllık derecesi güçlendirilmektedir. Metinlerden yola çıkarak düğümleri, ayrıtları ve bu ayrıtların ağırlıklarını belirlemek için geliştirilen algoritma Tablo 2’de gösterilmektedir.

3. Önerilen Yöntem

Bu çalışmada verilen bir dokümanda bulunan cümleleri ikili (Binary) sınıflandırma işleminin yapılması amaçlanmaktadır. Bu işlem yapılırken Spektral Çizge Bölmeleme yöntemi kullanılmaktadır. Literatürde daha önce farklı alanlarda Spektral Çizge Bölmeleme yöntemleri kullanılmıştır [12]–[15]. Fakat yapılan araştırmalar sonucunda metin benzerlikleri üzerinde kullanımına rastlanılmamıştır. Yapılan bu çalışmada çizge oluşturulmadan önce çalışmaya özgü bir ön işleme yapılmakta ve sonrasında da çizgelerin ağırlıklandırılması için de yeni bir ağırlıklandırma yöntemi sunulmaktadır.

3.1. Terim Frekans ve Ters Doküman Frekans (Tf-Idf)

Bilgiye erişmekte kullanılan en yaygın yöntemlerden biri terim frekans ve ters terim frekansdır [16]. *Tf-Idf*, en temel belge temsil şeklidir ve kabul edilen üç temsil yöntemi arasında en uzun tarihe sahiptir [17]. *Tf-Idf*, bir dokümanda bulunan kelimeler üzerinde işlem yapmaktadır yani *bag of Word* yöntemine dayanmaktadır [18]. Terim Frekans bir terimin dokümanda tekrarlanma sayısını temsil etmektedir. Bir dokümanda bir terimden ne kadar fazla tekrar var ise o terimin frekans değeri daha yüksek olduğu kabul edilmektedir.

Ters terim frekansı ise bir terimin birden fazla dokümanda bulunma sıklığını belirtir. Terim frekansının tersine bir terim ne kadar az dokümanda bulunursa o kadar değerli olduğu kabul edilir. Buna örnek olarak bütün cümlelerde bulunabilecek “ve” ,”ile”,”bu”,”şu” gibi terimleri örnek verebiliriz. Bu terimler genellikle birçok dokümanda bulunmakta ve dokümanın yapısı veya sınıfı ile ilgili herhangi bir bilgi vermemektedir. Bu yüzden bu tür terimlerin bilgi taşımadığı kabul edilmektedir. Idf hesaplama yöntemine göre bir kelime ne kadar az dokümanda bulunursa o kadar çok anlam taşımaktadır. $Tf*Idf$ değerinin hesaplanması Denklem(1) ‘de gösterilmektedir.

$tf_{i,j}$: j dokümanı içerisinde i teriminin bulunma sayısı.
 df_i : i teriminin en az bir defa bulunduğu doküman sayısı.
 N : Toplam doküman sayısı.

$$tf_{i,j} * Idf_{i,j} = tf_{i,j} * \log\left(\frac{N}{df_i}\right) \quad (1)$$


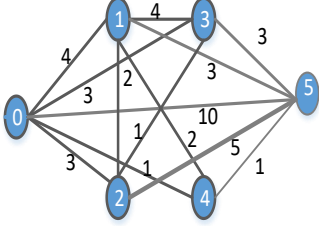

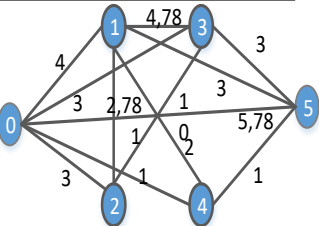
3.2. Çizge Ağırlıklandırma

Bu çalışmada çizge ayrıtları ağırlıklandırılırken iki temel unsur dikkate alınmaktadır. Birinci durumda cümleler arasında bulunan ortak terim (kelime) sayısı ayrıt ağırlığına eklenmektedir. İkinci durumda ise cümleler arasında ortak olan her bir terimin $Tf * Idf$ değerleri ayrı ayrı hesaplanarak ayrıt ağırlığına eklenmektedir. Çizgelerin ayrıt ağırlıkları belirlendikten sonra bu çizgelere ait komşuluk matrisleri elde edilmektedir. Komşuluk Matrisi düğümlerden düğümlere olan bağlantıyı gösteren bir kare matristir. Komşuluk matrisinin elemanları a_{ij} olmak üzere G_{dd} ile gösterilen çizgeye ait komşuluk matrisi denklem (2) de gösterilmektedir.

$$a_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{Eğer}(d_i, d_j) \in K \text{ ise} \\ 0, & \text{Diğer Durumlar} \end{cases} \quad (2)$$

Aşağıda yapılandırılmamış 6 cümleden oluşan bir paragraf için hem ortak kelime sayısı ile hem de ortak kelime sayısına ek olarak ortak her kelimeye ait $Tf * Idf$ değerlerinin eklenmesi sonucunda oluşturulan ağırlıklandırmalar ile elde edilen komşuluk matrisi ve çizge tabloda gösterilmektedir.

Tablo 3. Cümleler Arası Ortak Kelime Sayıları ile Bu Kelimelerin $Tf*Idf$ Çarpımları Sonucunda Çizge Oluşturma Adımları

Yapılandırılmamış Metin Dosyası	KUSH Ön İşlem Adımları	Ortak Kelimeler Baz alınarak Oluşturulan Komşuluk Matrisi	Oluşturulan Çizge
	<div style="display: flex; flex-direction: column;"> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Futbolun</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Futbolcu</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Futbola</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Obezitenin</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Obeziteye</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Obeziteli</div> <div style="margin-left: 20px;">} Futbol</div> <div style="margin-left: 20px;">} Obezite</div> </div> </div>	<pre> [0. 4. 3. 3. 1. 10.] [4. 0. 2. 4. 2. 3.] [3. 2. 0. 1. 0. 5.] [3. 4. 1. 0. 0. 3.] [1. 2. 0. 0. 0. 1.] [10. 3. 5. 3. 1. 0.] </pre>	
	<div style="display: flex; flex-direction: column;"> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Futbolun</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Futbolcu</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Futbola</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Obezitenin</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Obeziteye</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">Obeziteli</div> <div style="margin-left: 20px;">} Futbol</div> <div style="margin-left: 20px;">} Obezite</div> </div> </div>	<pre> [0. 4. 3. 3. 1. 10.] [4. 0. 2.78 4.78 2. 3.] [3. 2.78 0. 1. 0. 5.78] [3. 4.78 1. 0. 0. 3.] [1. 2. 0. 0. 0. 1.] [10. 3. 5.78 3. 1. 0.] </pre>	

3.3. Laplace Matrisi ve Spektral Çizge Bölmeleme

Admittance matrix, Kirchhoff matrix veya Discrete Laplacian olarak isimlendirilen Laplacian matrisi, çizgelerin matris olarak temsil edilmesinde ayrıca matrisler hakkında önemli bilgiler elde edilmesi amacı ile kullanılmaktadır [19]. Bir çizgenin Laplacian matrisi tıpkı komşuluk matrisi gibi çizgeler hakkında birçok bilgiyi taşır ancak kendine özgü birçok kullanımı ve farklı özellikleri mevcuttur [20]. Yapılan çalışmada oluşturulan çizgeler yönsüz ve ağırlıklandırılmış çizgelerden oluşmaktadır. Ön işleme sonrasında oluşturulan yeni dökümandan komşuluk matrisleri ve derece matrisleri elde edilmektedir. Derece matrisi bir çizgede bulunan her bir düğüme gelen ve düğümden çıkan kenar sayılarının toplamından oluşmaktadır. Derece matrisleri birer diagonal matris olarak gösterilmektedir. Bu çalışmada Fiedlerin Spektral Çizge Bölmeleme safhasına gelmeden önce laplacian matrisi elde edilmektedir. Laplacian matrisinin elde edilmesinde kullanılan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

3.3.1. Basit Laplacian Matrisi

Verilen basit bir G çizgesi için D matrisi derece matrisini, K matrisi komşuluk matrisini temsil etmektedir. Bu durumda Basit laplacian matrisi Denklem (3)'te ki gibi hesaplanmaktadır.

$$L = D - K \quad (3)$$

L matrisine ait değerler denklem (4)'te ki gibi verilmektedir.

$$L_{i,j} := \begin{cases} \deg(v_i) & \text{eğer } i=j \\ -1 & \text{eğer } i \neq j \text{ ve } v_i \text{ ile } v_j \text{ komşu ise} \\ 0 & \text{diğer durumlar} \end{cases} \quad (4)$$

3.3.2. Simetrik Normalize Laplacian Matrisi

Verilen bir çizgede D derece matrisi, K komşuluk matrisi olmak üzere, *Simetrik Normalize Laplacian* matrisi Denklem (3)'te ki gibi hesaplanmaktadır.

$$L^{sym} := D^{-1/2} L D^{-1/2} = I - D^{-1/2} K D^{-1/2} \quad (5)$$

L matrisine ait değerler denklem (6)'deki gibi verilmektedir.

$$L_{i,j}^{sym} := \begin{cases} -1 & \text{eğer } i=j \text{ ve } \deg(v_i) \neq 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{\deg(v_i) \deg(v_j)}} & \text{eğer } i \neq j \text{ ve } v_i \text{ ile } v_j \text{ komşu ise} \\ 0 & \text{diğer durumlar} \end{cases} \quad (6)$$

3.3.3. Rasgele Yürüyüş Normalize Laplacian Matrisi

Verilen bir çizgede D derece matrisi, K komşuluk matrisi olmak üzere *Rasgele Yürüyüş Normalize Laplacian* matrisi Denklem (7)'te ki gibi hesaplanmaktadır

$$L^{rw} := D^{-1} L = I - D^{-1} K \quad (7)$$

L matrisine ait değerler denklem (8)'deki gibi verilmektedir.

$$L_{i,j}^{rw} := \left\{ \begin{array}{ll} 1 & \text{eğer } i=j \text{ ve } \deg(v_i) \neq 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{\deg(v_i)}} & \text{eğer } i \neq j \text{ ve } v_i \text{ ile } v_j \text{ komşu ise} \\ 0 & \text{diğer durumlar} \end{array} \right\} \quad (8)$$

3.3.4. Genelleştirilmiş Laplacian

Verilen bir çizgede D derece matrisi, K komşuluk matrisi olmak üzere tanımlanan Q matrisine ait değerler Denklem(9)'daki gibi verilmektedir.

$$\left\{ \begin{array}{ll} Q_{i,j} < 0 & \text{eğer } i \neq j \text{ ve } v_i \text{ ile } v_j \text{ komşu ise} \\ Q_{i,j} = 0 & \text{eğer } i \neq j \text{ ve } v_i \text{ ile } v_j \text{ komşu değil ise} \\ diğer & \text{diğer durumlar} \end{array} \right\} \quad (9)$$

Yapılan çalışmada yukarıda verilen denklemlerden Basit Laplacian Matris denklemini kullanılmaktadır. Basit Laplacian matrisi, derece matrisi ile komşuluk matrisinin farkından elde edilmektedir. Bu laplacian matrisi ile Spektral Çizge Bölmeleme yöntemi kullanılarak başlangıçta tek parçadan oluşan çizge, iki ayrı alt çizgeye ayrılarak sınıflandırma işlemi yapılmaktadır.

4. Spektral Çizge Bölmeleme

Spektral çizge bölmeleme 1970'lerin başlarında ortaya çıkan etkili bir çizge bölmeleme yöntemidir [21]. Verilen bir A Çizgesi düğüm(V) ve kenarlardan(E) oluşmaktadır [8]. Kenarlar düğümleri birbirlerine bağlamaktadır ve $(u,v) \in E$ olmak üzere bu iki düğüm arasında bir bağlantı bulunuyor ise $(u,v) \in E$ olduğu kabul edilmektedir. $G=(V,E)$ şeklinde tanımlanan bir G çizgesine ait komşuluk matrisi $K(G)=(k_{i,j})$ olarak tanımlanmaktadır. $G=(V,E)$ Çizgesine ait komşuluk matrisine ait değerler Denklem(10)'da ki gibi tanımlanmaktadır.

$$k_{i,j} = \left\{ \begin{array}{ll} 1, & (i,j) \in E \\ 0, & (i,j) \notin E \end{array} \right\} \quad (10)$$

$G=(V,E)$ şeklinde tanımlanan bir G çizgesine ait tanımlanmış olan ve derece matrisini belirten $D(G)=(d_{i,i})$ diagonal matrisi Denklem (11) 'deki gibi tanımlanmaktadır.

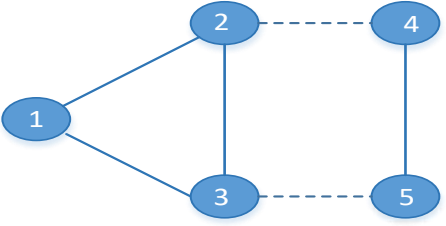
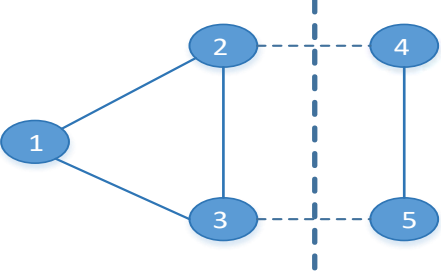
$$d_{i,i} = \left\{ \begin{array}{ll} d(i), & i = j \\ 0, & i \neq j \end{array} \right\} \quad (11)$$

Bir kare matris olan $A \in R^{n \times n}$ ve x vektörü $A \in R^n$ 'de tanımlı olmak üzere Ax çarpımı R^n 'de yeni bir vektör oluşturmaktadır. A matrisi ile x vektörünün çarpımı sonucunda oluşan yeni vektör, x vektörü ile aynı yönde fakat farklı büyüklükte olmaktadır. Yani x vektörü bir λ değeri ile yeniden ölçeklendirilmiş olmaktadır. Bu durumu Ax çarpımındaki x değerlerine, A matrisinin öz vektör değerleri ve aynı zamanda λ değerlerine ise her bir vektör değerinin öz değeri denilmektedir. Matematiksel olarak $Ax = \lambda x$ şeklinde gösterilir. $n \times n$ Boyutlu bir A matrisinin öz değerlerini hesaplamak için I birim matris olmak üzere $\det(A - \lambda I_n)x = 0$ eşitliğinin çözülmesi gerekmektedir [8].

Yapılan çalışmada Fiedler tarafından sunulan Spektral Çizge Bölmeleme yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde göre $G=(V,E)$ şeklinde tanımlı bir çizge en uygun noktalardan iki ayrı alt çizgeye bölünebilir. Bu yöntemde çizgeler bölünürken Laplacian matrisi kullanılmaktadır. G matrisinden elde edilen komşuluk matrisi ve derece matrisinin basit laplacian dönüşümü sonucunda elde

edilen laplacian matrisine ait öz değer ve öz vektör değerleri hesaplanmaktadır. Fielder'e göre laplacian matrisinden elde edilen bütün öz değerler $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots \leq \lambda_n$ şeklinde küçükten büyüğe doğru sıralanmakta ve elde edilen dizilimde en küçük ikinci öz değere (λ_2) sahip öz vektör değerleri G çizgesinin hangi düğümlerden bölüneceğini göstermektedir. Ayrıca Literatürde λ_2 ye ait öz vektör değerlerine Fiedler vektörü'de denilmektedir[8, 22]. Tablo 4 'te Spektral çizge bölmelemenin bir örneği gösterilmektedir.

Tablo 4. Spektral Çizge Bölmeleme Adımları

TEK PARÇALI ÇİZGE		Laplacian Dönüşümü $L=D-K$ (Denklemler (3))																																								
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Düğüm No</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> <th>5</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>2</td> <td>-1</td> <td>-1</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>-1</td> <td>2</td> <td>-1</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>-1</td> <td>-1</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>-1</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>-1</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>					Düğüm No	1	2	3	4	5	1	2	-1	-1	0	0	2	-1	2	-1	0	0	3	-1	-1	2	0	0	4	0	0	0	1	-1	5	0	0	0	-1	1
Düğüm No	1	2	3	4	5																																					
1	2	-1	-1	0	0																																					
2	-1	2	-1	0	0																																					
3	-1	-1	2	0	0																																					
4	0	0	0	1	-1																																					
5	0	0	0	-1	1																																					
BÖLÜNÜMÜŞ ÇİZGE		Özdeğer Ayrışımı $E=eig(L)$																																								
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Düğüm No</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> <th>5</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>0.57</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0.26</td> <td>0.7</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>0.57</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>-0.8</td> <td>-0.15</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>0.57</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>0.5</td> <td>-0.6</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>0</td> <td>-0.7</td> <td>-0.7</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>0</td> <td>-0.7</td> <td>0.7</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> </tbody> </table>					Düğüm No	1	2	3	4	5	1	0.57	0	0	0.26	0.7	2	0.57	0	0	-0.8	-0.15	3	0.57	0	0	0.5	-0.6	4	0	-0.7	-0.7	0	0	5	0	-0.7	0.7	0	0
Düğüm No	1	2	3	4	5																																					
1	0.57	0	0	0.26	0.7																																					
2	0.57	0	0	-0.8	-0.15																																					
3	0.57	0	0	0.5	-0.6																																					
4	0	-0.7	-0.7	0	0																																					
5	0	-0.7	0.7	0	0																																					
		$\lambda_2 = [0 \ 0 \ 0 \ -0.7 \ -0.7] = \{D_1, D_2, D_3\}, \{D_4, D_5\}$																																								

5. Veri Seti

Yapılan çalışmada test veri seti olarak TTC-3600 veri seti kullanılmıştır. Kullanılan veri seti Türkiye'de iyi bilen 6 haber portalından ve 6 farklı alandan elde edilen metinleri bulundurmaktadır. Bu veri seti metin madenciliği çalışmalarına uygun olarak hazırlanmıştır [9]. Spor, teknoloji, kültür-sanat, ekonomi, sağlık ve siyaset alanlarını içeren ve her birinden 600 adet dokümanın bulunduğu bir veri setidir. Bu veri setinde bulunan bütün dokümanlar tamamen yapısal olmayan ham metinlerden oluşmaktadır.

6. Deneysel Çalışma

Bu çalışmada yapısal olmayan metinlerin çizgelere dönüştürülmesi ve bu metinlerin temsil ettiği çizgelerin spektral çizge bölmeleme yöntemi kullanılarak sınıflandırılması amaçlanmıştır. Sınıflandırma sürecinde Türkçe metinler üzerinde yapılacak veri madenciliği çalışmalarında kullanılması amacı ile geliştirilmiş olan TTC-3600 veri seti kullanılmıştır. Bu çalışmada veri setinde bulunan metinler KUSH ön işleme aracı sayesinde çizge oluşturmaya daha elverişli hale getirilmiştir. Ön işleme sonucunda elde edilen metinler iki farklı yöntemle çizgelere dönüştürülmüş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bahsedilen her iki yöntemde de çizgeler oluşturulurken metinlerde bulunan cümleler, düğümleri temsil

etmektedir. Dügümler arasındaki ayrıt ağırlıklarını belirlemede aşağıda gösterilen iki farklı yol izlenmiştir.

- ✓ Dügümler arasındaki ayrıt ağırlıklarını cümleler arasında bulunan ortak kelime sayısı olarak belirlemesi.
- ✓ Dügümler arasındaki ayrıt ağırlıklarını cümleler arasında bulunan ortak kelime sayılarına ek olarak bu kelimelerin $Tf * Idf$ çarpım değerlerinin de eklenmesi.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda cümleler arasında bulunan ortak kelime sayısına ek olarak bu kelimelerin $Tf * Idf$ değerlerinin eklenmesi sonucunda elde edilen sınıflandırma başarısında ortalama %1 ile %5 arasında bir artışın olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmada sınıflandırma başarı ölçütü olarak karmaşıklık matrisi kullanılmıştır. Karmaşıklık matrisinde doğruluk(*accuracy*), Hassasiyet(*precision*), Duyarlılık(*sensitivity*), Özgünlük(*specificity*), Hatırlama(*recall*) değerleri dikkate alınmaktadır. Karmaşıklık matrisi gerçek değerlerin bilindiği bir test verisi üzerinde sınıflandırma modelinin doğruluğunu test etmek amacı ile kullanılan bir matristir. Çalışmada kullanılan karmaşıklık matrisi 2x2 boyutunda bir matristir. Bu matrisin boyutu yapılacak sınıflandırmaya göre uzman görüşüne dayalı olarak değişkenlik gösterebilmektedir. Bu çalışmada ikili sınıflandırma yapıldığından dolayı her değer bir sınıfa aittir veya değildir şeklinde yorumlanmaktadır. Bu nedenle 2x2 boyutundaki bir matris yeterli olmaktadır. Karmaşıklık matrisi oluşturulurken kullanılan ölçüm değerleri Tablo 3'te gösterilmektedir.

Tablo 3. Karmaşıklık Matrisi Ölçüm Değerlerinde Kullanılan Parametreler

Ölçüm Değeri	Açıklama
True Positive (DD)	Gözlem olumludur ve olumlu olduğu tahmin edilmektedir.
False Negative (YY)	Gözlem olumludur fakat olumsuz olarak tahmin edilmektedir
True Negative (DY)	Gözlem olumsuzdur ve olumsuz olarak tahmin edilmektedir
False Positive (YD)	Gözlem olumsuzdur fakat olumlu olarak tahmin edilmektedir.

Karmaşıklık matrisinden elde edilen yukarıdaki değerlerin farklı matematiksel formülasyonları sonucunda elde edilen ve sınıflandırma doğruluğunu belirlemek için kullanılan ölçüm değerleri Tablo 4'te gösterilmektedir.

Yapılan sınıflandırma testlerinde Ekonomi-Kültür Sanat, Sağlık Siyaset, Siyaset- Teknoloji, Teknoloji-Ekonomi olmak üzere dört farklı alandan farklı boyutlarda yapısal olmayan metinler iki farklı yöntem kullanılarak sınıflandırılmıştır. Sınıflandırma sonucunda elde edilen karmaşıklık matrisi ölçüm değerleri Tablo 5'te gösterilmektedir.

Yapısal olmayan veriler üzerinde yapılan sınıflandırma sonuçları ile bu sonuçlara ait karmaşıklık matrisi ölçüm değerleri ve $Tf * Idf$ çarpımının sınıflandırmaya kazandırdığı doğruluk sonuçları Tablo 5'te gösterilmektedir. Yapılan işlemin sonucunda sınıflandırma doğruluğunda kayda değer bir artış olduğu gözlenmektedir.

Tablo 4. Karmaşıklık Matrisi Ölçüm Değerleri

Karmaşıklık Matrisi	Ölçüm Değeri	Formül	Tanım																
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td></td> <td style="background-color: #cccccc;">G+</td> <td style="background-color: #cccccc;">G-</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="background-color: #cccccc;">T+</td> <td style="background-color: #add8e6;">DD</td> <td style="background-color: #add8e6;">YD</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="background-color: #cccccc;">T-</td> <td style="background-color: #add8e6;">YY</td> <td style="background-color: #add8e6;">DY</td> <td></td> </tr> </table>		G+	G-		T+	DD	YD		T-	YY	DY		Doğruluk(Acc)	$\frac{DD + DY}{TOPLAM}$	Sınıflandırmanın doğruluk oranını belirler.				
	G+	G-																	
T+	DD	YD																	
T-	YY	DY																	
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td></td> <td style="background-color: #cccccc;">G+</td> <td style="background-color: #cccccc;">G-</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="background-color: #cccccc;">T+</td> <td style="background-color: #add8e6;">DD</td> <td style="background-color: #add8e6;">YD</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="background-color: #cccccc;">T-</td> <td style="background-color: #add8e6;">YY</td> <td style="background-color: #add8e6;">DY</td> <td></td> </tr> </table>		G+	G-		T+	DD	YD		T-	YY	DY		Hassasiyet(Prec)	$\frac{DD}{DD + YD}$	Pozitif olarak tahmin edilen bir durumdaki başarıyı gösteren durum				
	G+	G-																	
T+	DD	YD																	
T-	YY	DY																	
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td></td> <td style="background-color: #cccccc;">G+</td> <td style="background-color: #cccccc;">G-</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="background-color: #cccccc;">T+</td> <td style="background-color: #add8e6;">DD</td> <td style="background-color: #add8e6;">YD</td> <td style="background-color: #cccccc;">DD+YD</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #cccccc;">T-</td> <td style="background-color: #add8e6;">YY</td> <td style="background-color: #add8e6;">DY</td> <td style="background-color: #cccccc;">YY+DY</td> </tr> </table>		G+	G-		T+	DD	YD	DD+YD	T-	YY	DY	YY+DY	Duyarlılık(Sn)	$\frac{DD}{DD + YY}$	Doğru olarak belirlenmiş gerçek doğruların oranını belirler.				
	G+	G-																	
T+	DD	YD	DD+YD																
T-	YY	DY	YY+DY																
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td></td> <td style="background-color: #cccccc;">G+</td> <td style="background-color: #cccccc;">G-</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="background-color: #cccccc;">T+</td> <td style="background-color: #add8e6;">DD</td> <td style="background-color: #add8e6;">YD</td> <td style="background-color: #cccccc;">DD+YD</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #cccccc;">T-</td> <td style="background-color: #add8e6;">YY</td> <td style="background-color: #add8e6;">DY</td> <td style="background-color: #cccccc;">YY+DY</td> </tr> </table>		G+	G-		T+	DD	YD	DD+YD	T-	YY	DY	YY+DY	Özgünlük(Sp)	$\frac{DY}{YD + DY}$	Doğru olarak belirlenmiş gerçek negatiflerinin oranını belirler				
	G+	G-																	
T+	DD	YD	DD+YD																
T-	YY	DY	YY+DY																
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td></td> <td style="background-color: #cccccc;">G+</td> <td style="background-color: #cccccc;">G-</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="background-color: #cccccc;">T+</td> <td style="background-color: #add8e6;">DD</td> <td style="background-color: #add8e6;">YD</td> <td style="background-color: #cccccc;">DD+YD</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #cccccc;">T-</td> <td style="background-color: #add8e6;">YY</td> <td style="background-color: #add8e6;">DY</td> <td style="background-color: #cccccc;">YY+DY</td> </tr> </table>		G+	G-		T+	DD	YD	DD+YD	T-	YY	DY	YY+DY	Hatırlama Oranı (Rc)	$\frac{DD}{DD + YY}$	Pozitif durumların ne kadar başarılı tahmin edildiğini gösterir.				
	G+	G-																	
T+	DD	YD	DD+YD																
T-	YY	DY	YY+DY																
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td></td> <td style="background-color: #cccccc;">G+</td> <td style="background-color: #cccccc;">G-</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="background-color: #cccccc;">T+</td> <td style="background-color: #add8e6;">DD</td> <td style="background-color: #add8e6;">YD</td> <td style="background-color: #cccccc;">DD+YD</td> </tr> <tr> <td style="background-color: #cccccc;">T-</td> <td style="background-color: #add8e6;">YY</td> <td style="background-color: #add8e6;">DY</td> <td style="background-color: #cccccc;">YY+DY</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="background-color: #cccccc;">DD+YY</td> <td style="background-color: #cccccc;">YD+DY</td> <td></td> </tr> </table>		G+	G-		T+	DD	YD	DD+YD	T-	YY	DY	YY+DY		DD+YY	YD+DY		F Puanı(Fs)	$2 * \frac{Prec * Rc}{Prec + Rc}$	Önerilen modelin Doğruluğunun bir ölçüsüdür. En iyi durumda 1 en kötü durumda 0 değerini alır.
	G+	G-																	
T+	DD	YD	DD+YD																
T-	YY	DY	YY+DY																
	DD+YY	YD+DY																	

Tablo 5. Modelin Karşılaştırmaları ve Performans Farkları

Ortak Kelime Sayıları Baz Alınarak Sınıflandırma Ölçümleri				Ortak Kelime Sayılarına ek olarak $Tf * Idf$ çarpımının eklenmesi sonucunda oluşan Sınıflandırma Ölçümleri			
Ekonomi –Kültür Sanat	Acc	0.9230		Acc	0.9615		
	Prec	0.857		Prec	0.9782		
	Sn/Rc	0.9677	T+ 30	Sn/Rc	0.9574	T+ 45	
	Sp	0.8936	T- 42	Sp	0.9677	T- 30	
	Fs	0.9090	G+ 5	Fs	0.9677	G+ 1	
Sınıflandırma Doğruluğu farkı: %3,85							
Sağlık-Siyaset	Acc	0.9322		Acc	0.9406		
	Pre	0.9090		Pre	0.8936		
	Sn/Rc	0.9090	T+ 40	Sn/Rc	0.9545	T+ 42	
	Sp	0.9459	T- 70	Sp	0.9324	T- 69	
	Fs	0.9090	G+ 4	Fs	0.9230	G+ 2	
Sınıflandırma Doğruluğu farkı: %0,8							
Siyaset-Teknoloji	Acc	0.9285		Acc	0.9375		
	Prec	0.8518		Prec	0.8679		
	Sn/Rc	1.0	T+ 46	Sn/Rc	1.0	T+ 46	
	Sp	0.8787	T- 58	Sp	0.8939	T- 59	
	Fs	0.92	G+ 8	Fs	0.9292	G+ 0	
Sınıflandırma Doğruluğu farkı: %0.9							
Teknoloji - Ekonomi	Acc	0.8970		Acc	0.9558		
	Prec	0.8684		Prec	0.9444		
	Sn/Rc	0.9428	T+ 33	Sn/Rc	0.9714	T+ 34	
	Sp	0.8484	T- 28	Sp	0.9393	T- 31	
	Fs	0.9041	G+ 5	Fs	0.9577	G+ 2	
Sınıflandırma Doğruluğu farkı: %5,88							

5. Sonuçlar ve Öneriler

Yapılan çalışmada yapısal olmayan verilerden oluşan TTC-3600 veri seti ile Spektral Çizge Bölmeleme yöntemi kullanılarak metin sınıflandırma yapılmıştır. Metin sınıflandırma işleminde ön işleme aracı olarak kullanılan KUSH adını verdiğimiz ve .Net ortamında yazılan bir araç geliştirildi. İlk etapta sadece cümleler arasında bulunan ortak kelime sayısını ilişki ağırlığı olarak kabul edilmekte ve sınıflandırma yapılmaktadır. Sonrasında sınıflandırma doğruluğunu arttıracakları düşünülerek cümlelerin içerdikleri ortak kelimelerin terim frekans değerleri ve ters terim frekans değerleri hesaplanarak cümleler arası ilişki ağırlığına eklenmektedir. Böylelikle cümlelerin içerdikleri ortak kelimeler niceliklerinin yanında nitelikleri ile de temsil edilmektedirler. Yani $Tf * Idf$ çarpım değerleri ile ortak kelimelerin temsil edildikleri alana ait ne kadar bilgi taşıdıkları da cümleler arasındaki ilişki ağırlığına eklenmektedir. Çalışmanın ilk bölümünde %95 değerlerine varan yüksek sınıflandırma doğruluğu elde edilmekte ve ayrıca uygulamış olduğumuz ikinci ağırlıklandırma ile de doğruluk değerinde %1 ile %5 aralığında daha iyi performanslar elde edildiği yapılan testlerle gözlemlenmiştir. Bundan sonraki aşamalarda yapılması düşünülen çalışmalar sırasıyla çalışmanın tutarlılığını test etmek amacı ile bilimsel araştırmalarda çoğunlukla kullanılan uluslararası veri setleri üzerinde test yapmak ve geliştirilen KUSH aracını birden fazla dilde ön işleme yapabilecek kabiliyetler kazandırma olarak düşünülmektedir.

Kaynaklar

- [1] Mikhina E.K., Trifalenkov V.I. 2018. Text clustering as graph community detection. *Procedia computer science*, 123: 271-277.
- [2] Aydemir, E. Türkçe Köşe Yazılarında Yapay Sinir Ağlarıyla Yazar ve Gazete Tahmin Etme. *DÜMF Mühendislik Dergisi*, 10 (1): 45-56.
- [3] Le Q., Mikolov T. 2014. Distributed representations of sentences and documents. In *International conference on machine learning* (pp. 1188-1196).
- [4] Jiang C., Coenen F., Sanderson R., Zito M. 2010. Text classification using graph mining-based feature extraction. In *Research and Development in Intelligent Systems XXVI* (pp. 21-34). Springer, London.
- [5] Wan X. 2007. A novel document similarity measure based on earth mover's distance. *Information Sciences*, 177 (18): 3718-3730.
- [6] Zhao G., Luo B., Tang J., Ma J. 2007. Using eigen-decomposition method for weighted graph matching. In *International Conference on Intelligent Computing* (pp. 1283-1294). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [7] Ma T., Shao W., Hao Y., Cao J. 2018. Graph classification based on graph set reconstruction and graph kernel feature reduction. *Neurocomputing*, 296: 33-45.
- [8] Slininger B. 2013. Fiedlers Theory of Spectral Graph Partitioning.
- [9] Kılınç D. 2016. The Effect of Ensemble Learning Models on Turkish Text Classification. *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 12 (2): 215-220 .
- [10] Kılınç D., Özçift A., Bozyigit F., Yıldırım P., Yücalar F., Borandag E. 2017. TTC-3600: A new benchmark dataset for Turkish text categorization. *Journal of Information Science*, 43 (2): 174-185.
- [11] Shang T., Xia X., Zheng J. 2018. MIME-KNN: Improve KNN Classifier Performance Include Classification Accuracy and Time Consumption. *DEStech Transactions on Computer Science and Engineering*, (csse).
- [12] Barrett W., Francis A., Webb B. 2017. Equitable decompositions of graphs with symmetries. *Linear Algebra and its Applications*, 513: 409-434.
- [13] Pothen A., Simon H.D., Liou K.P. 1990. Partitioning sparse matrices with eigenvectors of graphs. *SIAM journal on matrix analysis and applications*, 11 (3): 430-452.
- [14] Naumov M., Moon T. 2016. Parallel spectral graph partitioning. *NVIDIA Technical Report*, NVR-2016-001.
- [15] Wang Q., Guo S., Hu J., Yang Y. 2018. Spectral partitioning and fuzzy C-means based clustering algorithm for big data wireless sensor networks. *EURASIP Journal on Wireless Communications and Networking*, 2018 (1): 54.
- [16] Alupoae S., Cunningham P. 2013. Using tf-idf as an edge weighting scheme in user-object bipartite networks. *arXiv preprint arXiv:1308.6118*.

- [17] Robertson S. 2004. Understanding inverse document frequency: on theoretical arguments for IDF. *Journal of documentation*, 60 (5): 503-520.
- [18] Kim D., Seo D., Cho S., Kang P. 2019. Multi-co-training for document classification using various document representations: TF-IDF, LDA, and Doc2Vec. *Information Sciences*, 477: 15-29.
- [19] Bapat R.B. 2010. *Graphs and matrices* (Vol. 27). London: Springer.
- [20] Barrat A., Barthelemy M., Vespignani A. 2008. *Dynamical processes on complex networks*. Cambridge university press.
- [21] Dhillon I.S. 2001. Co-clustering documents and words using bipartite spectral graph partitioning. In *Proceedings of the seventh ACM SIGKDD international conference on Knowledge discovery and data mining* (pp. 269-274). ACM..
- [22] Chung F.R. 1996. *Lectures on spectral graph theory*. CBMS Lectures, Fresno, 6: 17-21.

Araştırma Makalesi / Research Article

Armoni Araması Yöntemi ile Elektrik Dağıtım Sistemlerinin Yeniden Yapılandırılması: Elektrikli Araçların Etkisi

Oğuzhan CEYLAN*

*Kadir Has Üniversitesi, Yönetim Bilişim Sistemleri Bölümü, İstanbul
(ORCID: 0000-0002-0892-6380)*

Öz

Bilindiği üzere son yirmi yılda elektrik güç sistemleri yoğun değişimler yaşamıştır. Elektrik piyasalarının yapısı değişmiş, tüm dünyada elektrik dağıtım sistemlerinde yenilenebilir enerji kaynaklarının ve elektrikli araçların (EA) kullanımı gün geçtikçe artmıştır. Pek çok ekonomik ve çevresel getirisi bulunan EA'ların menzillerinin sınırlı olması, neredeyse her gün şarj edilmelerini gerektirmekte ve bu da elektrik güç sistemine ek yük getirmektedir. Bu çalışmada elektrik dağıtım sistemlerinde çok sayıda EA olması durumunda karşılaşılan gerilim problemleri ve kayıpları minimize etmek için yeniden yapılandırma yaklaşımı incelenmektedir. Eniyileme probleminin çözümü için armoni araması yöntemi (AAY) kullanılmaktadır. Ortaya konan yaklaşımla, sistemde farklı sayıda EA ve dağıtık generatör olması durumları dikkate alınarak IEEE 33 bara test sisteminde çözülmekte ve ardından sonuçlara yer verilmektedir.

Anahtar kelimeler: Elektrik dağıtım sistemleri, yeniden yapılandırma, eniyileme, armoni araması yöntemi.

Reconfiguration of Electrical Distribution Systems by Harmony Search Method: Impact of Electrical Vehicles

Abstract

As known power systems have faced dramatic changes for two decades. The structure of the electricity markets have changed, the usage levels of renewable energy sources and electrical vehicles (EV) increased more day by day in power distribution systems. This study deals with encountered problems of distribution systems with large number of EVs. EVs have several advantages in terms of environmental and economical facts however generally their driving range is limited, hence they have to be recharged nearly every day and this brings additional load to the system. This study aims at solving voltage problems and power loss problems in distribution systems in the existence of large number of electrical vehicles. Optimization problem is solved by harmony search (HS) algorithm. Proposed approach is tested on IEEE 33 bus test system with distributed generators and results are presented.

Keywords: power distribution systems, reconfiguration, optimization, harmony search method.

1. Giriş

Elektrik güç sistemleri son yıllarda büyük değişimlerden geçmektedir. İlk akla gelenleri, elektrik idaresinin dikey yapıdan yatay yapıya geçmesi ve özellikle dağıtım sistemlerinin özelleşmesidir. Dünyadaki bu eğilime ülkemiz de ayak uydurmuştur. Ayrıca, özellikle, bilişim teknolojilerinin, elektronik teknolojilerinin hızlı ilerleyişi, bu teknolojilerin elektrik güç sistemlerinde daha sık kullanılmasına sebep olmuştur. Bu yoğunluk nedeniyle karmaşıklaşan sistemin daha “akıllı” bir şekilde işletilmesi zarureti doğmuş ve “akıllı şebeke” kavramı ortaya çıkmıştır.

*Sorumlu yazar: oguzhan.ceylan@khas.edu.tr

Geliş Tarihi: 22.02.2019, Kabul Tarihi: 01.07.2019

Fosil kökenli kaynakların yüksek maliyeti ve zararları ile diğer çevresel kaygıların etkisiyle yenilenebilir enerji kaynaklarının elektrik güç sistemlerinde kullanımı hızla artmıştır. *EA* gelişimi ve kullanımı da benzer bir seyir izlemiştir. Uluslararası Enerji Ajansı'nın güncel bir raporuna [1] göre 2016 yılında dünya çapında toplam 750 bin *EA* satılmıştır. Gene aynı rapora göre, *EA* satışı ve kullanımı önümüzdeki yıllarda daha da artacaktır. *EA*'ların ortalama menzilleri pek fazla değildir. Sözelimi Nissan Leaf'in güncel menzili yaklaşık 171 kilometredir (106 mil) [2]. ABD'de yapılan bir araştırmaya [3] göre 2001 yılında günlük ortalama araba kullanımı yaklaşık 53 kilometredir (33 mil). Bir *EA* sahibinin aracını işe gidip gelmek için kullanacağı düşünüldüğünde, İstanbul gibi büyükşehirlerde günde ortalama 70 km yol gideceği varsayılabilir. Bu da *EA*'ların gidilen yola göre her gün ya da iki günde bir şarj edilmesini gerektirir.

Elektrik dağıtım sistemleri radyal yapıdaki sistemlerdir. Bu tip sistemlerde gerilim, hat sonundaki düğüm noktasına doğru gittikçe (sistemdeki yüklerden ötürü) düşer. Sistem gerilimi, kademe ayarlı transformatörlerle ve kapasitörlerle kontrol edilebilir [4]. Son zamanlarda geliştirilen inverter teknolojisi de gerilim kontrolünde kullanılabilir [4,5]. Elektrik dağıtım sistemlerinde karşılaşılan gerilim kontrolü probleminin ve sistem kayıplarının fazla olması probleminin üstesinden gelmenin bir yolu da yeniden yapılandırma olarak adlandırılan sistem topolojisini anahtarlarla değiştirmektir. Literatürde bu konuda çok fazla çalışma yapılmıştır. Bunlardan ilki, Merlin ve arkadaşlarının çalışmasıdır [6]. Problem, karışık tamsayı programlama ile modellenerek çözülmüştür. Sonraki yıllarda da benzer çalışmalarla yeni modeller önerilmiştir [7-17].

Bilindiği üzere, eniyileme problemleri, analitik ya da sayısal yöntemler kullanarak çözülebilir [18]. Ancak, elektrik güç sistemlerinin karmaşıklığı, sayısal yöntemlerin daha sık kullanılmasına neden olmuştur. Sayısal yöntemler, "türev tabanlı olanlar" ve "türev tabanlı olmayanlar" olarak sınıflandırılabilirler. Türev tabanlı yöntemler kullanıldığında yakınsama sorunuyla karşılaşabilmektedir. Bunun da etkisiyle türev tabanlı olmayan popülasyon tabanlı veya doğa esinli yöntemlere son zamanlarda sıkça başvurulmaktadır. Bu yöntemler ilk başta belirli bir arama uzayında rastgele çözüm adayları oluştururlar. Sonraki aşamalarda, (doğadaki olguları da kullanarak) önceki çözüm adaylarının kombinasyonları ya da arama uzayındaki rastgele üretilen değerler belirli olasılıklarla kullanılır ve böylece yeni çözüm adayları oluşturulur. Üretilen yeni çözüm adaylarının eski çözüm adaylarının en kötülere ile kıyaslanması sonucu daha iyi çözüm adaylarına ulaşılır. Elektrik dağıtım sistemlerinde yeniden yapılandırma probleminde de ilk kez popülasyon tabanlı yöntemlerden genetik algoritmalar [10] kullanılmıştır. Parçacık sürüsü eniyilemesi [11], tabu araması yöntemi [12-13], karınca kolonisi algoritması [14], ateşböceği algoritması [15], guguk kuşu algoritması [16] daha sonra kullanılan akıllı yöntem tabanlı yaklaşımlara örnek olarak verilebilir. Benzer şekilde, *AAY* [17] ile de probleme çözüm aranmıştır.

Bu çalışmada, 2001 yılında caz müziğinden etkilenilerek geliştirilen bir yöntem olan *AAY* kullanılarak elektrik dağıtım sisteminde yeniden yapılandırma problemi çözülecektir. Sistemde farklı sayıda *EA* ve dağıtık generatör bulunduğu varsayılmaktadır. Yakın gelecekte dağıtım sistemlerinde çok sayıda *EA* ve dolayısıyla gerilim sorununun bulunacağı düşünülmektedir. İşte bu çalışmaya da sorunların giderilmesi ve kayıpların azaltılması amacı yön vermektedir. Ayrıca bazı *EA*'lar dağıtım sisteminde şarj olurken, diğerlerinin yollarda bulunacağı açıktır. Bu sebeple, çalışmada farklı durumların benzetimleri yapılacak ve farklı yük durumları için sonuçlar üretilecektir.

Çalışmanın bir sonraki bölümünde ortaya konan elektrik dağıtım sistemi eniyileme modeline yer verilecektir. Ayrıca *AAY* ile eniyileme probleminin çözülüş biçimi ve *AAY*'nin yeniden yapılandırma probleminde uygulanmasına değinilecektir. IEEE 33 Düğüm test sistemlerinde farklı sayıda *EA* ve dağıtık generatörün bulunduğu durumlar için benzetim sonuçları verilecek ve yorumlanacaktır.

2. Model

Elektrik dağıtım sistemlerinde gün içinde yükler sabit değildir ve sürekli değişmektedir. Öte yandan çok sayıda *EA*'nın varlığı sisteme ek bir yük getirecektir. Yeniden yapılandırma probleminde amaç fonksiyonu, sistemdeki kayıpların azaltılması ve gerilim sapsmasının azaltılması olacaktır. Amaç fonksiyonu aşağıdaki gibidir:

$$F = \text{Hat kayıpları} + \text{gerilim sapsması} \quad (1)$$

$$F = \left(\sum_{i=1}^{N_{hat}} R_i I_i^2 \right) + k(V_i - 1)^2 \quad (2)$$

Burada R_i sistemdeki her hattaki direnci, I_i sistemdeki her hattaki akımı, V_i sistemdeki düğüm gerilimlerini göstermektedir. Hat kayıplarının mertebesi ile gerilimin 1 per unit değerinden sapmasının mertebesinin aynı seviyede olmaması nedeniyle gerilim sapmasının başına bir k katsayısı eklenmiştir. Eniyileme kısıtı olarak sistemin radyal yapısının bozulmaması göz önüne alınmıştır:

$$Radyal = 1 \quad (3)$$

Burada (3) ifadesi, sistemin radyal yapısının korunmasının bir kısıt olarak eniyileme problemine eklendiğini gösterir.

3. Armoni Araması Yöntemi

AAY 2001 yılında Geem ve arkadaşları tarafından geliştirilen [19, 20] popülasyon tabanlı bir eniyileme yöntemidir. Yöntem, caz müzisyenlerinin daha iyi bir ezgi bulabilmek için yaptıkları doğaçlamamın benzetimine dayalıdır. Popülasyon tabanlı yöntemlerin ilk akla geleni doğada güçlü olanın hayatta kalabilmesi ilkesine dayanan genetik algoritmalarıdır [21, 22]. Sonraki yıllarda, doğadaki kuş sürülerinin yiyecek arama davranışlarının modelleyen parçacık sürüsü eniyilemesi [23], karıncaların yemek ararken salgıladıkları feromon salgısına göre yön bulmalarını temel alan karınca sürüsü eniyilemesi [24] gibi yöntemler de ortaya konulmuştur. Çalışmada AAY'nin seçilme sebebi, yöntemin hızlı bir şekilde en iyi çözüme yakın çözümleri elde edebilme yeteneğidir [25].

AAY ile eniyileme probleminin çözümüne başlamadan önce Armoni Arama Boyutu (AAB), armoni hafızası değerlendirme oranı (AHDO) ve perde ayarlama değeri (PAD) belirlenir. Genelde, AAB değişken sayısının 10-15 katı arasında bir değer olarak saptanır. Öte yandan AHDO ve PAD yöntemin davranışını belirleyen iki temel parametredir. AHDO parametresi kullanılarak, yeni elde edilecek çözüm adaylarının ne kadarının eski çözüm adaylarından ya da armoni hafızasından (AH) ve ne kadarının arama uzayı içerisinde rastgele seçileceği belirlenir. Üretilen her yeni çözüm adayının belirli bir olasılıkla, belirlenen bant genişliği (BG) oranında bulunduğu konumdan saptırılması PAD'a bağlıdır. Belirtilmelidir ki, aşağıda ayrıntılı biçimde anlatılan AAY yönteminde oluşturulan tüm rastgele sayılar 0 ile 1 arasında oluşturulmaktadır. AHDO genelde 0.7-0.9 arasında bir değer olarak belirlenir. PAD değerinin 0.05 ile 0.3 arasında belirlenmesi sıkça gözlemlenir [19, 20, 25].

3.1. İlk Çözüm Adaylarının Oluşturulması

AAY ile bir eniyileme probleminin çözümünde, ilk olarak daha önceden belirlenmiş bir arama uzayı içinde AH kadar, boyutu AAB olacak kadar rastgele çözüm adayları oluşturulur. En küçük değeri bulunması istenen fonksiyon aşağıda gibi olsun:

$$\text{Enküçük} F(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (4)$$

Bu fonksiyon için arama uzayı $x_i^{\text{enküçük}} \leq x_i \leq x_i^{\text{enbüyük}}$ olacaktır. Burada $x_i^{\text{enküçük}}$, x_i ve $x_i^{\text{enbüyük}}$ sırasıyla, bir değişkenin alabileceği en küçük değeri, bir değişkenin değerini ve bir değişkenin alabileceği en büyük değeri göstermektedir. Buna göre AAB m ise, rastgele m adet çözüm adayı belirtilen değerler arasında aşağıdaki gibi oluşturulur ve (5)'de gösterildiği gibi AH matrisinde saklanır.

$$AH = \begin{bmatrix} x_1^1 & x_2^1 & \dots & x_n^1 \\ x_1^2 & x_2^2 & \dots & x_n^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_1^m & x_2^m & \dots & x_n^m \end{bmatrix} \quad (5)$$

AH matrisinin her satırı, en küçükleştirilecek fonksiyonda yerine konularak fonksiyon değeri hesaplanır. Sona, doğaçlama aşaması gündeme gelir. Bu aşama hafıza değerlendirmesi, perde

ayarlaması ve rastgele üretim aşamalarından oluşur. Doğaçlama aşamasındaki işlemler aşağıda anlatılmaktadır.

3.2. Doğaçlama

Bu aşamada AH kullanılarak yeni bir çözüm adayı oluşturulur. Yeni çözüm adayı ($\mathcal{C}A$) aşağıdaki gibi gösterilirse:

$$\mathcal{C}A = [x_1^{yeni} \quad x_2^{yeni} \quad \dots \quad x_n^{yeni}] \quad (6)$$

$\mathcal{C}A$ 'nın elemanları $AHDO$ 'ya göre belirlenir. Aşağıda verilen olasılıklarla $\mathcal{C}A$ 'nın her yeni elemanı ya AH 'den seçilir ya da arama uzayı içinden (7) ifadesinde gösterildiği gibi rastgele oluşturulur:

$$x_i^{yeni} = \begin{cases} x_i^{yeni} \in \{x_i^1, x_i^2, \dots, x_i^m\}, \text{ rastgele sayı} < AHDO \text{ ise} \\ x_i^{enküçük} \leq x_i^{yeni} \leq x_i^{enbüyük}, \text{ rastgele sayı} > AHDO \text{ ise} \end{cases} \quad (7)$$

Oluşturulan yeni çözüm adayı PAD 'a göre bir miktar azaltılıp, arttırılabilir. Bu işlem genetik algoritmalarındaki mutasyon işleminin muadili olarak düşünülebilir ve perde ayarlaması olarak adlandırılır. Oluşturulan rastgele sayıya göre işlem aşaması aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$x_i^{yeni} \text{ için perde ayarlama kararı} \leftarrow \begin{cases} \text{evet, rastgele sayı} < PAD \text{ ise} \\ \text{hayır, rastgele sayı} > PAD \text{ ise} \end{cases} \quad (8)$$

Buna göre eğer perde ayarlama kararı olumlu ise, oluşturulmuş olan yeni çözüm adayı aşağıda gösterilen biçimde değiştirilecektir:

$$x_i^{yeni} = x_i^{yeni} \mp BG * \text{rastgele sayı} \quad (9)$$

3.3. AH 'nin Değiştirilmesi

Bu aşamada elde edilen yeni çözüm adayı, AH içindeki en kötü çözüm adayı ile karşılaştırılır. Eğer yeni çözüm adayı daha iyi amaç fonksiyonu üretiyorsa, AH içindeki en kötü amaç fonksiyonu üreten çözüm adayının yerini alır.

3.4. Durma Koşulunun Sınanması

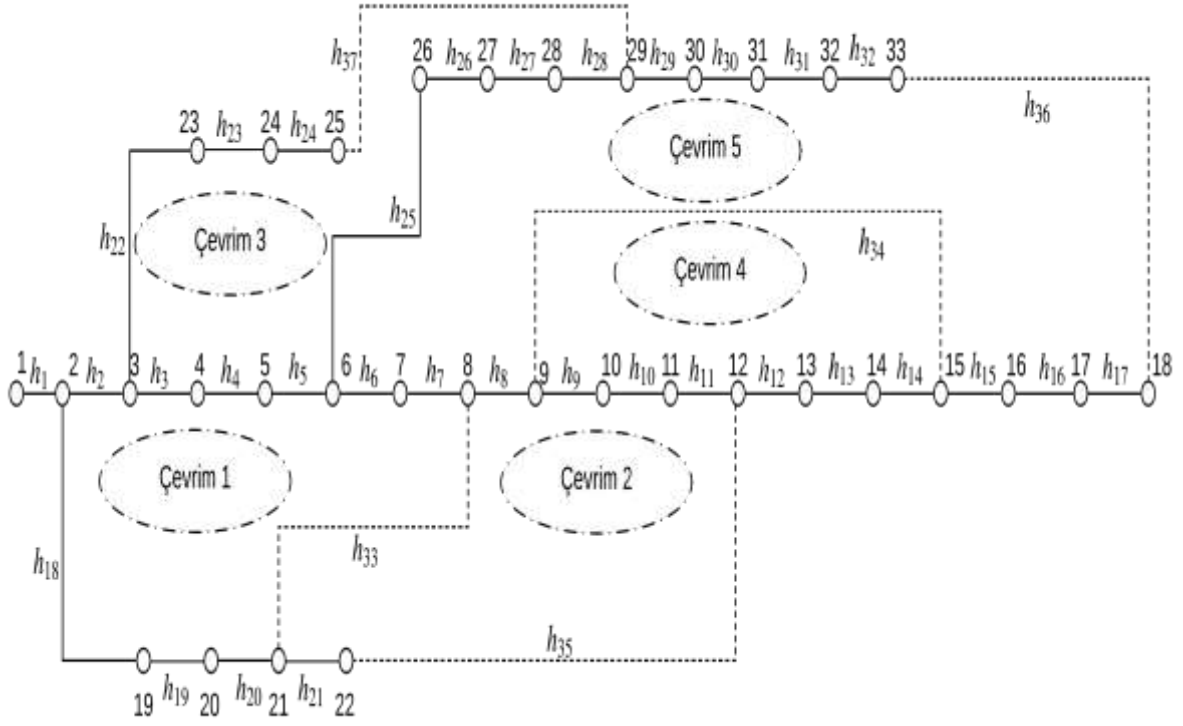
Önceden belirlenen bir durma koşulu sağlanıncaya kadar doğaçlama ve AH 'nin değiştirilmesi işlemi yinelenir. Durma koşulu olarak belirli bir sayıda yineleme sayısı seçilebilir. Bir adımda elde edilen en iyi çözüm değeri belirli bir yineleme adımı boyunca değişmiyor ya da çok az değişiyorsa bu da bir durma koşulu olarak belirlenebilir.

4. Armoni Araması Yönteminin Elektrik Dağıtım Sistemi Yeniden Yapılandırma Probleminde Uygulanması

AAY ile çözüme başlamadan önce sistem radyal yapısının bozulmamasının sınanması gerekir; bunun için bu çalışmada [11]'de verilen aşağıdaki yaklaşım kullanılır.

4.1. Radyal Yapının Korunması

Yeniden yapılandırma probleminde radyal yapı bozulmadan anahtarlama noktaları bulunacak ve açık hatlar belirlenecektir. Örnek bir sistem olarak aşağıdaki şekilde devre yapısı verilen 33 düğüm noktalı sistem incelenir.



Şekil 1. 33 düğüm noktalı dağıtım sistemi

Çözümüne başlamadan önce sistemdeki düğüm sayısı D ve hat sayısı H ise $H - D$ adet açık hat belirlenmesi gerekir. Şekil 1'deki dağıtım sisteminde 5 adet açık hat bulunmaktadır. Buna göre çözüm adayları sayısı 5 olacaktır.

Normal yaklaşımda tüm hatlar çözüm adayları olarak belirlenebilir. Ancak, bu arama uzayının büyümesine ve hesaplama süresinin uzamasına neden olur. Dolayısıyla, [11]'deki yaklaşım bu çalışmada referans alınmaktadır. Buna göre çözüme başlamadan önce sistemdeki çevrimler ve bu çevrimlere ait hatlar elde edilir; ayrı ayrı vektörlerde tutulur ve bunlar Çevrim Vektörleri (ÇV) olarak adlandırılır. Örneğin yukarıda verilen 33 düğüm noktalı sistem için ÇV aşağıda verilmektedir.

$$\begin{aligned}
 \text{ÇV}_1 &= [h_2 \ h_3 \ h_4 \ h_5 \ h_6 \ h_7 \ h_{18} \ h_{19} \ h_{20} \ h_{33}] \\
 \text{ÇV}_2 &= [h_8 \ h_9 \ h_{10} \ h_{11} \ h_{33} \ h_{35}] \\
 \text{ÇV}_3 &= [h_3 \ h_4 \ h_5 \ h_{22} \ h_{23} \ h_{24} \ h_{25} \ h_{26} \ h_{27} \ h_{28} \ h_{37}] \\
 \text{ÇV}_4 &= [h_9 \ h_{10} \ h_{11} \ h_{12} \ h_{13} \ h_{14} \ h_{34}] \\
 \text{ÇV}_5 &= [h_6 \ h_7 \ h_8 \ h_{15} \ h_{16} \ h_{17} \ h_{25} \ h_{26} \ h_{27} \ h_{28} \ h_{29} \ h_{30} \\
 &\quad h_{31} \ h_{32} \ h_{33} \ h_{34} \ h_{36}]
 \end{aligned} \tag{10}$$

Sonra elde edilen çevrim vektörleri arasında ortak hatlardan oluşan Ortak Hatlar Vektörleri (OHV) bulunur. Gene aynı sistem için bunlar aşağıda yer almaktadır:

$$\begin{aligned}
 \text{OHV}_{12} &= \text{ÇV}_1 \cap \text{ÇV}_2 = [h_{33}] \\
 \text{OHV}_{13} &= \text{ÇV}_1 \cap \text{ÇV}_3 = [h_3 \ h_4 \ h_5] \\
 \text{OHV}_{14} &= \text{ÇV}_1 \cap \text{ÇV}_4 = [] \\
 \text{OHV}_{15} &= \text{ÇV}_1 \cap \text{ÇV}_5 = [h_6 \ h_7] \\
 \text{OHV}_{23} &= \text{ÇV}_2 \cap \text{ÇV}_3 = [] \\
 \text{OHV}_{24} &= \text{ÇV}_2 \cap \text{ÇV}_4 = [h_9 \ h_{10} \ h_{11}] \\
 \text{OHV}_{25} &= \text{ÇV}_2 \cap \text{ÇV}_5 = [h_8]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
OHV_{34} &= \zeta V_3 \cap \zeta V_4 = [] \\
OHV_{35} &= \zeta V_3 \cap \zeta V_5 = [h_{25} \quad h_{26} \quad h_{27} \quad h_{28}] \\
OHV_{45} &= \zeta V_4 \cap \zeta V_5 = [h_{34}]
\end{aligned} \tag{11}$$

Elde edilen bilgiler kullanılarak, bağımsız ada oluşturacağı için kullanılmayacak düğüm bilgisini içeren vektörler oluşturulur ve Engellenmiş Vektörler (*EGV*) olarak adlandırılır. Bunlar birden fazla *OHV*'nin kesişimi olarak ortaya çıkmaktadır. 33 düğüm noktalı sistemde bu vektörler ve ada oluşmasına neden oldukları düğüm noktaları aşağıda gösterilmektedir:

$$\begin{aligned}
EGV_{125} &= OHV_{12} \cap OHV_{25} \cap OHV_{15} = [8] \\
EGV_{135} &= OHV_{13} \cap OHV_{15} \cap OHV_{35} = [6] \\
EGV_{245} &= OHV_{25} \cap OHV_{45} \cap OHV_{24} = [9] \\
EGV_{1235} &= OHV_{12} \cap OHV_{13} \cap OHV_{25} \cap OHV_{35} = [6 \quad 8] \\
EGV_{1245} &= OHV_{12} \cap OHV_{45} \cap OHV_{15} \cap OHV_{24} = [9] \\
EGV_{12345} &= OHV_{12} \cap OHV_{13} \cap OHV_{35} \cap OHV_{15} \cap OHV_{24} = [6 \quad 8 \quad 9]
\end{aligned} \tag{12}$$

Yukarıda verilen bilgiler ışığında, bir çözüm adayı için aşağıda belirtilen 3 kural ortaya konmuştur:

- 1) Çözüm adayı oluşturulurken seçilen *i*. hat, ζV_i 'de olmalıdır.
- 2) Bir *OHV*'den sadece bir hat seçilebilir.
- 3) *EGV*'deki, *OHV*'ler aynı anda bir çözüm adayı içinde bulunamaz.

Örnek olarak yukarıdaki dağıtım sisteminde bir çözüm adayı (*ÇA*) aşağıdaki gibi olsun:

$$\zeta A = [h_2 \quad h_{22} \quad h_{23} \quad h_{13} \quad h_{32}] \tag{13}$$

Bu *ÇA* radyal yapıyı korumadığı için geçerli bir çözüm adayı olarak ortaya çıkmayacaktır. Nedeni de h_{22} hattının ζV_2 elemanı olmamasıdır; yani yukarıda belirtilen 1. Kural ihlal edilmiş olacaktır. Bir başka *ÇA* aşağıda verilen gibi ise:

$$\zeta A = [h_2 \quad h_{21} \quad h_{26} \quad h_{14} \quad h_{28}] \tag{14}$$

Bu *ÇA* da radyal yapıyı korumadığı için geçerli bir çözüm adayı olmayacaktır. Kolaylıkla görülebileceği gibi h_{26} ve h_{28} hatlarının *OHV*₃₅ içindedir. Dolayısıyla yukarıda belirtilen 2. Kural ihlal edilmiş olacaktır. 3. Kuralı ihlal eden bir *ÇA* aşağıda verilmektedir:

$$\zeta A = [h_3 \quad h_{21} \quad h_{28} \quad h_{14} \quad h_7] \tag{15}$$

Burada h_3 , h_7 ve h_{28} sırasıyla, *OHV*₁₃, *OHV*₁₅ ve *OHV*₃₅'in elemanlarıdır. Bunlar da *EGV*₁₃₅'i oluşturdukları için bu çözüm adayı da geçerli olmayacaktır. Aşağıdaki *ÇA* incelenirse:

$$\zeta A = [h_2 \quad h_{21} \quad h_{22} \quad h_{12} \quad h_{32}] \tag{16}$$

Burada kolaylıkla görülebileceği gibi h_2 , h_{21} , h_{22} , h_{12} ve h_{32} sırasıyla ζV_1 , ζV_2 , ζV_3 , ζV_4 ve ζV_5 elemanlarıdır. Yukarıda belirtilen hiçbir kural ihlal edilmediği için bu *ÇA* geçerli bir çözüm adayı olur.

4.2. Armoni Araması Yöntemi ile Problemin Çözülmesi

Yeniden yapılandırma probleminin çözümü için ilk olarak dağıtım sistemi bilgileri kullanılarak ζV 'ler oluşturulur. Ayrıca *AAB*, *AHDO* ve *PAD* parametre değerleri belirlenir, maksimum yineleme sayısına karar verilir.

Daha sonra yukarıda verilen kuralları ihlal etmeyecek şekilde, *AAB* kadar *ÇA*, sistemde belirlenen ζV 'ler kullanılarak bu değerlerden rastgele oluşturulur ve böylece *AH* elde edilir. *ÇA*'ların

oluşturduğu yapılandırmalar Matpower yazılımı kullanılarak gerçekleştirilir ve bu yeni durumlar için yük akışı analizi gerçekleştirilir. Bilindiği üzere, yük akışı, sistem yapısı ve sistemdeki bileşenlerin aldıkları değerlere bağlı olarak her zaman yakınsamaz. Yakınsamayan durumlar için CA 'lar göz ardı edilerek, yeni CA değerleri oluşturulur. Yük akışı analizi gerçekleştirildikten sonra, sistemdeki toplam kayıp değerleri ve sistem düğüm gerilim büyüklükleri saklanır. Her bir CA için amaç fonksiyonu değeri bulunur.

Doğaçlama aşamasında yeni bir CA oluşturulur. Tüm CA elemanları için teker teker oluşturulan rastgele sayılara bakılır. Bunlar AHDO 'dan küçükse CA 'nın ilgili elemanı rastgele bir şekilde daha önceki CA 'lar içinden seçilir. Aksi durumda CA 'nın ilgili elemanı ilgili CV 'den rastgele seçilir. Bu aşamada oluşturulan yeni CA 'nın yukarıda belirtilen kuralları ihlal edip etmediği kontrol edilir. Kurallar ihlal edilmiyorsa süreç devam eder, aksi durumda yeni bir CA , en baştan oluşturulur.

Doğaçlama, yeni CA 'nın PAD 'a göre değiştirilip değiştirilmeyeceğine karar verilmesiyle devam eder. Buna göre, oluşturulan bir rastgele sayı PAD 'dan küçükse, CA 'nın ilgili elemanı, CV 'deki bir önceki ya da bir sonraki eleman ile yer değiştirir. Eğer CV 'nin en son elemanı ile işlem yapılıyorsa, bir sonraki eleman olarak CV 'nin ilk elemanı, CV 'nin ilk elemanı ile işlem yapılıyorsa, bir önceki eleman olarak CV 'nin son elemanı kabul edilir. Tüm bu işlemler tamamlandıktan sonra, oluşan yeni CA 'nın yukarıda belirtilen kurallara uygunluğu tekrar kontrol edilir; eğer bir sorun varsa, yeni CA , CV 'ler arasından rastgele oluşturulur.

Yeni CA oluşturulduktan sonra, yeni yapılandırma için yük akışı analizi gerçekleştirilir ve amaç fonksiyonu değeri hesaplanır. Elde edilen bu değer AH içindeki en kötü amaç fonksiyonu değeri ile karşılaştırılır. Eğer bundan daha küçük bir değer elde edilmişse AH 'deki CA yerine oluşturulan yeni CA yerleştirilir.

Sonra doğaçlama aşamasının en başına dönülür ve tüm işlemler önceden belirlenmiş bir durma koşuluna erişilinceye kadar devam ettirilir. Durma koşulu olarak önceden belirlenen maksimum yineleme sayısı ve çözümdeki değişimlerin durması belirlenebilir. Burada belirtilen çözüm yönteminin, akış şeması aşağıda verilen Şekil 2'de gösterilmektedir.

5. Benzetimler ve Sonuçlar

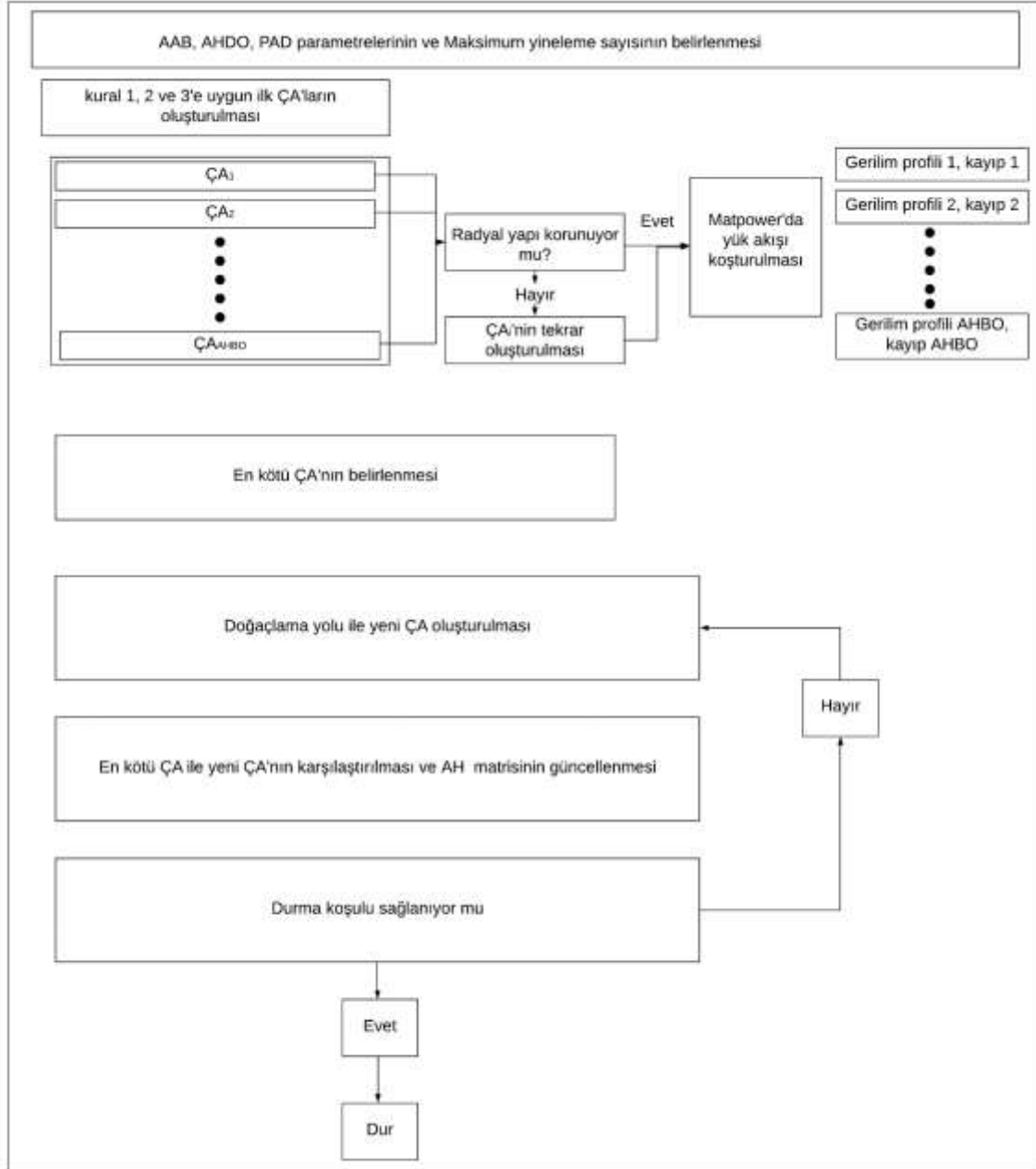
Yukarıda anlatılan yeniden yapılandırma problemi için, 33 düğüm noktalı test sisteminde dört farklı durum test edilmiştir. Bunlardan birincisinde sistem yüklerinin referans değerinde olduğu varsayılmış, ikincisinde sistemde 4 adet EA şarj istasyonu, 3 adet dizel generatör (DG) ve 250 EA olması durumu varsayılmış, üçüncüsünde aynı durumda 500 EA olması varsayılmış ve sonuncusunda EA sayısı 1000 olarak varsayılmıştır.

Benzetimler için Matlab'de armoni araması kodu yazılmış, yük akışı analizi için Matpower [26] programı kullanılmıştır. Testler 33 düğüm noktalı dağıtım sisteminde gerçekleştirilmiştir. İlk durumda sistemdeki referans yük değerleri [7] kullanılmış ve sistemde herhangi bir EA ya da DG olmadığı varsayılmıştır. İkinci, üçüncü ve dördüncü test durumlarında Şekil 2'de gösterildiği gibi 4, 10, 11 ve 26 numaralı düğüm noktalarında EA şarj istasyonu olduğu varsayılmış ve 13, 14 ve 22 numaralı düğüm noktalarında 300 kW 'lık DG olduğu varsayılmıştır.

Testlerde AAB , AHDO ve PAD sırasıyla 30, 0.8 ve 0.1 alınmıştır. Maksimum yineleme sayısı olarak 2000 belirlenmiş, son 200 yinelemede en iyi sonucun değişimin belirlenen tolerans değeri olan 0.0001'den küçük olması bir başka durma kriteri olarak göz önüne alınmıştır.

İlk testler referans yük değerleri altında yapılmıştır. En iyi amaç fonksiyonu değeri veren CA , h_7 , h_9 , h_{28} , h_{14} ve h_{32} olarak belirlenmiştir. Yeniden yapılandırma öncesi aktif güç kayıpları 202.6771 kW iken yeniden yapılandırılmış durumda 139.9872 kW değerine düşmüştür. Yeniden yapılandırma öncesi en düşük gerilim genliği 0.9131 pu iken, yeniden yapılandırma öncesi bu değer 0.9413 pu değerine çıkmıştır.

İkinci durumda, en iyi amaç fonksiyonu değerini veren CA h_7, h_9, h_{28}, h_{12} ve h_{31} olarak belirlenmiştir. Yeniden yapılandırma öncesi 217.4138 kW olan aktif güç kayıpları, yeniden yapılandırma sonrası 137.4057 kW değerine düşmüştür. Sistemdeki en düşük gerilim genliği ilk durumda 0.9125 pu iken, 0.9405 pu değerine çıkarılmıştır.



Şekil 2. AAY ile yeniden yapılandırma probleminin çözülmesi için akış şeması

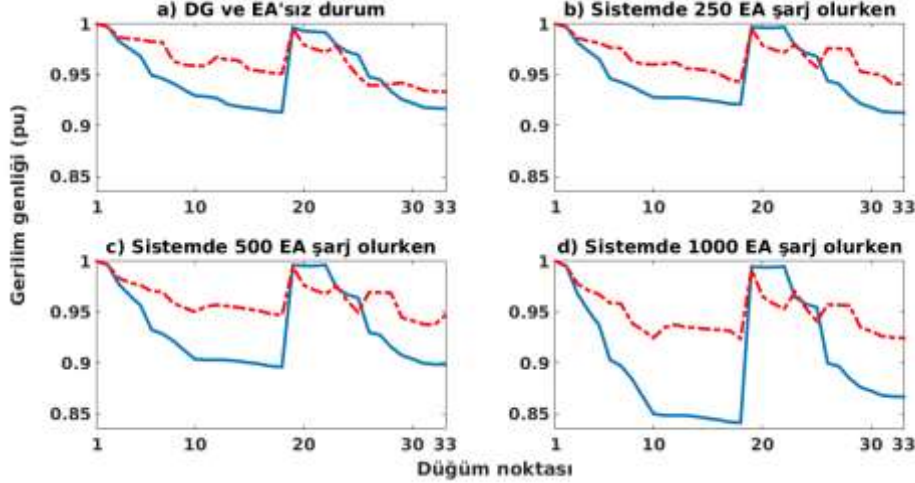
EA sayısının 500'e çıktığı üçüncü test durumunda en iyi $ÇA$ $h_7, h_{10}, h_{28}, h_{34},$ ve h_{32} olarak bulunmuştur. Aktif güç kayıpları $332.8879 kW$ 'dan $191.4551 kW$ değerine düşürülmüştür. Şarj olan EA sayısı bir önceki test durumuna göre daha fazla olduğu için yeniden yapılandırma öncesi sistemdeki en düşük gerilim genliği değeri $0.8959 pu$ değerine düşmüş, bu değer yeniden yapılandırma sonrası $0.9372 pu$ değerine yükseltilmiştir.

Yapılan en son testlerde EA sayısı 1000'e çıkarılmıştır. Bu durumda en iyi $ÇA$ $h_7, h_{10}, h_{28}, h_{12}$ ve h_{17} olarak bulunmuştur. Sistemin yeniden yapılandırma öncesi aktif güç kaybı oldukça fazladır: $719.3970 kW$, yeniden yapılandırma sonrası kayıplar $356.9626 kW$ 'a indirilmiştir. Gene EA sayısının fazla olmasından ötürü sistem yükü artmış ve en düşük gerilim genliği değeri $0.8408 pu$ olmuştur, yeniden yapılandırma sonrası en düşük gerilim genliği $0.9237 pu$ değerine yükseltilmiştir. Farklı testler için, yeniden yapılandırma öncesi ve sonrası ortalama gerilim genlikleri Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. Yeniden yapılandırma öncesi ve sonrası sistem ortalama gerilim genlikleri.

EA Sayısı	Yeniden Yapılandırma Öncesi Ortalama Gerilim Genliği	Yeniden Yapılandırma Sonrası Ortalama Gerilim Genliği
0	0.9485 pu	0.9674 pu
250	0.9484 pu	0.9666 pu
500	0.9384 pu	0.9627 pu
1000	0.9060 pu	0.9494 pu

Şekil 3’de ise, tüm testler için, düğüm noktalarındaki gerilim genliği grafikleri yeniden yapılandırma öncesi ve sonrası durumlar için verilmektedir.



Şekil 3. Farklı EA sayılarına göre yeniden yapılandırma öncesi ve sonrası, düğüm noktaları gerilim genlik değerleri.

Hem Tablo 1’deki verilerden hem de Şekil 4’deki grafiklerden, yeniden yapılandırma sonrası daha iyi gerilim genliği değerleri elde edildiği kolaylıkla gözlenebilir. Ortalama gerilim genliği değerleri iyileştirilmekte, aynı zamanda daha iyi gerilim profili değeri elde edilmektedir.

4. Sonuçlar ve Gelecek Çalışmalar

Bu çalışmada elektrik dağıtım sisteminde farklı sayıda EA bulunması durumunda yeniden yapılandırma problemi AAY kullanılarak çözülmüştür. İlk olarak sistemde hiçbir EA bulunmaması durumu göz önüne alınmış, yeniden yapılandırma problemi çözümlenerek sistem kayıpları azaltılmış ve daha iyi bir gerilim profili elde edilmiştir. Sonra, sistemde 3 adet DG tesis edildiği düşünülerek, sırasıyla 250, 500 ve 1000 EA şarj olurken yeniden yapılandırma problemi çözülmüştür. Yapılan tüm testlerde daha iyi gerilim profilleri elde edilmiş ve toplam sistem kayıpları azaltılmıştır. Elektrik dağıtım sistemlerinde, işletimde, gerilim değerlerinin değişen yük miktarına göre sınır değerlerin altına/üstüne çıkması nedeniyle sıklıkla kontrol işlemleri uygulanması gerektiği için, gelecekteki çalışmalarda, sistem gerilim profilinin, ve kayıplarının 15 dakikalık aralıklarla kontrol edilerek iyileştirmesi planlanmaktadır.

Kaynaklar

- [1] International Energy Agency (IEA) Global EV Outlook 2017. Two Million and Counting. <https://www.iae.org/publications/freepublications/publication/GlobalEVOutlook2017.pdf>, (Erişim Tarihi: 10.01.2019).
- [2] Nissan ABD Web Sayfası 2019. Nissan Leaf Range and Charging. <https://www.nissanusa.com/electric-cars/leaf/charging-range/range> (Erişim Tarihi: 15.02.2019).
- [3] Davis S., Diegel S. 2006. Transportation Energy Data Book, Center for Transportation Analysis Oak Ridge National Laboratory, 410s., Oak Ridge
- [4] Ceylan O., Liu G., Tomsovic K. 2018. Coordinated distribution network control of tap changer transformers, capacitors and PV inverters, Electrical Engineering, 100: 1133-1146.

- [5] Ceylan O., Liu G., Tomsovic K. 2014. Distribution system voltage regulation by distributed energy resources. 2014 North American Power Symposium (NAPS), pp 1– 5, 7-9 Eylül, Pullman.
- [6] Merlin A., Back H. 1975. Search for a minimal-loss operating spanning tree reconfiguration in an urban power distribution systems. Proceedings of 5th Power System Computation Conference (PSCC), pp 1-18, 1-5 Eylül, Cambridge.
- [7] Baran M.E., Wu F.F. 1989. Network reconfiguration in distribution systems for loss reduction and load balancing. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 4 (2): 1401-1407.
- [8] Shirmohammadi D., Hong W.H. 1989. Reconfiguration of electric distribution networks for resistive line loss reduction, *IEEE Transactions on Power Delivery*, 4 (1): 1492–1498.
- [9] Civanlar S., Grainger J.J., Yin H., Lee S.S.H. 1988. Distribution feeder reconfiguration for loss reduction. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 3 (3): 1217–1223.
- [10] Nara K., Shiose A., Kiagawa M., Ishihara T. 1992. Implementation of genetic algorithm for distribution system loss minimum reconfiguration. *IEEE Transactions on Power Systems*, 7 (3): 1044-1051.
- [11] Gupta N, Swarnkar A., Niazi K.R. 2011. Reconfiguration of Distribution Systems for Real Power Loss Minimization Using Adaptive Particle Swarm Optimization. *Electric Power Components and Systems*, 39 (4): 317-330
- [12] Young-Jae J., Jae-Chul K. 2000. Network reconfiguration in radial distribution system using simulated annealing and Tabu search. *IEEE Power Engineering Society Winter Meeting*, pp. 2329-2333, 23-27 Ocak, Singapur.
- [13] Abdelaziz A.Y., Mohamed F.M., Mekhamer S.F., Badr M.A.L. 2010. Distribution system reconfiguration using a modified Tabu Search algorithm. *Electric Power Systems Research*, 80 (8): 943-953.
- [14] Swarnkar A., Gupta N., Niazi K.R. 2011. Adapted ant colony optimization for efficient reconfiguration of balanced and unbalanced distribution systems for loss minimization. *Swarm and Evolutionary Computation*, 1 (3): 129-137.
- [15] Imran, M.A., Kowsalya M. 2014. A new power system reconfiguration scheme for power loss minimization and voltage profile enhancement using fireworks algorithm. *International Journal of Electrical Power and Energy Systems*, 62: 312-322.
- [16] Nguyen T.T., Truong A.V. 2015. Distribution network reconfiguration for power loss minimization and voltage profile improvement using cuckoo search algorithm. *International Journal of Electrical Power and Energy Systems*, 68: 233-242.
- [17] Srinivasa Rao R., Narasimham S.V.L., Ramalinga Raju M., Srinivasa Rao A. 2011. Optimal Network Reconfiguration of Large-Scale Distribution System Using Harmony Search Algorithm. *IEEE Transactions on Power Systems*, 26 (3): 1080-1088.
- [18] Rao SS. 2009. *Engineering optimization: theory and practice*. Wiley, 903s. New York.
- [19] Geem ZW., Kim JH., Loganathan G.V. 2001. A new heuristic optimization algorithm: harmony search. *Simulation*, 76: 60–68.
- [20] Lee K.S, Geem Z.W. 2005. A new meta-heuristic algorithm for continuous engineering optimization: harmony search theory and practice. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 194: 3902–3933.
- [21] Holland J.H. 1975. *Adaptation in Natural and Artificial Systems: An introductory analysis with applications to biology, control and artificial intelligence*. University of Michigan Press, 232s. Oxford.
- [22] Goldberg D.E. 1989. *Genetic Algorithms in Search, Optimisation and Machine Learning*. Addison-Wesley, 432s. Reading.
- [23] Kennedy J., Eberhart R. 1995. Particle swarm optimization. *IEEE international conference on neural networks*, pp 1942–1948. 27 Kasım-1 Aralık, Perth.
- [24] Dorigo M., Maniezzo V., Colorni A. 1996. Ant System, optimization by a colony of cooperating agents. *IEEE Transactions on Systems Man, and Cybernetics, Part B: Cybernetics*, 26 (1): 29-41
- [25] Ceylan O., Özdemir A., Dağ H. 2016. Heuristic methods for postoutage voltage magnitude calculations. *Turkish Journal of Electrical Engineering and Computer Sciences*, 24: 105-120.
- [26] Zimmerman R.D., Murillo-Sánchez C.E., Thomas R.J. 2011. MATPOWER: Steady-state operations, planning, and analysis tools for power systems research and education. *IEEE Transactions on Power Systems*, 26 (1): 12–19.

Araştırma Makalesi / Research Article

Temperature Control of a Small Volume-Thermal System in Heating and Cooling Processes with Arduino

Atila BAYRAM*, Sulaiman Abdullah MOHAMMED

*Van Yuzuncu Yil University, Mechanical Engineering Department, Van
(ORCID: 0000-0002-0071-2206)(ORCID: 0000-0002-1662-9976)*

Öz

Sıcaklık kontrolünün önemli bir uygulama alanı malzemelerin mekanik karakteristiklerinin tanımlanmasındaki kullanımıdır. Bu çalışmada sıcaklık kontrollü bir ısıtma ve soğutma sisteminin tasarımı sunulmaktadır. Çok geniş sıcaklık aralıklarında çalışmaya izin veren bu sistem bir çekme-basma test cihazı için tasarlanmıştır. Çekme-basma deneylerinin yapıldığı haznenin sıcaklığı testler sırasında istenilen sıcaklık aralıklarında tutulması amaçlanmıştır. Bu termal sistem yalıtılmış metal hazne, kuru rezistans, güç ayarlayıcı, ısı çifti, hava fanı, röle, yükseltici, mikro kontrolcü ve bilgisayar gibi temel elektrik ve mekanik elemanlardan oluşmaktadır. Krojenik sıcaklıklarda soğutma işlemi için ise bu elemanlara ek olarak solenoid valf, DC motor sürücü ve sıvı azot tankı sisteme eklenmiştir. Haznenin içinin sıcaklığı geri beslemeli bir sistem ile kontrol edilmektedir. Bu geri beslemeli kontrol sistemi sıcaklığı bir K-tipi ısı çifti ile ölçmekte olup hataları telafi etmek için tablo destekli PID, P ve on-off kontrolcülerin bir kombinasyonu kullanılmaktadır. Soğutma kısmında ise sıcaklık kontrolü valf karakteristiğine uygun olarak oransal kontrol işlemi ile yapılmaktadır. Bu sistemde basit, ucuz ve programlanması kolay olduğu için mikro kontrolcü olarak Arduino işlemci kartı kullanılmıştır. Bilgisayar ve deney düzeneği arasındaki tüm haberleşmeler bu kart aracılığı ile gerçekleştirilmiştir. Gerçek zamanlı uygulamalar için MATLAB programı üzerinde yazılan programlar hem haberleşmede hem de kontrolde büyük bir başarı göstermiştir. Bu çalışmada, yalıtılmış haznenin sıcaklığı +450 °C ila -100 °C arasında kolay bir şekilde tutulabilmektedir. Bazı deneysel çalışmaların uygulanmasıyla, kullanıcı tanımlı değişik sıcaklık profilleri başarılı bir şekilde test cihazı üzerinde gerçekleştirilmiş ve sonuçlar ısıtma ve soğutma sisteminin matematiksel modelinden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Oluşan sapmaların çekme-basma test cihazı uygulaması için kabul edilebilir bir seviyede oldukları görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Sıcaklık kontrol sistemi, Isıtma, Soğutma, Arduino.

Temperature Control of a Small Volume-Thermal System in Heating and Cooling Processes with Arduino

Abstract

An important field of the temperature control is the identification of physical features of materials at a wide range of operating temperatures. This paper presents the design of a temperature controlled thermal system in heating and cooling processes. This system will be used in a tension-compression testing machine. During the tensile experiments, the aim is to keep the inside of the chamber at a desired temperature. The thermal system consists of an isolated metal box, dry resistance, power regulator, thermocouple, air fan, relay, amplifier, microcontroller and computer. For the cooling processes in cryogenic temperatures, the system has also a solenoid valve, DC motor driver and a liquid nitrogen tank. The temperature of the chamber with a small bulk is controlled by a feedback system. This feedback system measures the temperature with a K-type thermocouple and uses a combination of a table-supported PID, P and on-off controllers to compensate the errors between the reference and measured temperatures. In this setup, Arduino is used as a microcontroller because it is simple, inexpensive and easy to program. This card supplies all communication between the computer and the experimental setup by a program written on MATLAB with Arduino package for real-time applications. According to the experimental results, the temperature of the insulated chamber can be easily maintained between +450 °C and -100 °C. The user defined different temperature profiles were successfully performed on the setup and the outcomes were compared with the

*Sorumlu yazar: atillabayram@yyu.edu.tr

Geliş Tarihi: 22.02.2019, Kabul Tarihi: 01.07.2019

mathematical model in the heating and cooling processes. The deviations from the desired temperatures were found to be at an acceptable level for the applications on a tension-compression testing machine.

Keywords: Temperature control system, Heating, Cooling, Arduino.

1. Introduction

Temperature control has an important role in daily life, especially in industrial applications including production areas such as food, chemistry and mechanical processes. Another specific area of the temperature control is the scientific studies in laboratory. In general, metal materials have a wide range of applications under different working conditions, in particular, thermal conditions. As known, the materials have different mechanical, electrical, chemical and thermal characteristics under different temperatures in heating and cooling processes. So as to select the proper materials to be used in design, the characteristics of the materials must be defined under some variable conditions. In addition to the heating process, the cooling process can also change the features of materials. Obtaining specific mechanical properties of a metallic material such as hardness, strength, flexibility and reduction of residual stresses is achieved by a successful heat treatment. Many heat treatment processes require accurate temperature control over the heating or cooling cycles. In some cases, industrial processes or environments in which the materials are used are exposed to extremely high temperatures (exceeding 400 °C). On the other hand, in some areas like the wings of high-flying aircraft, the temperature may drop to cryogenic temperatures of approximately -70 °C. In these conditions, metal or other materials are subjected to overstress and distortion during the operation. The same conditions in laboratory environment are simulated by heating and cooling at different temperature profiles.

In literature, the control of heating and/or cooling of the systems is given in several studies with different approaches. Generally, these studies are about temperature control of buildings and various industrial processes [1-3]. They are based on heat and mass transfer and involve the modeling and controls in narrow ranges approximately at ambient temperature. On the other hand, some studies on heating applications with higher operating temperatures such as ovens and industrial furnaces are also found in literature. Hays was working on industrial solutions for induction heating of steels [4] while Ryckaert et al. published an article on the improvement of the performance of an oven using advanced control algorithms [5]. In another study, the researchers also worked on an electromagnetic cooker to be used as a solution in electronic production processes for melting steels [6].

Refrigerators or cold storage houses come to mind when generally to say the cooling process. However, the number of studies on the operations at temperatures of -100 °C or lower called cryogenic is limited. To achieve this low temperature values, the liquefied gases are utilized. Among these gases, the most commonly used is liquefied nitrogen. Dhananchezian, et al. investigated experimentally cryogenic cooling in the vertical cutting by using the liquid nitrogen jet [7]. According to the experimental results of this study, it is stated that cutting temperature is reduced by 19-40%, maximum shear force 10-15% and chip thickness 25% compared to dry cutting process. In another study, the large infra-red device is pre-cooled with liquid nitrogen to keep the infrared device safe [8].

Temperature control in industrial processes and heat treatment is very important for system performance and cost of production. Many studies have been conducted on this subject. In one of these studies, an automatic controller has been designed and developed for drying ovens [9]. In this system with PIC18F4220 microcontroller, the control action is performed automatically by measuring the temperature with a K-type thermocouple. In another study, Appelblad developed a temperature control cell for Raman spectroscopy, which is used to detect gases on-site utilizing an Arduino Uno microprocessor with a proportional + integral (PI) control [10]. It is expressed that the temperature of a surface oxidized by this spectroscopy can be normalized by the controlled cell between -15 °C and $+110$ °C, and the set point temperature of ± 0.22 °C is able to be kept constant for a long time. This system is also used for cooling or heating according to the set point.

In literature, the temperature control process is generally implemented by some classical controllers such as PID, On-Off as well as more modern controllers such as Fuzzy-Logic, artificial neural networks. Each method is used for a specific process related to industrial needs which are high accuracy, robustness and response speed. A model reference adaptive control method with a PI controller was presented for an electro-magnetic furnace [6] while a predictive control system were able

to control the internal temperature of an experimental cell at the desired limits based on the model estimation for almost the entire working time [11]. In another study on controller design, a new type of self-regulating Fuzzy controller was applied on temperature control unit and it is stated that a control system with superior performance was obtained compared to classical PID [12].

In temperature control systems, PLC (Programmable Logic Controller) is widely preferred in industry as a microprocessor. Ding and Li conducted a study on PLC as an industrial control unit [13]. They stated that this system was a stable, highly reliable, economically reasonable and had wide application field in control applications. In addition to PLC, the temperature control of an oven was performed with PIC microcontroller on MATLAB-SIMULINK [14]. The communication between the oven and the computer is provided via a PIC microprocessor through RS-232. As a new trend, Arduino microprocessors, which are relatively inexpensive, easy to use and easy to program, have been used in many control systems as well as in temperature control. Krishnamurthi, et al. used Arduino to measure the real-time air-conditioning such as humidity and temperature [15] while Ayuba designed the temperature control system in a factory with Arduino [16]. In this study, the cooling unit was activated automatically as ON when the temperature reading by the sensor which interfaces with the Arduino was higher than the desired temperature of the factory. This provided a possibility to adjust the cooling speed unit.

This study involves the design of a temperature controlled system in heating and cooling process to be used on a tension-compression testing machine. The heating side of this system, which operates in very wide ranges of temperature, is mainly composed of an insulated metal box, dry resistance, power regulator, thermocouple, air fan, relay, amplifier, microcontroller and computer. In addition to these components, the cooling unit involves a solenoid valve, DC motor driver and liquid nitrogen tank. The temperature of the inner part of the chamber is controlled by the table-supported PID controller based on many experimental results involving the temperature rates and applied control voltages. On the cooling side, the feedback action is generated by a proportional controller according to the valve characteristic. In this experimental study, the heating and cooling processes can be carried out separately or simultaneously. In heating process, PWM (Pulse With Modulation) between 0-5 DCV from Arduino could adjust the 220V AC voltage via power regulator for several reference temperatures. In cooling process, a constant DC voltage for the calculated time proportional to the temperature error was applied to the solenoid valve for tuning the amount of liquid nitrogen. All programs for controlling and communication have been written on MATLAB environment. In the experiments, it was observed that the thermal system presented in this study generated any user-defined temperature profiles to be tracked approximately over +450 °C and the cryogenic temperatures of lower than -100 °C. Although there have been errors due to the system structure and the capability of the equipments used in the setup, these temperature deviations have been seen to be acceptable level for the tension-compression testing machine.

2. Material and Method

2.1 The Setup Design for Heating and Cooling Processes

The main purpose of this study is to control the temperature of a thermal system by heating up to the high temperatures of +450 °C and cooling down to the cryogenic temperatures of -100 °C using some electrical-electronic and mechanical apparatus. The schematic representation of the system given in Figure 1 can be examined under two main topics which are heating and cooling units. These parts can be operated separately or simultaneously. The heating unit consists of an insulated box, dry resistance, and power regulator while the cooling side involves a solenoid valve, DC motor drive, fan and liquid nitrogen tank. In addition, K-type thermocouples, amplifiers, microprocessor card and a computer are also included to the system as measuring and microprocessor elements for both processes.

The insulated chamber was manufactured by placing rock wool (7cm) between two steel plates (3mm each) with outer dimensions (0.4 m x 0.4 m x 0.4 M) and inner dimensions (0.25 m x 0.25 m x 0.25 m). The capacity of the dry resistor is 2.5 kW and this power can be regulated from 0 to 2.5 kW depending on the desired heat load for the required temperature. The power regulator from ELKON can achieve the variable voltage for 0-220 V AC. This adjustment is carried out by applying PWM signals between 0-5 VDC via Arduino board known as a microcontroller. In other words, PWM can generate

the trigger input to the power regulator.

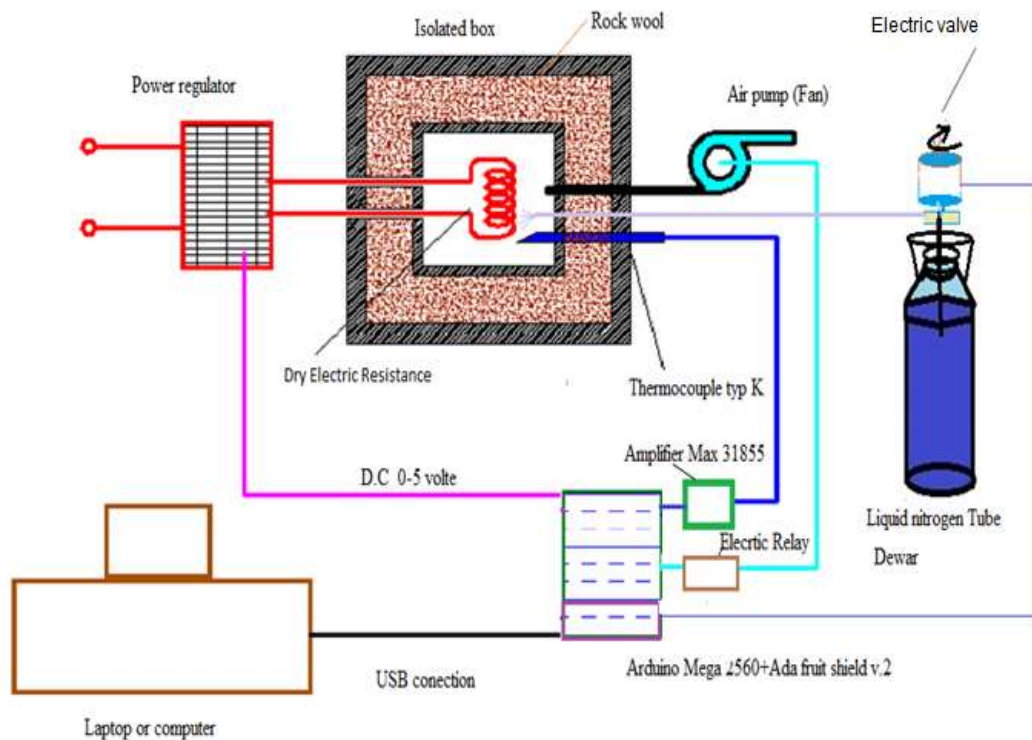


Figure 1. The schematic view of the setup with heating and cooling devices

As stated before, the Arduino card was used as a micro controller in this experimental setup. Arduino card is simple to program, inexpensive, easily available and has many open source codes. Many analog and digital input-output pins such as SPI (Serial Interface) and PWM are available on this card. Arduino has many models with different specifications to be used in several fields. In this study, Arduino Mega 2560 was used. In this feedback system, the temperature of the insulated chamber was measured with K-type thermocouple as the output. K-type thermocouple can produce an analog signal at the micro volt level and can measure temperature between -180°C and $+1300^{\circ}\text{C}$. However, since Arduino can only read voltages at a minimum level of 4.8 millivolt, the Adafruit MAX31855 amplifier, which is compatible with Arduino, has been embedded to the system. This amplifier boosts the micro-volt voltage to the millivolt level as well as converting the analog signal into digital one.

Liquefied gases such as carbon dioxide, nitrogen, neon and helium are used at extremely low temperatures (lower than -50°C). The most effective cooling process at these low temperatures, also known as cryogenic, is the method with liquid nitrogen whose boiling point is -195.8°C at 1.0 atm. In this study, the liquid nitrogen stored in pressure vessel called Dewar with 50 liters and 1.5 bars was used as refrigerant. The flow of the high pressure liquid nitrogen to the insulated chamber was carried out by a solenoid valve. This electronic valve is either fully opened or closed in totally 12 seconds depending on the applied voltage of 12 V DC. This solenoid valve from SUN YEH OM-1 model has a ball valve. Adafruit DC motor driver compatible with Arduino was used to control the flow rate of the liquid nitrogen through this valve triggered by PWM on Arduino. During the operations, an air fan with the power of 100W actuated by a relay was used in case that the natural cooling speed was not sufficient for natural cooling at high temperatures in the heating zone. In all these processes, the receiving sensor information and transmitting them to the controller on the computer and sending the modified inputs-outputs to the drivers were realized through USB connection with Arduino. The test setup with all hardware is shown in Figure 2.

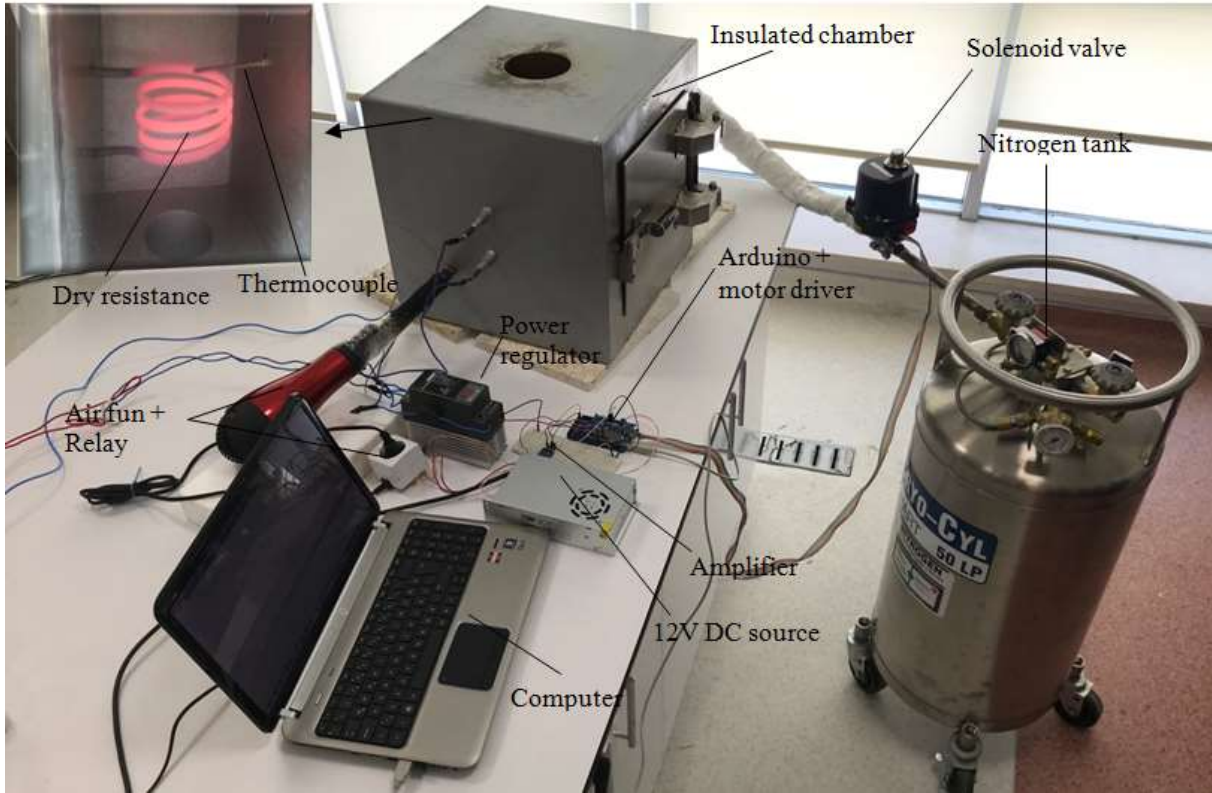


Figure 2. Experimental Setup

2.2. The System Modeling

This study is divided into two parts as theoretical and experimental. In the theoretical part, the mathematical model representing both heating and cooling processes was constituted by a first order transfer function with time delay. The temperature response to the step input using this experimental setup was achieved separately for both the heating and the cooling parts. In order to find the parameters of this model, the actual temperature values have been measured and recorded to the step input with a specified input voltage. A graphical method was used to calculate the parameters depending on this recorded data set. More detailed information about this method can be found in literature in [17]. The transfer function between the reference temperature and measured temperature is given in Laplace domain as follows. Here, the initial temperature is considered non-zero.

$$G(s) = T_0 + \frac{K}{1 + \tau_2 s} e^{-s\tau_1} \quad (1)$$

T_0 : Initial temperature

K : Static gain ($K > 0$ for heating and $K < 0$ for cooling)

τ_1 : Time delay

τ_2 : Time constant

The calculated values of the parameters and related models are shown in Table 1. In Figure 3, the graphics with the respective values are given for the transfer function of the model and the experimental results.

Table 1. The models with corresponding parameters for the thermal system

Heating part		Cooling part	
$\tau_1 = 52 \text{ second}$	$\left. \begin{aligned} \tau_1 + \tau_2 &= t_2 \\ \tau_1 + \frac{\tau_2}{3} &= t_1 \end{aligned} \right\}$	$\tau_1 = 2 \text{ second}$	$\left. \begin{aligned} \tau_1 + \tau_2 &= t_2 \\ \tau_1 + \frac{\tau_2}{3} &= t_1 \end{aligned} \right\}$
$\tau_2 = 150 \text{ second}$		$\tau_2 = 129 \text{ second}$	
$K = 420 - 30 = 390 \text{ }^\circ\text{C}$			

$$G(s) = 30.0 + \frac{390}{1+150s} e^{-52s}$$

$$G(s) = 24.75 + \frac{-144.75}{1+129s} e^{-2s}$$

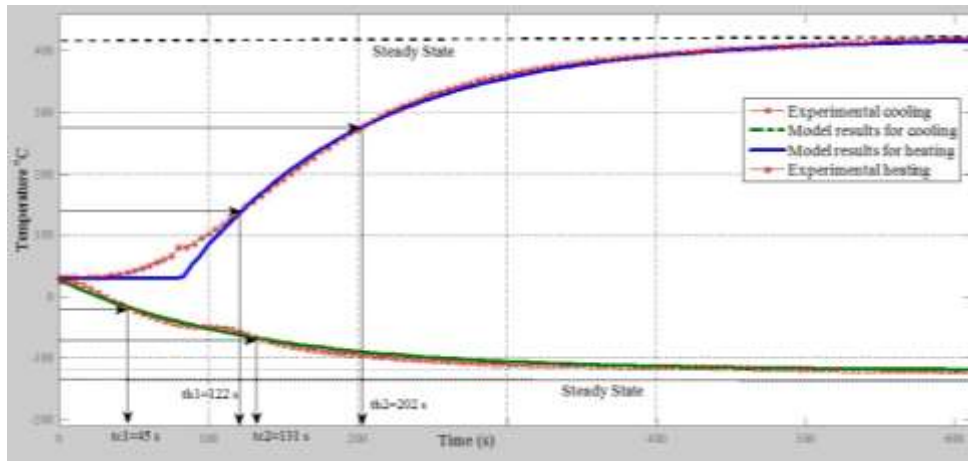


Figure 3. The experimental and model time responses to the step inputs.

As seen in the graph above, unlike the heating part, the delay time in the cooling process is quite smaller. This is because the liquid nitrogen is applied directly into the system and the thermocouple immediately senses the temperature change. In heating, the delay time is quite larger due to the fact that the dry resistance heats itself up first and then increases the temperature of the chamber. In both cases, the responses from the system modeling can suit almost the real time outputs.

2.3. The Controller Design

In this study, the control processes are considered as a three-stage action in order to compensate the temperature errors in different phases of heating and cooling. The first part is the control at the heating side and involves the table-supported PID controller used in the region where the temperature is increasing or fixed. In this method, the experiments were fulfilled for a specified input voltage between 0-5V by an increment of 0.25V and the results were obtained in Figure 4. The temperature rates corresponding to the input control voltages and the approximate steady state temperatures were tabulated and recorded to be used in the control operations. The intermediate values are defined by interpolation via control software. The PID controller used in the table based method is used for fine tuning. As seen from the graph, the increase in temperature is smaller after the first bending. In fact, the temperature rise after bending should be zero. However, PWM chops AC signals with the amplitude of 220V up into discrete portions and switches between 0V and 220V according to these portions to adjust the nominal voltage, i.e. the average voltage. In other words, although the input voltage is lower or off, the dry resistance continues to consume its full capacity for a while and to raise the temperature. Therefore, we use the PID controller for fine-tuning.

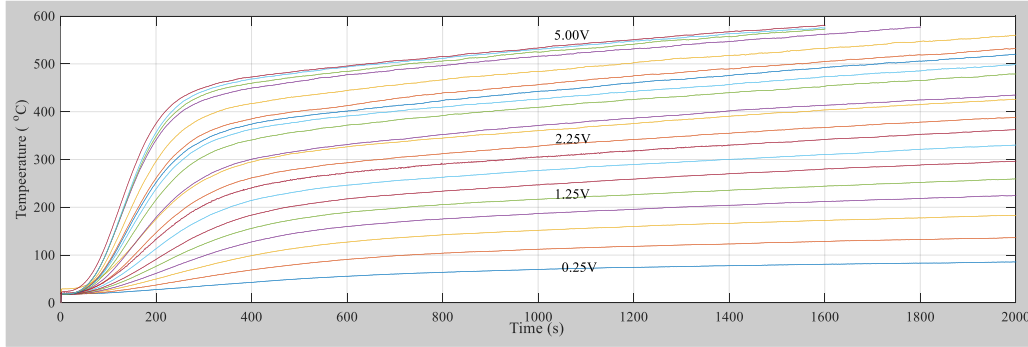


Figure 4. The temperature responses for some specified input voltages

At the second stage, the temperature control involves the shifting from higher temperature to lower one. In this case, the control action used is only PID. However, when switching between these transitions and the natural cooling speed is insufficient, the on-off controlled air fan is activated according to the sign of error. The third stage involves the control phase where the cooling with liquid nitrogen is performed. As soon as the air fan is insufficient to decrease the temperature, the liquid nitrogen is activated in cooling. This stage was accomplished by adjusting the amount of liquid nitrogen via the solenoid valve which received the control signals from Arduino through the motor driver.

The run time on this valve is proportion to the temperature error. So, P controller is used to keep the temperature at the desired one within acceptable limits. If the error is outside these limits, the valve is fully open or completely closed. As a result, during all process, the table supported PID, PID, P and on-off control types were acted as hybrid manner. The basic PID formula is performed for this feedback thermal system as follows.

$$u(t) = K_p e(t) + K_i \int e(t) dt + K_d \frac{de(t)}{dt} \tag{2}$$

Here, $u(t)$ is the control input applied on the power regulator or solenoid valve and $e(t) = T_{\text{Reference}} - T_{\text{Measured}}$ represents the temperature error. K_p , K_i and K_d are proportional, integral and derivative coefficients of PID respectively.

3. Experimental Results

In this study, temperature control experiments addressed for three different situations in order to test the performance of the system. These situations were selected in accordance with the requirements of a tension-compression testing used to determine the stresses that a material is exposed under different temperature conditions. The user-defined temperature profiles for the feedback thermal system were tracked by a program written in MATLAB on a computer with AMD A8-3550mx APU and 8GB RAM. In these experiments, the PID coefficients are defined by trial and error because this thermal system does not provide a marginally stable response to evaluate these coefficients by any method like Nichols-Ziegler.

In the first experiment, the heating process was only considered. Two step inputs with the temperatures of +350 °C and +250 °C were chosen as the reference inputs. The temperature behavior changed according to different PID coefficients shown in Figure 5. In this experiment conducted, the table-supported PID control was activated since the input temperatures were fixed. It can be seen that the best results are acquired by PID coefficients of $K_p = 130$, $K_i = 0.04$ ve $K_d = 30$.

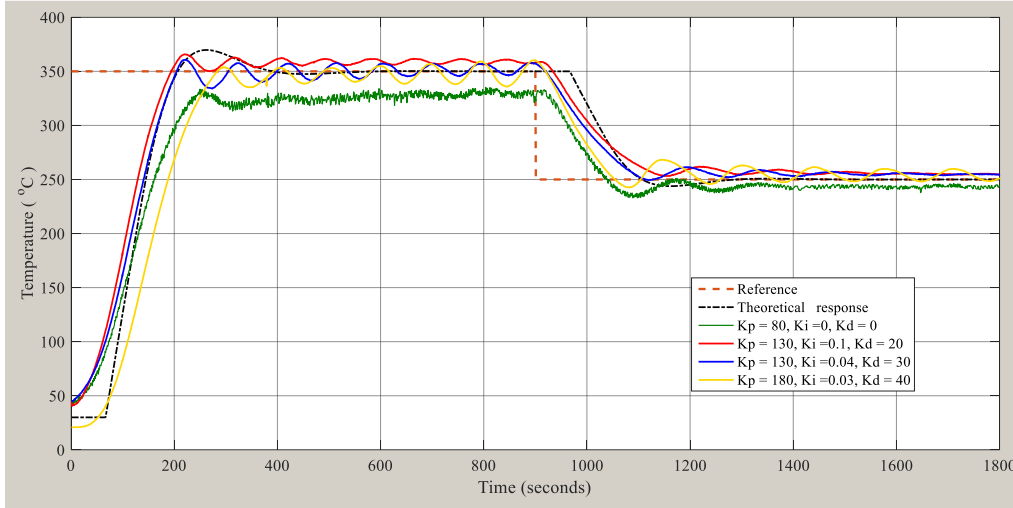


Figure 5. Time responses to the two level step inputs

In another heating experiment, a two-stage ramp input was applied to the system. Here, the temperature was increased up to +400 °C in the first 500s and changing the slop immediately dropped from 400 °C to 250 °C in next 400s. In fact, this experiment was conducted for a process of following a reference. Here, the best follow-up response was obtained for $K_p = 144$, $K_i = 0.7$ and $K_d = 110$. As can be seen in Figure 6, the integral action plays a very important role to compensate the errors. The proportional control action alone is not sufficient to reach the desired top temperature value. The cooling process in the second region was carried out by the fan-free natural cooling. As can be seen from both graphs, there was a larger time delay due to the nature of thermal systems compared to reference input.

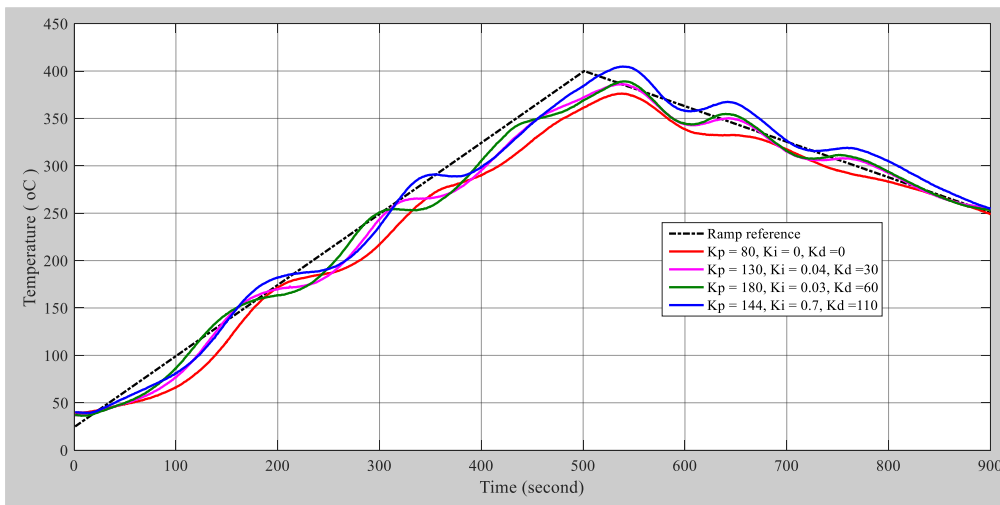


Figure 6. Time responses to the two ramp inputs with different slops

The second type of experimental study was on the cooling of the insulated chamber at room temperature with liquid nitrogen. A user defined reference temperature profile consisting of ramp and step inputs was monitored by opening and closing the solenoid valve by the P controller. The results are shown in Figure 7. Here, the blue curve was obtained by P control together with an on-off controlled fan whereas the green one was resulted in different conditions which were the nitrogenous pressure 0.5 bars and without air fun assisted.

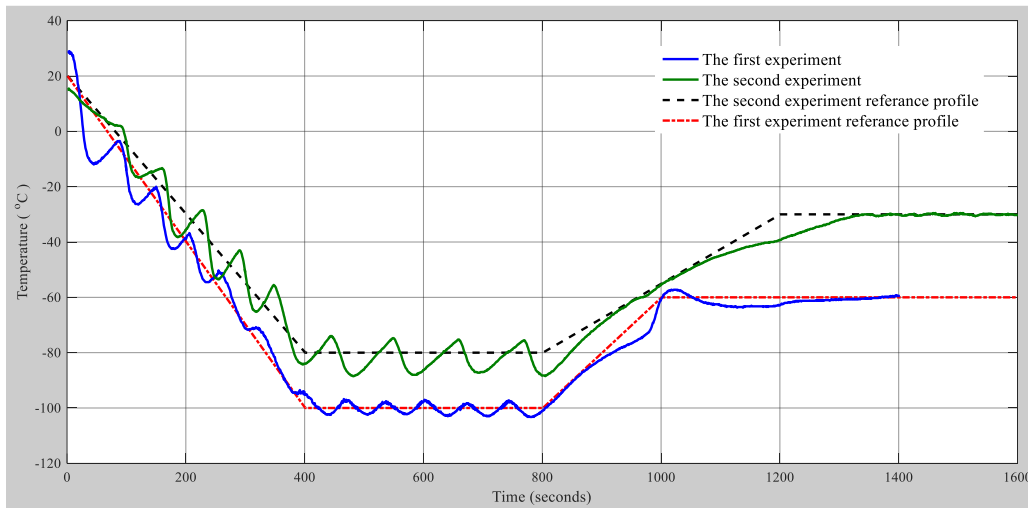


Figure 7. Cooling process for different temperature profiles

Finally, a combination of heating and cooling processes was given in the same cycle seen in Figure 8. This operation, in fact, meets the need of a tensile testing device for full temperature cycle. This experiment was conducted with the constant PID coefficients taken from the previous tests. In this figure, the fluctuations in heating stemmed from the disturbing noise on the thermocouple.

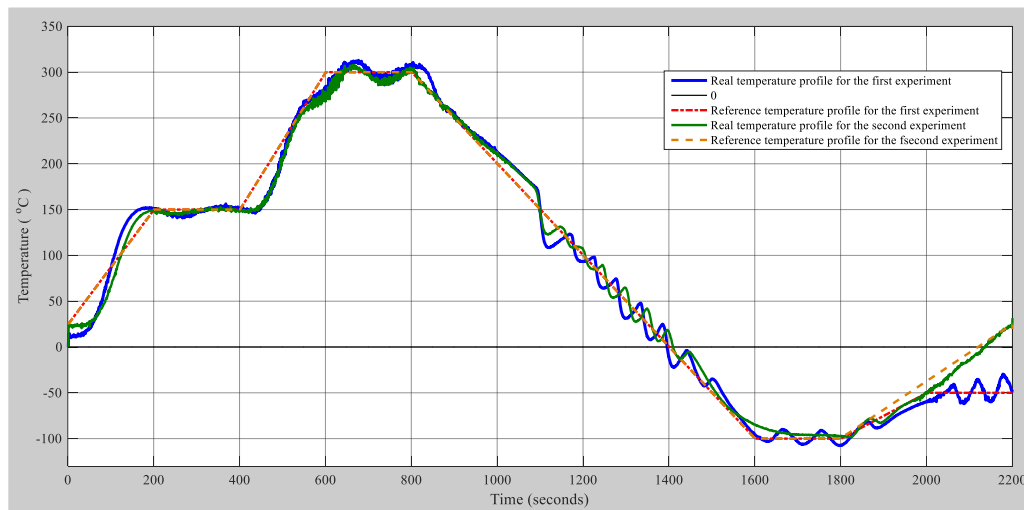


Figure 8. Combined process with temperature control

4. Discussion and Conclusion

The determination of the properties of materials in wide range of temperatures is of great importance. The main objective of this study was to design a temperature controlled thermal system with heating and cooling processes used in a tension-compression testing machine. For the cost-effectiveness, compared to other control systems, this experimental setup is relatively inexpensive, easily available and easily programmable in any environment. Especially, the microcontroller of Arduino accomplished the measurement, receiving and transmitting of the related data. The user defined program written in MATLAB has allowed the materials to be tested in different temperature profiles which are a combination of inputs like steps, ramps etc. Considering the results obtained, it is thought that such a system can be preferred in many work areas, especially in cryogenic process.

With this thermal system presented in this paper, the temperature can raise up to + 500 °C and reduce to -120°C. All user defined temperature profiles were also able to be tracked with this feedback system. As seen from the outcomes, the errors compared to the reference inputs are small and acceptable for a tension-compression testing machine. During the experiments, some deviations were observed due to the disturbances and capability of the devices. The insulated metal box can act as a disturbance since

it accumulates heat energy and it is trying to increase the temperature in heating or to decrease in cooling even when it is passive. Besides, a solenoid valve was used in the setup. Instead, if a servo valve was used, which provides a flow of nitrogen proportional to the error, more accurate results could be obtained in cooling process. However, the cost of such a valve is quite higher.

The study presented in this paper has provided the following contributions.

- The control system is a relatively simple and inexpensive compared to an equivalent controller such as PLC.
- Considering the manufacturing cost, this thermal system has high performance and can be easily controlled.
- The system operates with very small and reasonable temperature errors with regard to the application field.

In future studies on this subject, instead of PID controller, more modern controllers such as sliding mode controller, fuzzy-logic controller can be used for more accurate results.

Acknowledgment

This paper is originated from the master thesis with the name of "Temperature Control of a System with Small Volume in Heating and Cooling Process" prepared by Sulaiman Abdullah Mohammed at Van Yuzuncu Yil University, Institute of Natural and Applied Sciences, Van/Turkey. The study was supported Van Yuzuncu Yil University, BAP, project number: 2015-FBE-YL305 as well as TÜBİTAK, project number: 215M808.

References

- [1] Turunen T. 2006. Electrical Floor Heating Systems in China Shenyang Jianzhu. University Tampere Polytechnic, Bachelor's Thesis, 44s, China.
- [2] Wu D.W., Wang R. 2006. Combined Cooling Heating and Power: A Review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 32 (5-6): 459-495.
- [3] Agrawal P.C. 1989. A Review of Passive Systems for Natural Heating and Cooling of Buildings. *Solar & Wind Technology*, 6 (5): 557-567.
- [4] Haye E. 2013. Industrial Solutions for Inductive Heating of Steels. Uleå University of Technology Department of Engineering Sciences and Mathematics, 114s, Master Thesis. Sweden.
- [5] Ryckaert V.G., Claes J.E., Van Impe J.F. 1999. Model-Based Temperature Control in Ovens. *Journal of Food Engineering*, 39 (1): 47-58.
- [6] Srisertpol J., Supot P. 2010. Model Reference Adaptive Temperature Control of The Electromagnetic Oven Process in Manufacturing Process. *Proceedings of the 9th WSEAS International Conference on Signal Processing, Robotics and Automation*. World Scientific and Engineering Academy and Society (WSEAS). pp: 57-61.
- [7] Dhananchezian M., Pradeep K. 2010. Experimental Investigation of Cryogenic Cooling by Liquid Nitrogen in the Orthogonal Machining of Aluminum 6061-T6 Alloy. *International Journal of Machining and Machinability of Materials*, 7(3-4): 274-285.
- [8] Lizon J. 2010. Liquid Nitrogen Pre-cooling of Large Infrared Instrument at ESO, SPIE Astronomical Telescopes and Instrumentation, International Society for Optics and Photonics, 77393F-77393F.
- [9] Schoeman R. 2012. Design and Development of an Automated Temperature Controller for Curing Ovens, Vaal University of Technology, Electronic Engineering. Master Thesis, Vanderbijlpark, 102s, South Africa.
- [10] Appelblad A. 2014. Development of a Temperature Controlled Cell for Surface Enhanced Raman Spectroscopy for in Situ Detection of Gases. Umeå University Department of Physics, Master Thesis, 53s, Sweden.
- [11] Lute P., Dolf V. 1995. Optimal Indoor Temperature Control Using a Predictor. *IEEE Control Systems*, 15 (4): 4-10.
- [12] Jiang W., Xuchu J. 2012. Design of an Intelligent Temperature Control System Based on the Fuzzy Self-tuning PID. *International Symposium on Safety Science and Engineering in China, (ISSSE)*, 43: 307-311.

- [13] Ding S., Wenhui Li. 2013. Temperature Monitoring System Based on PLC. *International Journal Electrical Engineering and Computer Science*, 11 (12): 7251-7258.
- [14] Bolat E. 2007. Real Time Temperature Control of Oven Using Matlab-SIMULINK. *Proceedings of the 11th WSEAS International Conference on Systems, Agios Nikolaos, Crete Island, Greece*, pp: 424-429.
- [15] Krishnamurthi K., Thapa S., Kothari L., Prakash A. 2015. Arduino Based Weather Monitoring System. *International Journal of Engineering Research and General Science*, 3(2): 452-458.
- [16] Ayuba Y. 2016. Temperature Control and Data Acquisition Method for Factory Using LabVIEW. *International Journal of Computer Engineering & Technology (IJCET)*, 7 (2): 1-14.
- [17] Zareh S., Kambiz O. 2009. The Design of PID Controller for a Thermal System with Large TimeDelay. *International Journal of Mechanical, Aerospace, Industrial, Mechatronic and Manufacturing Engineering*, 3 (8): 1023-1027.

Araştırma Makalesi / Research Article

Multi-Source Energy Harvesting Architecture With A Common Control Circuit

Rıdvan UMAZ*

*Bitlis Eren University, Electrical-Electronics Engineering, Bitlis
(ORCID: 0000-0003-3733-2327)*

Abstract

Multiple source energy harvesting architecture with a common control circuit is presented in this paper. As multiple energy sources, thermoelectric generator (TEG), microbial fuel cell (MFC) and solar cell (PV) are deployed. With the proposed architecture, all sources allow to provide supply voltage to the load and self-starting i.e., no need of external power sources is achieved. Results are carried out in a 0.13 μ m CMOS process and show the effectiveness of the proposed architecture over the conventional converter circuits. The output is regulated to 1.58V.

Keywords: Power converter, Energy harvesting, Energy combining, TEG, MFC, Solar cell, wireless sensor networks.

Bir Ortak Kontrol Devresi ile Çok Kaynaklı Enerji Hasadı Tasarımı

Öz

Bu makalede ortak bir kontrol devresi ile çok kaynaklı enerji hasadı mimarisi sunulmaktadır. Çoklu enerji kaynağı olarak termoelektrik jeneratörü (TEG), mikrobiyal yakıt hücresi (MFC) ve güneş hücresi (PV) kullanılmıştır. Önerilen sistem ile tüm enerji kaynaklarının yüke voltaj sağlanması amaçlanmıştır. Sistemin başka bir güç kaynağına ihtiyaç duyulmaksızın kendi gücünü sağlanması gerçekleştirilmiştir. Bir 0.13 μ m CMOS teknolojisi kullanarak sonuçlar elde edilmiştir. Sonuçlar önerilen sistemin geleneksel güç devrelerinden daha etkili olduğunu gösterir. Çıkış voltajı 1.58V olarak ayarlanmıştır.

Anahtar kelimeler: Güç dönüştürücü, enerji hasadı, enerjinin toplanması, yenilenebilir enerji kaynakları, kablosuz sensör ağları.

1. Introduction

Energy harvesting for autonomous systems has been enormously becoming a realistic approach to power up a wide set of applications such as portable electronic devices and wireless sensor networks (WSN) through their surrounding environment. Extracting energy from surrounding environment can be sunlight or artificial indoor light defined as solar cell energy, thermal gradient defined as thermoelectric generators (TEGs), electrochemical defined as microbial fuel cells (MFCs), and others which are not focused on this paper.

Energy harvesting from a single energy source may be neither sufficient to power up a specific load (i.e., specifically heavy loads e.g., hydrophone which are required more energy than generated energy by energy sources.) nor even to lead to the perpetual lifetime of the load. Multi-source energy harvesting system combining can be considered to increase both overall input power and the energetic reliability and functionality of the system [1-8].

*Sorumlu yazar: rumaz@beu.edu.tr

Geliş Tarihi: 13.03.2019, Kabul Tarihi: 23.07.2019

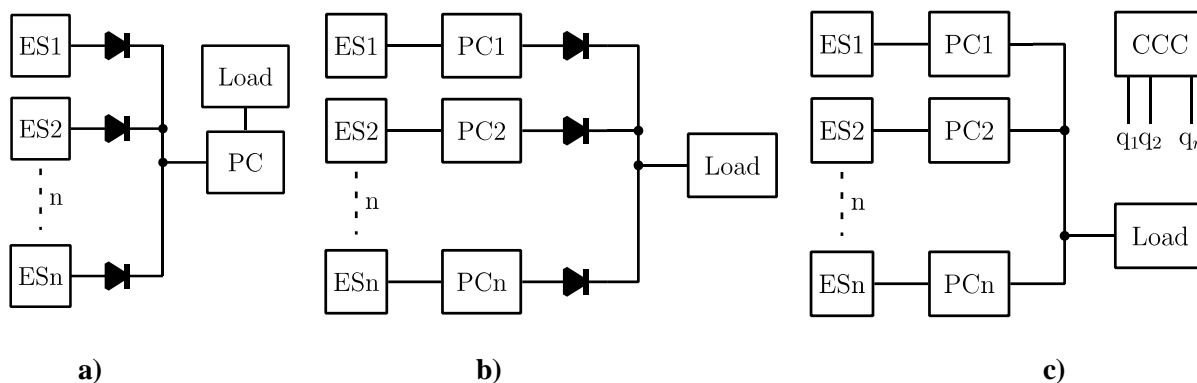


Figure 1. (a) A block diagram of an input based power-ORing connected to a common node through diodes. (b) A block diagram of an output based power-ORing. (c) Proposed multiple energy sources combiner.

Previous approaches for multiple energy sources have been discussed throughout literature. Works in [1,6,7] aimed to achieve energy combining for multiple energy sources by simply merging the outputs of multiple energy sources to a common node directly or through a switch, so called input based power-ORing, as shown in Figure 1(a). This common node provides energy supply to a power converter (PC) to up convert the output voltage at the required level by the load. Simply combining the outputs of multiple energy sources to directly a common node can cause degradation at the overall efficiencies. This is mainly due to the fact that the overall efficiency is constrained by the highest generated voltage, but the lower generated voltages are not utilized at their best efficiencies i.e. excluded the lower generated voltage contributions. However, combining for multiple energy sources to a common node through a switch (e.g., a diode) requires a high start-up voltage (e.g., greater than voltage of 1V.) due to voltage drop over diode. Providing the minimum required start-up voltage by each energy source may not achieve since each energy source generates low voltages at their outputs (e.g., TEGs, typically generated voltage less than 100mV).

Another approach for combining multiple energy sources is to connect them through their power converters (PCs) [6], so-called output based power-ORing, as shown in Figure 1(b). This approach achieves the best performance over input based power-ORings i.e., eliminates voltage drop over diodes at the outputs of energy sources and includes all energy sources to contribute powering the load. Although this work effectively operates for some low voltage energy sources (e.g. solar cells and MFCs), it is not well-dedicated design for ultra-low voltage energy sources. In other words, generated voltage at the output of the source is less than threshold voltage of deployed CMOS technology in the design (e.g., for TEGs, typically less than 100mV). Thus, the power converter cannot start operating and the energy source contribution on the load is excluded.

However, there is a need for a more convenient energy harvesting architecture for multiple energy sources combiner. In this paper, some key challenges over conventional designs should be achieved: 1) whole system should be self-start up without depending any pre-charge or battery voltage, especially start-up issue for ultra-low voltage generated energy source such as thermoelectric generators (TEGs); 2) a wide input voltage range operation should be allowed for multiple energy sources; 3) switching frequency of each converter associated with energy sources should be synchronized for remarkable maximum energy extraction point; finally, energy harvesting from each individual sources should be concurrently proceeded.

A multiple energy sources energy harvesting architecture with a common control circuit is presented in this paper. The overall design of the proposed circuit is shown in Figure 1(c). At the top level, the circuit consists of power converters for each energy source and a common control circuit (CCC), which generates signals for switching power converters.

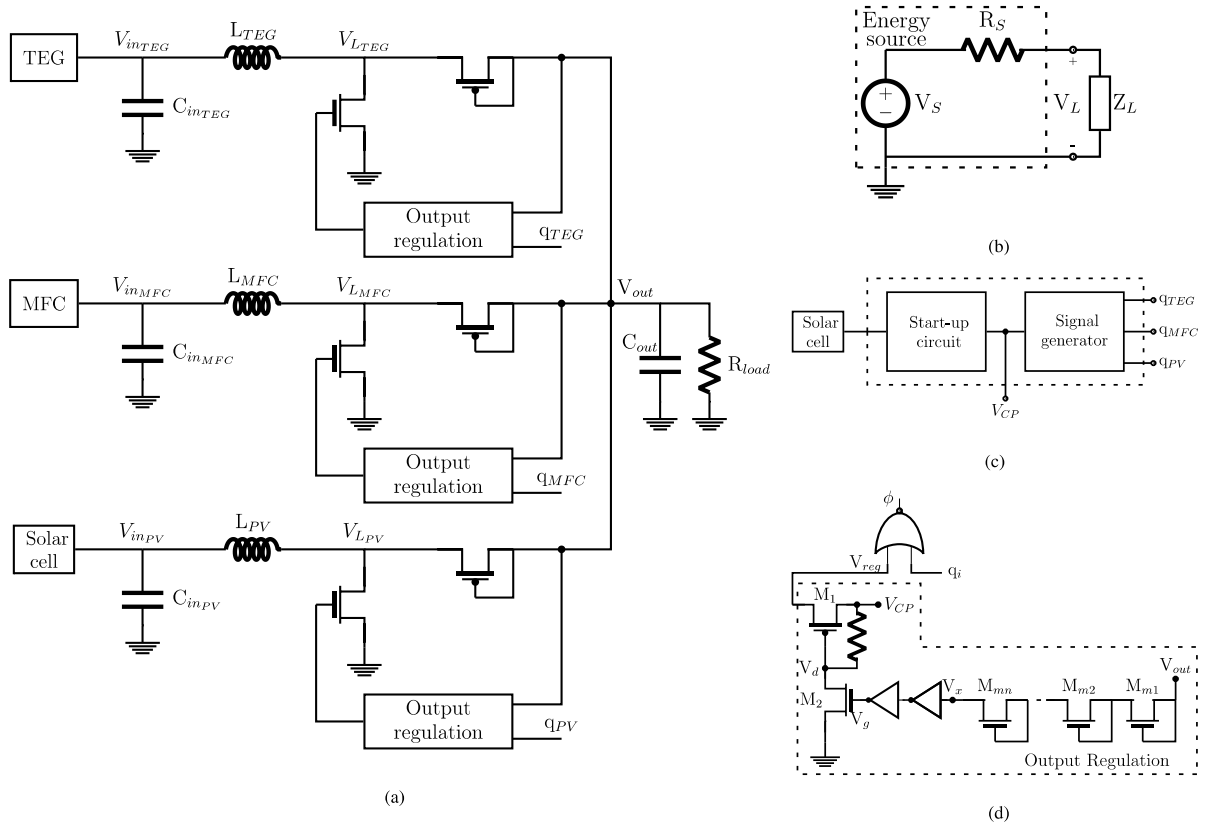


Figure 2. (a) Proposed multi-source energy harvesting architecture, (b) Thevenin equivalent circuit for solar cell and electrical equivalent circuit model for TEGs and MFCs, (c) Block diagram of the start-up and signal generator which is referred to common control circuit (CCC), (d) Output regulation circuit.

2. The Proposed Multi-Source Energy Harvesting Architecture

The proposed architecture of the multi-source energy harvesting is shown in Figure 2(a). Each energy source is connected to the load through their power converters, which are based on switching inductor converter. While inputs of the proposed architecture are varied due to deployed different kind of energy sources (i.e., Solar cell, TEG and MFC), their outputs are merged to the same point to feed the heavy loads, which require more energy than single energy source generated.

Although our proposed architecture for multiple energy sources is structured as the output based power-ORing (see Figure 1(b)), each converter switching frequency generates from the common control circuit (q_i) i.e. have a common control signal generator. Basically, switching frequency of each converter is independent from each energy source voltage at their outputs V_{in_i} due to obtaining them from common control circuit (CCC). One energy source whose voltage at its output is higher than others are used as power supply for start-up circuit to kick-start all system and assist signal generator generate control signal for each converter. Note that selection of energy source for supplying start-up circuit can be any source whose generated voltage at their outputs are higher than the threshold voltage of CMOS transistor are used in the design.

Each converter has its own output regulation circuit which is locked roughly the output voltage level of 1.58V. In what follows, the detailed design of the proposed architecture of the multi-source energy harvesting and maximum power extraction from each source will be described.

2.1. Maximum Power Extraction

The thevenin equivalent circuit for any energy harvesting source can be modeled as a voltage source V_S in series with a resistor R_S , as shown in Figure 2(b). Generally, some energy sources (e.g. TEGs and MFCs) electrical equivalent circuits are modeled as seen in Figure 2(b). Maximum power extraction is

obtained once the resistance of R_S is equal to the resistance of connected gadget (e.g. converters, loads, charge pumps) Z_L , this is referred to impedance matching theory. The maximum power can be obtained from any energy source through thevenin circuit shown in Figure 2(b) can be given by

$$P_{max} = \frac{V_S^2}{4R_S} = \frac{V_S^2}{4Z_L} \quad (1)$$

Once the switching frequency for the converter is designed to be two times of q_i to accomplish the maximum power, the converter input impedance can be given by

$$Z_L = 8Lf, \quad (2)$$

The input power of the converter from the output of the energy source can be given by

$$P_C = \left(\frac{V_S}{R_S + Z_L} \right)^2 \times Z_L = \left(\frac{V_S}{R_S + 8Lf} \right)^2 \times 8Lf, \quad (3)$$

Matching efficiency η_M can be viewed as the ratio of P_C to P_{max} is given by

$$\eta_M = \frac{P_C}{P_{max}} = \frac{4}{\frac{8Lf}{R_S} + \frac{R_S}{8Lf} + 2}, \quad (4)$$

More than 90% matching efficiency (6) i.e. maximum extracted power from energy source can be available once ratio of Lf/R_S is kept in the condition presented in (5). In the design, the internal impedance of energy source R_S and inductor of the converter L are generally constant, but optimal frequency can be tuned up/down for maximum power extraction from energy sources.

$$0.065 \leq \frac{Lf}{R_S} \leq 0.2375, \quad (5)$$

$$90\% \leq \eta_M \leq 100\%, \quad (6)$$

2.2. Common Control Circuit (CCC)

Generated low voltage at the output of the energy source definitely affects either the overall efficiency or the proper functionality of the power converter due to the generated voltage very close to the threshold voltage of CMOS transistor. Therefore, it is an essential need for design a start-up circuit to step up the low output voltage from the source to a value higher than the threshold voltage of the CMOS transistors (e.g. 130nm feature size in this paper). A two stages charge pump is employed as a start-up circuit in this paper.

Even though some energy harvesting systems can have their own start-up circuits, ultra-low energy source (e.g. TEGs) whose voltage at the output is much lower than the threshold voltage of the CMOS transistor cannot have its one. Some start-up mechanisms for individual implemented TEGs have been discussed [10, 11]. However, these start-up concepts are not an efficient way to apply to multi-source energy harvesting systems because of either not self-starting or difficulty in implementation.

It is not necessary for each source to have their special start-up circuits in the multi-source energy harvesting architecture. One common start-up circuit can cater for a variety of different energy sources. Thus, we have one common start-up circuit whose operations start from the output of selected energy source V_{in} to boosts its output to V_{CP} , as shown in Figure 2(c). Energy source as a supply voltage for start-up circuit is determined by which one of the generated voltages at the outputs of the sources is much far away from the threshold voltage of the CMOS transistors. This process can be formulated as

$$V_{in} = MAX[V_{in_{TEG}}, V_{in_{MFC}}, V_{in_{PV}}], \quad (7)$$

Note that solar cell in this paper is selected energy source for start-up circuit. After energy supply issue for control circuit in multi-source energy harvesting system are solved, the control circuit generates switching cycle to control on/off status power MOSFETs in the converter i.e. 50% duty cycle square-wave are formed to allow inductor L to charge from the input of the converter and discharge to the output of the converter.

In this paper, one common control circuit is used with synchronized signal generation for each other in terms of maximum power extraction mentioned in Sec. 2.1. The signal generations for TEG, MFC and solar cell to switch inductor frequency for each energy source are 8X, X and 2X, respectively. Over 90% matching efficiencies are fulfilled for multi- source energy harvesting in this paper by keeping switching frequencies in these ratios (see eq. (5)).

2.2. Output Regulation

The output voltage regulation circuit is shown in Figure 2(d) including the gate-drain connected transistors and a NOR gate. To keep the output voltage at the desired level, the gate-drain connected transistor schemes is utilized as dropping voltage across the transistors. The voltage at the source of the M_{mn} transistor, V_x , is given by

$$V_x = V_{out} - n \times V_{gs}, \quad (8)$$

When V_x exceeds the inverter pull down transistor threshold voltage V_{thn} (i.e. $V_{g1} \geq V_{thn}$), the voltage at V_g goes high to facilitate M2 conducting. The gate voltage V_d of the PMOS transistor M1 drops to zero, since the drain of M2 is connected to ground. The resistor acts as a linear element to supply current to the gate of the M1 transistor. The M1 transistor conducts and sends the signal to the input of the NOR gate.

Substituting $V_x = V_{thn}$ into (8), the output voltage at the boost converter is given by

$$V_{out} = n \times V_{gs} + V_{thn}, \quad (9)$$

Note that inverters are used to enable switching quickly, not causing delay or inappropriate transitions at V_g .

3. Results

The proposed multi-source energy harvesting architecture was evaluated in HSPICE using a 0.13 μ m CMOS process. The architecture has been tested with three energy sources; TEG, MFC and solar cell. A 40mV, 400mV and 500mV input voltage source was used to emulate TEG, MFC and solar cell, respectively. The power converter (i.e., PCi) uses a 20 μ H inductor (i.e., $L_{TEG}=L_{MFC}=L_{PV}$) and a 14.7 μ F output capacitor C_{out} . As the load, a resistance of 1k Ω is utilized for demonstration purposes.

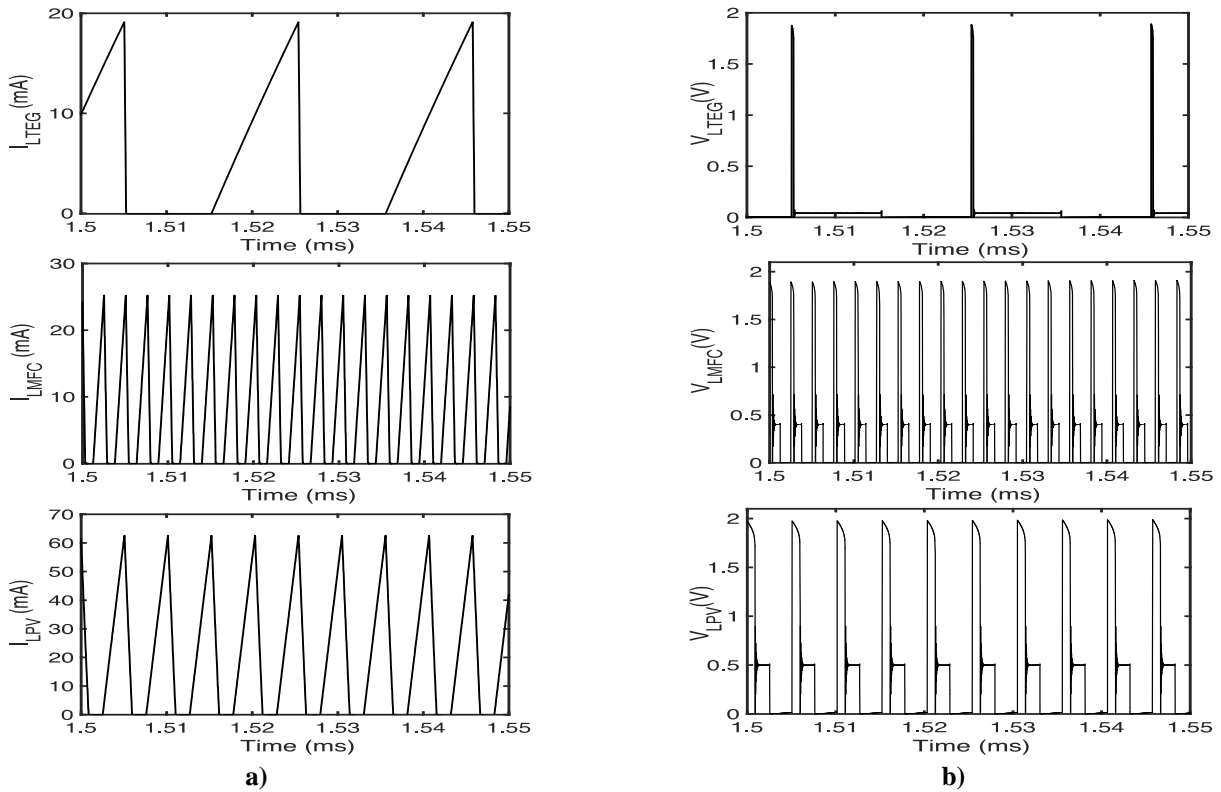


Figure 3. (a) Currents at inductors L_{TEG}, L_{MFC} and L_{VP}, (b) Voltage waveforms at V_{LTEG}, V_{LMFC} and V_{LVP}.

Figure 3 shows currents through inductors (i.e., L_{TEG}, L_{MFC} and L_{VP} and voltages at V_{LTEG}, V_{LMFC} and V_{LVP} at a specific time interval. It can be seen that each energy source has different switching times. This is mainly due to the fact that the common control circuit generates different switching frequencies for each source. It can be seen that the power converter designed for MFC has more switching cycles than others since the converter has the lowest switching frequency. The maximum currents for TEG, MFC and solar cell (PV) are roughly 19mA, 24mA and 61 mA, respectively. It can be seen from Figure 3(a) currents are not allowed to flow negatively due to the implementation of the discontinuous conduction mode converter in the proposed architecture. Voltages at inductors V_{LTEG}, V_{LMFC} and V_{LVP} are nearly 1.85V, 1.9V and 2V.

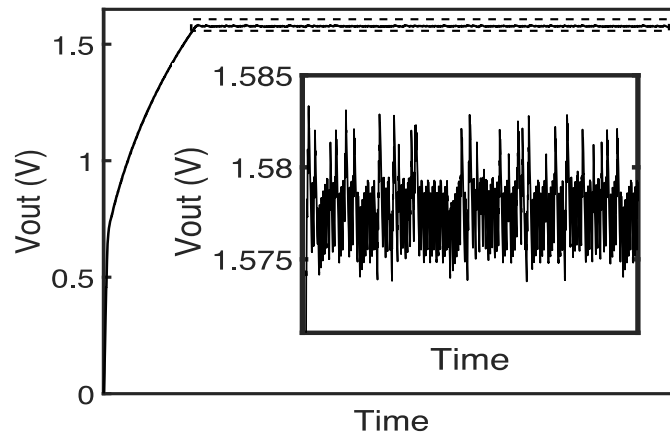


Figure 4. The output voltage of the proposed architecture. Inset zooms in area shown at the dashed rectangular.

Figure 4 shows the output voltage of the proposed architecture. Three energy sources provide supply power to the load. Initially, the output of the architecture V_{OUT} is low and not reached the steady state. The output capacitor C_{OUT} is charged by energy sources through power converters PC1-PC2. Once

the capacitor voltage reaches the steady state, the output voltage V_{out} is regulated to 1.58V by the output regulation circuit in Figure 2(d). The inset figure zooms in the dashed rectangular of Figure 4 in order to show that the output regulation circuit works properly.

In order to indicate the contribution of all sources (e.g., TEG, MFC and PV) to the load, the current at the output capacitor C_{out} is monitored, as shown in Figure 5. Once the inductor L_j starts discharging to C_{out} through PMOS transistor, C_{out} starts to charge i.e., the current flowing into the output capacitor. Then the load starts flowing out the current from the output capacitor i.e., the capacitor starts discharging. It can be seen from Figure 5 that all inductors start discharging to the load since switching frequencies for all inductors are overlapped (see Figure 3(a)). The maximum current at C_{out} is the sum of maximum currents at I_{TEG-PV} and is given by

$$I_{cout_{max}} = I_{L_{TEG_{max}}} + I_{L_{MFC_{max}}} + I_{L_{PV_{max}}} \quad (10)$$

Once all energy sources contribute to the load (see in Figure 5 with a red color, TEG+MFC+PV), the current at C_{out} is at 104mA, which is expected value from eq. 10 (see in Figure 3(a) $I_{L_{TEG_{max}}}=19mA, I_{L_{MFC_{max}}}=24mA, I_{L_{PV_{max}}}=61mA$). Once two energy sources (e.g., MFC and PV) provide supply power to the load i.e., their switching frequencies are overlapped; the current at C_{out} is at 85mA (see in Figure 5 with a blue color, MFC+PV). Only one energy source (e.g., MFC) powers up the load through its power converter, the inductor current at L_{MFC} is transferred to C_{out} which is at nearly 24mA (see in Figure 5 with a green color, MFC). This result points out that the proposed architecture includes all energy sources contributions to the load with a common control circuit and works properly.

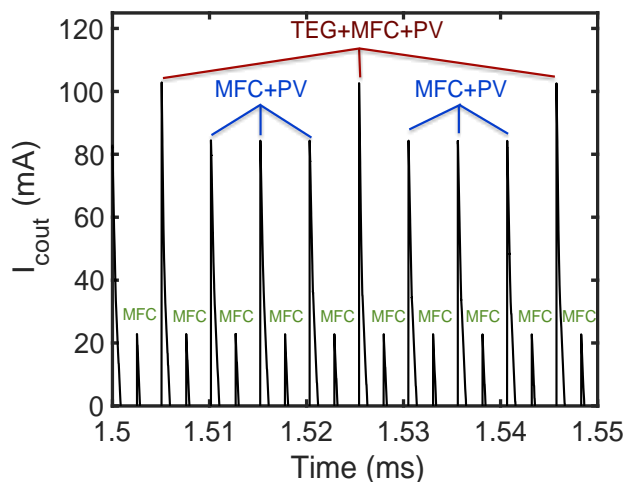


Figure 5. Current at the output capacitor C_{out} . Red color shows all sources contributions TEG+MFC+PV. Blue color two sources MFC+PV contributions. Green color one source MFC contribution.

4. Conclusion

This paper presents a multi-source energy harvesting architecture with a common control circuit. Multiple energy sources are used to power up the load. The maximum power extraction from energy sources is achieved. The start-up issue for ultra-low voltage energy source (e.g., TEGs) is solved doing by employing a common control circuit to generate signals for power MOSFETs. The output of the architecture is regulated to 1.58V by output regulation circuits. Results indicate the effectiveness of the proposed architecture over the existing works; allowing all energy sources to contribute to the load and self-start up.

References

- [1] Carli D., Brunelli D., Benini L., Ruggeri M. 2011. An effective multisource energy harvester for low power applications, Proc. Design, Automation & Test in Europe (DATE), pp. 1-6.
- [2] Qian F., Umaz R., Gong Y., Li B., Wang L. 2016. Design of a shared-stage charge pump circuit for multi-anode microbial fuel cells, IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS), pp. 213-216.
- [3] Shi C., Miller B., Mayaram K., Fiez T. 2011. A multiple-input boost converter for low-power energy harvesting, IEEE Trans. Circuits Syst. II Exp. Briefs, 58 (12): 827-831.
- [4] Umaz R., Garrett C., Qian F., Li B., Wang L. 2017. A power management system for multi-anode benthic microbial fuel cells, IEEE Trans. on Power Electronics, 32 (5): 3562-3570.
- [5] Bandyopadhyay S., Chandrakasan A.P. 2012. Platform architecture for solar thermal and vibration energy combining with MPPT and single inductor, IEEE J. Solid-State Circuits, 47 (9): 2199-2215.
- [6] Colomer-Farrarons J., Miribal-Catala P. Siz-Vela A., Samitier J. 2011. A Multi harvested self-powered system in a low-voltage low-power technology, IEEE Trans. Ind. Electronics, 58 (9): 4250-4263.
- [7] Tan Y.K., Panda S.K. 2011. Energy harvesting from hybrid indoor ambient light and thermal energy sources for enhanced performance of wireless sensor nodes, IEEE Trans. Ind. Electronics, 58 (9): 4424-4435.
- [8] Umaz R., Wang L. 2017. An Energy Combiner Design for Multiple Microbial Energy Harvesting Sources, In Proceedings of the on Great Lakes Symposium on VLSI 2017 (GLSVLSI '17), pp. 443-446.
- [9] Lhermet H., Condemine C., Plissonier M., Salot R., Audebert P., Rosset M. 2008. Efficient power management circuit: From thermal energy harvesting to above-IC micro battery energy storage, IEEE J. Solid State Circuits, 43 (1): 246-255.
- [10] Ramadass Y.K., Chandrakasan A.P. 2011. A battery-less thermoelectric energy harvesting interface circuit with 35 mV startup voltage, IEEE J. Solid State Circuits, 46 (1): 333-341.
- [11] Carlson E., Strunz K., Otis B. P. 2010. A 20 mV input boost converter with efficient digital control for thermoelectric energy harvesting, IEEE J. Solid State Circuits, 45 (4): 741-750.

Araştırma Makalesi / Research Article

LSTM tabanlı Derin Sinir Ağı ile Ayak Taban Basınç Verilerinden VKİ Durumlarının Sınıflandırılması

Ahmet Ali SÜZEN^{*1}, Ziya YILDIZ², Tuğrul YILMAZ³

¹*Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Bilgisayar Teknolojileri Bölümü, Isparta*

²*Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Terapi ve Rehabilitasyon Bölümü, Isparta*

³*Necmettin Erbakan Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Konya*

(ORCID: 0000-0002-5871-1652) (ORCID: 0000-0002-8631-9535) (ORCID: 0000-0001-5744-0902)

Öz

Obezite vücut yağ miktarının artması ile çeşitli sorunlara yol açan ve tedavi edilebilen bir hastalıktır. Artan vücut ağırlığı, kas iskelet sistemi üzerinde bozukluklara yol açabilmektedir. Ayak, vücut ağırlığının yere aktarılmasında görevli bir yapıdır. Obezitenin ayağın anatomik yapısını, taban temas yüzey alanını ve basınç değişimlerini etkilediği görülmüştür. Bu çalışmada Uzun Kısa-Vadeli Hafıza (LSTM) tabanlı derin sinir ağı (DSA) ile bireylerin ölçülen ayak tabanı basınç değerleri ile vücut kitle indeksi (VKİ) durumları sınıflandıran bir model geliştirilmiştir. Öncelikle bireyin ayak tabanı ait 12 farklı bölgeye ait basınç değerleri baropodometre ile ölçülmüştür. Ölçüm sonucunda sinir ağının veri kümesinde kullanılacak 13 farklı giriş parametresi elde edilmiştir. Bunun yanında her bireyin VKİ verisi hesaplanarak, bu verilere ait 4 gruptan birine yerleştirilmiştir. Böylelikle modelin öğrenmesi için gerekli veri kümesi oluşturulmuştur. Derin sinir ağında veri kümesi %80 eğitim %20 test olarak bölünmüştür. Ağı hiper parametrelerin belirlenmesinden sonra eğitim ve test işlemleri gerçekleştirilmiştir. Eğitilen modelin test sonucunda %93.2 doğruluk elde edilmiştir. Önerilen LSTM model, diğer sınıflandırma algoritmaları ile kıyaslanmıştır. Bunun sonucunda en yüksek performans elde etmiştir. Sonuç olarak önerilen sınıflandırma modeli ile bireyin VKİ'sine göre belirlenmiş obezite durumunu, ayak basınç verilerinin sınıflandırılması ile doğrulanmış olmaktadır. Ayrıca LSTM tabanlı derin sinir ağlarının, sınıflandırma işlemlerinde yüksek başarı performansı verdiği gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Derin Öğrenme, Uzun-Kısa Süreli Bellek, Sınıflandırma, Vücut Kitle İndeksi.

Classification of BMI States from Foot Base Pressure with LSTM-based Deep Neural Network

Abstract

Obesity is a disease that leads to various problems with the increase in the amount of fat in the body. Increased body weight can lead to disorders in the musculoskeletal system. The foot is a structure responsible for transferring body weight to the ground. Obesity has been shown to affect the anatomical structure of the foot, the floor contact surface area and pressure changes. In this study, Long Short-Term Memory (LSTM) based deep neural network (DNN) and individuals measured foot pressure values and body mass index (BMI) states were developed. First of all, the pressure values of the individual's foot base 12 different regions were measured by baropodometer. As a result of the measurement, 13 different input parameters were obtained to be used in the neural network data set. In addition, BMI data of each individual were calculated and placed in one of 4 groups of this data. Thus, the necessary data for the model to learn was created. In the deep neural network, data were divided into 80% of the training and 20% of the testing. After the determination of hyper-parameters of the network, training and testing procedures were performed. In the test result of the trained model was achieved 93.2% accuracy. As a result, the proposed classification model is verified by the classification of the foot pressure data according to the status of obesity determined by the individual's BMI. In addition, LSTM-based deep neural networks have been observed to provide high accuracy performance in classification operations.

Keywords: Body Mass Index, Classification, Deep Learning, Long Short-Term Memory.

*Sorumlu yazar: ahmetsuzen@isparta.edu.tr

Geliş Tarihi: 14.03.2019, Kabul Tarihi: 11.07.2019

1. Giriş

Fosil ayak izleri incelendiğinde dik yürüyen, iki ayaklı bir yaşayışa rastlanmıştır [1]. Ayak görevleri göz önüne alındığında destek yüzeyi oluşturmak, şokları absorbe etmek, harekete ve zemine uyum göstererek ve rijit bir kaldıraç görevi üstlenmektir. Ayaktaki anormal yapı ve mekaniklerindeki değişim bireyin yaralanma riskini arttırabilir [2,3]. Obezite adipoz doku birikimiyle vücut yağ kitlesinin, yağsız vücut kitlesine oranla artmasıyla oluşan karakterize kronik bir hastalıktır. Obezitenin sınıflandırmasında vücut kitle indeksi (VKİ) en çok kullanılan yöntemdir. VKİ, kilogram cinsinden vücut ağırlığının, metre cinsinden vücut uzunluğunun karesine oranlanması ile bulunur [4,5]. OECD ülkeleri arasında yapılan araştırmada obezite %22,3 oranla Türkiye’de 7. sırada yer almaktadır [6]. Obezite ile ayak taban basıncı ve yüzey alanında değişimlerin olduğu görülmüştür. Baropodometre cihazı ayak tabanından basıncı ve yüzey alanını ölçmektedir. Baropodometreler bir platform üzerine basınç ve alan sensörlerin yerleştirilmesi ile oluşturulur. Sensörden alınan veriler geliştirme kartlarında işlenerek basınçlar farklı renk ve tonlar ile görsel ortama aktarılır [7].

Obezite ile ayağın taban kısmında temas alanında ve basıncında pozitif korelasyon görülmüştür [8]. Çalışmalarda ayağın orta iç kısmı, başparmak altı ve topukta basıncı ve temas alanının istatistiki olarak anlamlı ilişki bildirilmiştir [9,10]. Obezite ile ayak anatomik yapısında bozukluklar meydana gelmektedir. Bu bozukluklar sonrası diğer eklemlerde de kronik problemlere yol açıldığı görülmüştür. Ayrıca obezitenin bağları fazla germesi sonucunda duyu kaybı olacağı ve statik duruşta artan bir bozulma olacağı düşünülmektedir [11,12].

Verinin oldukça fazla olduğu günümüzde, verilerden sonuçlar çıkarmak, sınıflandırmak veya gelecek ile ilgili tahminlerde bulunmak için derin öğrenme oldukça fazla kullanılmaktadır [13]. Özellikle çok fazla verinin olduğu problemlerin çözümünde kullanılan derin öğrenme algoritmalarının yüksek başarı performansı sağladığı görülmektedir [14,15]. Temel olarak derin öğrenme çoklu soyut yapısı ile çok katmanlı bir yapay sinir ağı modelidir [16]. Derin öğrenme; konvolüsyonel sinir ağı (Convolution Neural Network-CNN), Tekrarlayan Sinir Ağı (Recurrent Neural Network-RNN), Uzun Kısa Süreli Bellek Ağları (Long Short Term Memory - LSTM), Sınırlı Boltzmann makineleri (Restricted Boltzmann Machines-RBM), Oto-kodlayıcılar (Autoencoders-AE) ve Derin veya yığılı oto-kodlayıcılar (Deep/Stacked Autoencoder-DAE) mimarilerinden oluşmaktadır [17].

Derin öğrenme algoritmalarından birisi olan LSTM, ilk olarak RNN olarak tanıtılan ve daha sonra araştırmacılar tarafından RNN’in eksikliklerine göre değiştirilen bir DSA mimarisidir [17]. LSTM ağların özellikle çok değişkenli sınıflandırma ve tahmin problemleri üzerinde başarılı sonuçlar verdiği görülmektedir [18-20]. Önerilen model için 13 farklı parametre bulunduğu ve bireyin belirli bir zaman serisinde VKİ durumlarının sınıflandırılabilceği nedeni ile LSTM ağı seçilmiştir. Bu çalışmada bireylerin ayak basınç değerlerinin ölçülmesinden oluşan veri kümesi ile VKİ durumlarının sınıflandırılmasını sağlayan bir sinir ağı modellenmiştir. Modelin geçerliliği için farklı sınıflandırma algoritmaları ile kıyaslama yapılmış ve önerilen modelin en yüksek doğruluğa sahip olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın bu bölümünden sonra öncelikle uzun-kısa süreli bellek derin öğrenme modeli anlatılmıştır. Uzun kısa vadeli bellek modelinden sonra ilk olarak önerilen sınıflandırma modelinin veri kümesinde kullanılan verilerin hazırlanması, eğitim ve test için bölünmesi anlatılmaktadır. Önerilen model bölümünde sınıflandırma işlemi için geliştirilen modelin katmanları ve hiper-parametreler belirlenmiştir. Çalışmanın son kısmında LSTM sinir ağının eğitilmesi ve test süreçleri gösterilmiştir. Buna bağlı olarak elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

2. Uzun Kısa Vadeli Bellek (LSTM)

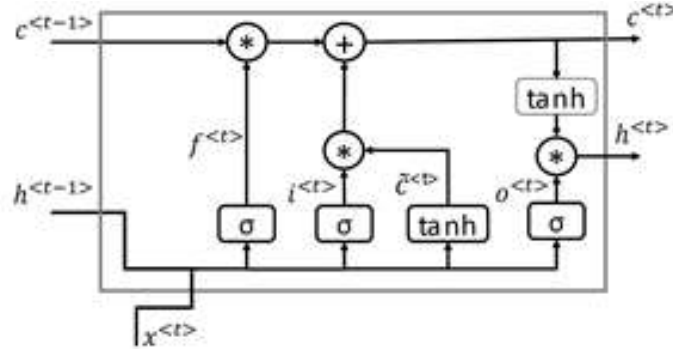
Uzun kısa vadeli bellek modeli, 1997’de Hochreiter ve Schmidhuber tarafından ortaya atılan bir tekrarlayan RNN sinir ağı olarak bilinmektedir [21]. Geleneksel RNN sinir ağlarının eğitilmesinde yaşanan sorunlar LSTM’de bütünüyle giderilmiştir. LSTM, hafıza geçişli mekanizması ile uzun vadeli bağımlılıkları öğrenebildiği için sıralı veya zaman serisi problemlerde oldukça fazla kullanılmaktadır [22]. Temel LSTM mimarisi giriş (Denklem 1), çıkış (Denklem 4), unut kapıları (Denklem 2) ve hafıza hücrelerinden (Denklem 3) oluşmaktadır. Sinir ağının kapı ve hücrelerine ait işlem fonksiyonları aşağıda verilmiştir. Ayrıca temel LSTM hücre yapısına ait diyagram görüntüsü Şekil 1’de gösterilmiştir.

$$i_t = \sigma(w_{xi} x_t + w_{hi} h_{t-1} + w_{ci} c_{t-1} + b_i) \quad (1)$$

$$f_t = \sigma(w_{xf} x_t + w_{hf} h_{t-1} + w_{cf} c_{t-1} + b_f) \quad (2)$$

$$c_t = f_t \odot c_{t-1} + i_t \odot \tanh(w_{xc} x_t + w_{hc} h_{t-1} + b_c) \quad (3)$$

$$o_t = \sigma(w_{xo} x_t + w_{ho} h_{t-1} + w_{co} c_t + b_o) \quad (4)$$



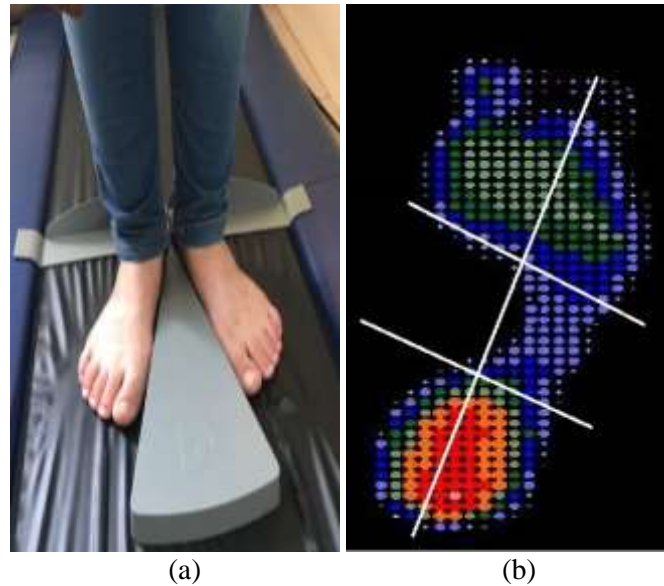
Şekil 1. Temel LSTM blog diyagramı [23].

Burada i, o, f ve c terimleri sırasıyla giriş kapısı, çıkış kapısı, unut kapısı ve hafıza hücrelerini ifade etmektedir. LSTM algoritmaları özellikle konuşma, metin işleme, müzik, zaman serisi tahmin, sınıflandırma uygulamalarında LSTM mimarileri kullanılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır [24-26].

3. Verilerin Hazırlanması

3.1. Verilerin Ölçülmesi

Ölçüm verileri herhangi bir sağlık problemi olmayan çeşitli VKİ sahip 18-59 yaş 108 bireyden alınmıştır. Verilerin toplanması, Şekil 2-a' da görüldüğü gibi çıplak ayakla baropodometre cihaz platformu üzerinde çift ayak duruşu esnasında gerçekleşmiştir. Ayaklar arasında bir mesafe düzenleyici konulmuştur. Bu düzenleyici sayesinde ayak tabanı ön-orta-arka ayak olarak üçe ve buralarda iç-dış kısım olarak bölümlere ayrılmıştır. Her iki ayak için Şekil 2-b'de verilen toplam 12 bölgenin basınç verileri ve toplam temas alanı dikkate alınmıştır.



Şekil 2. (a) Ayak plantar bölgesini 6 parçaya bölünmesini (b) Ölçümlerde ayağın yerleştirilmesi

Sınıflandırma için kullanılacak VKİ grupları, bireylerden boy, kilo ve yaş bilgileri alındıktan sonra Dünya Sağlık Örgütü'nün belirlediği ve Tablo 1'de verilen şartlara göre belirlenmiştir.

Tablo 1. VKİ değerine göre gruplama şartlar

Şart	Grup
<18.5	Zayıf
18.5 ≤ ve ≤ 24.9	Normal
25 ≤ ve ≤ 29.9	Kilolu
30 ≤	Obez

3.2. Veri Ön Hazırlık

Bireylerden ölçümü yapılan ve alınan (yaş, boy, kilo) 26 noktadan LSTM sinir ağında kullanılacak parametrelerin seçilmesi gerekmektedir. Bu noktada varolan veri gruplarının VKİ durumları incelenmiştir. VKİ değişimlerinde değeri değişmeyen sütunlar veri kümesinden çıkartılmıştır. Sonuç olarak veri kümesinde bulunan 26 parametre, 13 bağımsız 1 bağımlı parametreye indirgenmiştir. Tablo 2’de eğitimde ve testte kullanılan veri kümesindeki verilerin parametre isimleri ve tanımlamaları verilmiştir.

Tablo 2. Veri kümesindeki parametre ve tanımları

Değişken	Tanım
YAS	Bireyin yaşı
LOL	Sol ön ayak lateral bölgede tepe basınç değeri
LOM	Sol ön ayak medial bölgede tepe basınç değeri
ROM	Sağ ön ayak medial bölgede tepe basınç değeri
ROL	Sağ ön ayak lateral bölgede tepe basınç değeri
LORL	Sol orta ayak lateral bölgede tepe basınç değeri
LORM	Sol orta ayak medial bölgede tepe basınç değeri
RORL	Sağ orta ayak lateral bölgede tepe basınç değeri
RORM	Sağ orta ayak medial bölgede tepe basınç değeri
LAL	Sol arka ayak lateral bölgede tepe basınç değeri
LAM	Sol arka ayak medial bölgede tepe basınç değeri
RAL	Sağ arka ayak lateral bölgede tepe basınç değeri
RAM	Sağ arka ayak medial bölgede tepe basınç değeri
VKI_Durum	Sınıflandırma türü

Normalleştirme işlemi ham verilere uygulanarak, eğitim için gerekli veri kümesinin son şeklinin oluşturulmasını sağlar. Normalleştirme yapmak için Min-Max, Medyan, Sigmoid ve Z-Score gibi teknikler kullanılmaktadır. Bu tekniklerden en yaygın olarak kullanılanı min-max normalizasyonudur (Denklem 5).

$$z = \frac{x - \min(x)}{\max(x) - \min(x)} \quad (5)$$

4. Model

Modelin eğitilmesinde ağırlık matrisleri sıfıra yakın değerler ile başlatıldı. Öğrenme oranı ise başlangıçta $\alpha = 0.01$, eğitim tur değeri 10’dan sonra $\alpha = 0.001$ olarak güncellenmiştir. Modelin eğitilmesi için gerekli hiper parametreler Tablo 3’de gösterildiği gibi belirlenmiştir.

Tablo 3. Modelin hiper ve standart parametreleri

Hiper parameter ve diğer parametreler	Değer
Eğitim Verisi (train data)	87 (80%)
Test Verisi (test data)	21 (20%)
Giriş (input)	13
Batch Boyutu (batch size)	8
Eğitim Sayısı (epoch)	100
Öğrenme Hızı (learning rate)	0.001
Seyreltme Değeri (dropout)	0.5
Katman (layer)	3
Çıkış (output)	1

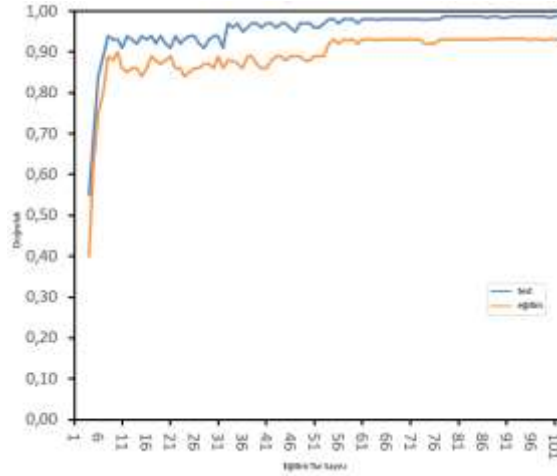
Eğitilmiş modelin gizli katmanın çıkışında sınıflandırma Denklem 6'da formüle edilen *softmax* çoklu sınıflandırma fonksiyonu kullanılarak oluşturulmuştur. *Softmax* fonksiyonu çıkışta her bir girdinin bir sınıfa ait olma durumunu [0,1] arasında çıktı üretmek için göstermektedir.

$$\frac{\partial}{\partial z_i} \sigma(x) = \frac{\partial}{\partial z_i} \frac{e^{x_i}}{\sum_{k=1}^k e^{x_k}} \quad \text{for } i=1, \dots, k. \quad (6)$$

Eğitilen sınıflandırma modelinin doğruluğunu ölçmek için ortalama kare hata (MSE - Mean Square Error) kullanılmıştır. Denklem 7'de gösterilen a_i , tahmin verisini p_i , ölçülen veriyi temsil etmektedir.

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (a_i - p_i)^2 \quad (7)$$

Önerilen model, Windows 10 Pro işletim sistemi üzerinde Intel I7 2.9 GHZ işlemci, 12 GB RAM ve NVIDIA 940MX grafik kartına sahip donanımda geliştirilmiştir. Eğitilen modelin her eğitim turuna ait doğruluk değerleri eğitim ve test olarak Şekil 3'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi modelin eğitimi, eğitim turu sayısı 60'den sonra tamamlanmıştır. Ayrıca eğitim ve teste ait toplam performansı Tablo 4'de gösterilmektedir.



Şekil 3. Modelin her eğitim turuna ait eğitim ve test doğruluk grafiği

Tablo 4. Eğitilen Modelin Performans Değerleri

Veri Kümesi	Doğruluk (%)	Kayıp
Eğitim	% 98,8	0,0825
Test	% 93,2	0,5230

Modelin çıkışında 4 farklı sınıflandırma yapılmıştır. Bu sınıflandırmaya ait karışıklık matrisi Tablo 5'de verilmiştir. Zayıf kişilerin ayak yapıları diğerlerine göre farklı olduğu ölçüm sonuçlarında görülmektedir. Karışıklık matrisine bakıldığında zayıf kişilerin sınıflandırılmasında başarı oranının daha düşük, diğer sınıflandırmalarda kabul edilebilir değerlerde olduğu görülmektedir.

Tablo 5. Eğitilen modelin karışıklık matrisi

	Z	N	K	O
Zayıf	89,5	8,2	2,3	0
Normal	2,1	95,4	2,5	0
Kilolu	0	4,6	93,1	2,3
Obez	0	1,2	4,0	94,8

Önerilen LSTM'den elde edilen sonuçların ne kadar başarılı olduğu belirlemek için aynı veri kümesi ile sınıflandırmada kullanılan farklı öğrenme algoritmaları kullanılmıştır. Bu çalışmaya

kıyaslama için Karar Ağacı Regresyonu, Lojistik Regresyon, Destek Vektör Makinesi ve Naive Bayes algoritmaları seçilmiştir. Aynı test ortamında gerçekleşen kıyaslama sonucu Tablo 6’da verilmiştir. Buna göre önerilen LSTM model, kullanılan veri kümesinde en yüksek doğruluğu elde ettiği görülmüştür.

Tablo 6. Sınıflandırma yöntemlerinden elde edilen sonuçların kıyaslanması

Model	Doğruluk (%)
Karar Ağacı Regresyonu	76,2
Lojistik Regresyon	87,8
Destek Vektör Makinesi	88,6
Naive Bayes	91,1
LSTM	93,2

5. Sonuç

Bu çalışmada LSTM derin sinir ağı ile bireylerin ölçülen ayak tabanı basınç değerleri ile VKİ durumları sınıflandıran bir model önerilmiştir. Sınıflandırma modelinin veri kümesi, bireyin ayak tabanında 12 farklı bölgeye ait basınç değerleri baropodometre ile ölçülerek oluşturulmuştur. Modelin eğitilmesinde kullanılan veri kümesi %80 eğitim ve %20 test olarak bölümlenmiştir. LSTM modelinin eğitiminde %98.8, testinde ise %93.2 doğruluk elde edilmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçların başarısını test etmek için model, sınıflandırmada kullanılan geleneksel algoritmalar ile karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmanın sonucunda LSTM modelin en yüksek doğruluğa sahip olduğu görülmüştür. Modelden elde edilen sonuçlara göre ayak basınç verileri parametreleri kullanılarak LSTM sinir ağı ile yapılan sınıflandırmanın VKİ ‘ye göre yapılan sınıflandırma ile uyumluluk sağladığı görülmüştür. Böylelikle VKİ durumların belirlenmesinde ayak basınç değerlerinde kullanılabileceği öngörülmektedir.

Kaynaklar

- [1] Ozansoy F. 1969. Türkiye Pleistosen fosil insan ayak izleri. Maden Tetkik ve Arama Dergisi, 72 (72).
- [2] Uygur Ş.F. 1992. Ayak Deformite ve Ortezleri. Volkan Matbaacılık, 113-127s, Ankara.
- [3] Franco A.H. 1987. Pes Cavus and Pes Planus. Analyses and treatment. Physical Therapy, 67 (5): 688–694.
- [4] Ergün A., Erten F. 2004. Öğrencilerde Vücut Kitle İndeksi ve Bel Çevresi Değerlerinin İncelenmesi. Ankara Üniversitesi Tıp Fakültesi Mecmuası, 57 (2): 57-61.
- [5] İslamoğlu Y., Koplay M., Sunay S., Açikel M. 2008. Obezite ve Metabolik Sendrom. Tıp Araştırma Dergisi, 6 (3): 168–174.
- [6] Çukur A.; Arıtı E.İ. 2017. Obezite Vergilerinin Obezite ile Mücadelede Yeri: Türkiye İçin Bir Değerlendirme. Sayıştay Dergisi, 106s.
- [7] Rosário J.L.P. 2014. A Review of the utilization of baropodometry in postural assessment. Journal of Bodywork and Movement Therapies, 18 (2): 215-219.
- [8] Tomankova, K., Pridalova, M., Svoboda, Z., Cuberek, R., 2017. Evaluation of Plantar Pressure Distribution in Relationship to Body Mass Index in Czech Women During Walking. Journal of the American Podiatric Medical Association, 107 (3): 208-214.
- [9] Fabris S.M., Valezi A.C., Fabris De Souza S.A., Faintuch J., Cecconello I., Pedroni M. 2006. Computerized baropodometry in obese patients. Obesity Surgery, 16 (12): 1574-1578.
- [10] Butterworth P.A., Urquhart D.M., Landorf K.B., Wluka A.E., Cicuttini F.M., Menz H.B. 2015. Foot posture, range of motion and plantar pressure characteristics in obese and non-obese individuals. Gait and Posture, 41 (2): 465-469.
- [11] Golano P., Fariñas O., Sáenz, I. 2004. The anatomy of the navicular and periarticular structures. Foot and Ankle Clinics, 9 (1): 1-23.
- [12] Butterworth P.A., Landorf K.B., Gilleard W., Urquhart D.M., Menz H.B. 2013. The association between body composition and foot structure and function: a systematic review. Obesity Comorbidity, 15 (4): 348-357.
- [13] Kızrak M.A., Bolat B. 2018. Derin Öğrenme ile Kalabalık Analizi Üzerine Detaylı Bir Araştırma. Bilişim Teknolojileri Dergisi, 11 (3): 263-286.

- [14] Shu X., Tang J., Qi G.J., Liu W., Yang J. 2018. Hierarchical Long Short-Term Concurrent Memory for Human Interaction Recognition. arXiv preprint arXiv:1811.00270.
- [15] Raj H., Weihong Y., Banbhani S.K., Dino S.P. 2018. LSTM Based Short Message Service (SMS) Modeling for Spam Classification. In Proceedings of the 2018 International Conference on Machine Learning Technologies, 76-80.
- [16] Ergen T., Kozat S.S. 2017. Online Training of LSTM Networks in Distributed Systems for Variable Length Data Sequences. IEEE transactions on neural networks and learning systems, 29 (10): 5159-5165.
- [17] Şeker A., Diri B., Balık H.H. 2017. Derin Öğrenme Yöntemleri ve Uygulamaları Hakkında Bir İnceleme. Gazi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 3 (3): 47-64.
- [18] Zhang T., Song S., Li S., Ma L., Pan S., Han L. 2019. Research on Gas Concentration Prediction Models Based on LSTM Multidimensional Time Series. Energies, 12 (1): 161, doi.org/10.3390/en12010161.
- [19] Yildirim Ö., Baloğlu U.B., Tan R., Ciaccio E., Acharya R. 2019. A new approach for arrhythmia classification using deep coded features and LSTM networks Computer Methods and Programs in Biomedicine, 176: 121-133.
- [20] Xiao L., Wang G., Zuo Y. 2018 Research on Patent Text Classification Based on Word2Vec and LSTM, 2018 11th International Symposium on Computational Intelligence and Design (ISCID), Hangzhou, China, 71-74.
- [21] Hochreiter S., Schmidhuber J. 1997. Long short-term memory. Neural Computation, 9 (8): 1735-1780.
- [22] Ahmadi N., Constandinou T., Bouganis C., 2019. Decoding Hand Kinematics from Local Field Potentials Using Long Short-Term Memory (LSTM) Network. 9th International IEEE EMBS Conference on Neural Engineering (NER 2019), 1-5s.
- [23] Samui S., Chakrabarti I., Ghosh S.K., 2018. Tensor-Train Long Short-Term Memory for Monaural Speech Enhancement. arXiv preprint arXiv:1812.10095.
- [24] Graves A., Schmidhuber J. 2005. Framewise phoneme classification with bidirectional LSTM and other neural network architectures. Neural Networks, 8 (5): 602-610.
- [25] Graves A.M., Hinton G. 2013. Speech recognition with deep recurrent neural networks, in 2013 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing, 6645-6649.
- [26] Fernández S., Graves A., Schmidhuber J. 2007. An Application of Recurrent Neural Networks to Discriminative Keyword Spotting. in International Conference on Artificial Neural Networks, 220-229.

Araştırma Makalesi / Research Article

Namlu Stabilizasyonunun Kayan Kipli Kontrol Yöntemi Desteği İle Dört Bacaklı Bir Robot Üzerinde Uygulanması

Ahmet Burak TATAR*, Oğuz YAKUT

*Fırat Üniversitesi, Mekatronik Mühendisliği, Elazığ
(ORCID: 0000-0001-5848-443X) (ORCID: 0000-0002-0986-1435)*

Öz

Savunma alanında yapılan çalışmalarda ele alınan silah sistemlerinin kolay kontrol edilebilir ve yüksek hassasiyetli olması beklenmektedir. Silah sistemlerinin başarılı bir şekilde hedef takibi yapabilmesi namlu stabilizasyon sistemi ile mümkündür. Silah kulesi stabilizasyon çalışmaları ile geliştirilen savunma teknolojilerinin önemi günümüzde gittikçe artmaktadır. Robot teknolojisinin gelişmesine bağlı olarak gelecekte savunma sistemlerinde robotların kullanımı da kaçınılmaz olacaktır. Bu çalışmada 4 ayaklı bir robot üzerine yerleştirilmiş namlu sisteminin stabilizasyonu ele alınmıştır. Bunun için, üzerine namlu sistemi yerleştirilmiş 4 bacaklı bir robotun düzlemsel hareketini temsil eden bir matematiksel model elde edilmiştir. Sistem toplamda 12 bağımsız eksen oluşmaktadır. Kayan kipli kontrol yöntemi kullanılarak robotun hareketli durumlarında namlunun stabilizasyonu için kontroller gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, robotun yürüme hareketinin kontrolünde PID kontrol yönteminden yararlanılmıştır. Bu çalışma ile, üzerine silah kulesi yerleştirilmiş dört bacaklı bir robotun, savunma sanayisinde kullanılabileceği ve namlu stabilizasyonunun kayan kipli kontrol ile gerçekleştirilebileceği ortaya konulmuştur. Simülasyonlar için MATLAB paket programı kullanılmış ve elde edilen sonuçlar grafiksel olarak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dört Bacaklı Robot, Namlu Stabilizasyonu, Kayan Kipli Kontrol, Dinamik Model.

Application of the Gun Barrel Stabilization on a Four-Legged Robot with the aid of Sliding Mode Control Method

Abstract

It is expected that the weapon systems discussed in the field of defense will be easily controllable and high sensitivity. It is possible with the gun barrel stabilization system that the weapon systems can successfully follow the target. The importance of defense technologies developed with gun barrel stabilization studies is increasing day by day. Due to the development of robot technology, the usage of robots in defense systems in the future will also be inevitable. In this study, stabilization of the gun barrel system placed on a 4-legged robot is discussed. For this, a mathematical model representing the planar motion of a 4-legged robot with a gun barrel system was obtained. The system consists of 12 independent axes in total. Controls were realized for the gun barrel stabilization in moving situations by using the sliding mode control method. In this study, it was revealed that a four-legged robot with a gun turret placed on it can be used in the defense industry and the gun barrel stabilization can be implemented with sliding-mode control. MATLAB package program was used for the simulations and the results were analyzed graphically.

Keywords: Four-legged robot, Gun Barrel Stabilization, Sliding Mode Control, Dynamic Model.

*Sorumlu yazar: atatar@firat.edu.tr

Geliş Tarihi: 15.03.2019, Kabul Tarihi: 09.08.2019

1. Giriş

Ülkeler daima, bir birine karşı üstünlük sağlamak ve tehditlere karşı caydırıcılığı arttırmak amacıyla güçlü, etkili ve gelişmiş silah sistemlerine sahip olma arzusunda. Ulusların bu alandaki çalışmalarını günümüzde de artan bir hızla devam ettirmektedir [1].

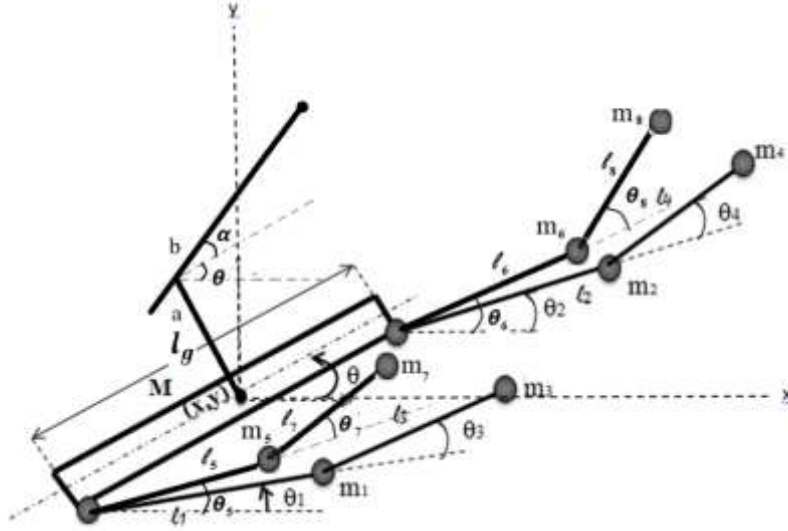
Günümüz savunma sanayi teknolojisi ile geliştirilen yeni nesil silah sistemlerinin temel amacı, her türlü bozucu etki karşısında belirlenen hedefin başarılı bir şekilde vurulmasını sağlamaktır. Aynı zamanda, yaşadığımız dönem içerisindeki harp koşullarında, daha hareketli ve daha hızlı tepki verebilen silah sistemleri tercih edilmektedir. Günümüzün namlu sistemlerinin bir diğer özelliği, hareketli hedefler için yüksek atış doğruluğu sağlayan otomatik hedef izlemedir [2]. Bu silah sistemleri içerisinde, hareketli araç üzerinden yapılan atışın başarılı olması namlu stabilizasyonu ile mümkündür. Namlu stabilizasyon sistemi sadece bir hedef takip sistemi değil aynı zamanda namlunun hedef bölgesinde kalmasını sağlayan arazi şartlarından en az etkilenen yüksek vuruş yüzdesine sahip atışlar yapılmasına yardımcı olan bir sistemdir[3]. Yapılan çalışmalarda daha önce bahsedildiği üzere bu sistemlerde edinilmesi gerekli olan en önemli ve en kritik yeteneklerden biri silah kulesi sistemlerinin “hareket halindeki ateş” yeteneğidir. Bu kabiliyet temel olarak namlu stabilizasyonu ile elde edilmektedir. Bu yetenek, silah üzerindeki yönünü, engebeli bir arazide hareket eden araç tarafından oluşturulan rastgele bozucu etkiler altında bile zemindeki referansa göre sabit tutması anlamına gelmektedir [4]. Son yıllarda namlu stabilizasyon sistemleri üzerine bazı çalışmalar yapılmıştır. Korobiichuk, silah sistemlerinin stabilizasyonunda kullanılan bir sensor çeşidinin matematiksel modeli üzerine çalışmıştır [5]. Kline ve arkadaşları, silah ile hedef belirleme problemleri üzerine çalışma yapmıştır [6].

Dünyada savunma sanayisine katkılar sağlayan robot teknolojisinin eklem bacaklı robotlar alanında, çok önemli ilerlemeler sağlanmıştır. Bacaklı robotlar, tekerlekli mobil robotlara göre zorlu arazi koşullarında manevra kabiliyeti açısından daha çok tercih edilmektedir[7]. Dört bacaklı robotlar diğer bacaklı robotlara göre daha kararlı ve daha çok yük taşıma kapasitesine sahiptir [8]. Ayrıca Gao ve ekibi, bacak mekanizmasının geniş çalışma alanına ve yüksek serbestlik derecesine sahip olduğunu ve hareket sürecindeki pozisyon değişikliği konusunda gerçek zamanlı geri bildirim sağladığını belirtmişlerdir [9]. Bu çalışmada 4 bacaklı bir robotun düzlemsel dinamik modeli elde edilerek robotun yürüyüş kontrol simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Namlu stabilizasyonuna yönelik çalışmalar için robotun gövdesi üzerine hareketli bir namlu sistemi eklenmiştir. Yürüyen veya sıçrayan bir robotun gövde hareketleri namlu sistemi için bozucu etkiye sebep olmaktadır. Kayan kipli kontrol yöntemi, yüksek hızlı ve doğrusal olmayan bir geri beslemeye sahip kontrol yöntemidir. Özellikle parametrik belirsizliğe ve bozucu etkilere karşı dayanıklı bir kontrol cevabı sunmaktadır. Bu çalışmada, robot üzerinde bozucu etkilere maruz kalan namlunun arzu edilen konumda tutulabilmesi için namluya kayan kipli kontrol yöntemi uygulanmıştır. Simülasyon sonuçları grafiksel olarak sunulmuş ve animasyonlarla desteklenmiştir. Böylece bu çalışma ile, dört bacaklı bir robot üzerine yerleştirilen bir namlu sisteminin, stabilizasyonunun gerçekleştirilmesinde kayan kipli kontrol yönteminin başarısı ortaya konulmuştur. Simülasyonlar, Matlab paket programında bulunan Runge-Kutta sayısal yaklaşım metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2. Dört Bacaklı Robotun Matematiksel Modeli

2.1. Fiziksel model

Düzlemsel 4 bacaklı robotun fiziksel modeli Şekil 1’de gösterilmiştir. Robotun düzlemsel hareketi göz önünde bulundurularak matematiksel modeli elde edilmiştir. Elde edilen bu modele robotun 4 bacağı da eklenmiştir. Dolayısıyla robotun trot, gallop ve pace gibi yürüyüş tipleri modele uygulanabilmektedir.



Şekil 1. Dört Bacaklı Robotun Fiziksel Modeli

2.2. Hareket denklemleri

Robotun fiziksel modelinde, her bir bacağın 2 serbestlik derecesine ve döner eklemlere sahip olduğu kabul edilmiştir. Robot gövdesi yatayda x-ekseni ve düşeyde y-ekseni doğrultusunda öteleme hareketi yapabilirken merkezde düzleme dik eksen etrafında dönme hareketi yapabilmektedir. Robot gövdesinin orta merkezinden a mesafesi kadar yukarısına namlu sistemi yerleştirilmiştir. Namlu uzunluğu b boyundadır ve bir döner mafsal yardımıyla hareket düzlemine dik eksen etrafında, robotun gövdesine göre α açısız dönme hareketini gerçekleştirebilmektedir.

Bu fiziksel model yardımıyla robotun hareket denklemleri matematiksel olarak elde edilmiştir. Bunun için Lagrange-Euler yöntemi kullanılmıştır. Lagrange-Euler yöntemi, belirlenen bir sistemin kinetik ve potansiyel enerjilerini dikkate alarak hareket denklemlerini sistematik olarak türetmek için kullanılmaktadır [10]. Bununla birlikte Beckers ve ekibi, Euler-Lagrange(EL) sistemlerinin, hareket denklemleri elde etmek için çok önemli ve büyük bir dinamik sistem sınıfı olduğunu ifade etmektedirler [11]. Bu yöntemde, sistemin hareketli elemanlarının hareket denklemlerini elde etmek için kullanılan temel denklem (1)'de verilmiştir.

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} (q, \dot{q}_i) - \frac{\partial L}{\partial q_i} (q, \dot{q}_i) = \tau_i \quad 1 \leq i \leq n \quad (1)$$

Burada n serbestlik derecesini, q_i sistemdeki hareketli elemanın sahip olduğu konumu, i hareketli eleman indisini belirtmektedir. Lagrange (L) denklemi, sistemin toplam kinetik enerji ifadesinden (T), sistemin toplam potansiyel enerji ifadesinin (V) farkının alınması ile elde edilmektedir. Dolayısıyla, sistemin Lagrange ifadesi ve (2), (3) ve (4)'teki gibi elde edilmiştir.

$$L = T - V \quad (2)$$

$$T = \frac{1}{2} M (\dot{x}^2 + \dot{y}^2) + \frac{1}{2} I \dot{\theta}^2 + \frac{1}{2} m_1 (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2) + \frac{1}{2} m_2 (\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2) + \frac{1}{2} m_3 (\dot{x}_3^2 + \dot{y}_3^2) + \frac{1}{2} m_4 (\dot{x}_4^2 + \dot{y}_4^2) + \frac{1}{2} m_5 (\dot{x}_5^2 + \dot{y}_5^2) + \frac{1}{2} m_6 (\dot{x}_6^2 + \dot{y}_6^2) + \frac{1}{2} m_7 (\dot{x}_7^2 + \dot{y}_7^2) + \frac{1}{2} m_8 (\dot{x}_8^2 + \dot{y}_8^2) + \frac{1}{2} m_n (\dot{x}_n^2 + \dot{y}_n^2) \quad (3)$$

$$V = Mgy + m_1gy_1 + m_2gy_2 + m_3gy_3 + m_4gy_4 + m_5gy_5 + m_6gy_6 + m_7gy_7 + m_8gy_8 + m_ngy_n \quad (4)$$

Kinetik ve potansiyel enerji ifadelerinde görülen fiziksel parametreler Tablo 1'de işlevleriyle belirtilmiştir;

Tablo 1. Robotun Fiziksel Parametreleri

Sembol	Açıklama	Sembol	Açıklama
M	Robot Gövdesinin Kütlesi	θ_{1-8}	Bacak Uzunlarının Açısıl Konumları
x	Robot Gövdesinin Yatay Eksendeki Konumu	l_g	Robot Gövdesinin Uzunluğu
y	Robot Gövdesinin Yatay Eksendeki Konumu	l_{1-8}	Bacak Uzunlarının Uzunlukları
m_{1-8}	Robot Bacak Uzunlarının Kütleleri	a	Kule Uzunluğu
x_{1-8}	Robot Bacak Uzunlarının Yatay Eksendeki Konumları	b	Namlu Uzunluğu
y_{1-8}	Robot Bacak Uzunlarının Düşey Eksendeki Konumları	α	Namlunun Gövdeye Göre Bağıl Açısıl Konumu
I	Robot Gövdesinin Atalet Momenti	x_n	Namlunun Yatay Eksendeki Konumu
θ	Robot Gövdesinin Düzleme Dik Eksene Göre Açısıl Konumu	y_n	Namlunun Düşey Eksendeki Konumu
		m_n	Namlunun Kütlesi

Lagrange-Euler yönteminde hareket denklemlerini elde etmek için öncelikle gövdenin ve tüm bacakların (5)-(22)'de verildiği gibi konum ifadelerinin belirlenmesi gerekir.

$$x_1 = x - \frac{l_g}{2} \cos \theta + l_1 \cos \theta_1 \quad (5)$$

$$y_1 = y - \frac{l_g}{2} \sin \theta + l_1 \sin \theta_1 \quad (6)$$

$$x_2 = x + \frac{l_g}{2} \cos \theta + l_2 \cos \theta_2 \quad (7)$$

$$y_2 = y + \frac{l_g}{2} \sin \theta + l_2 \sin \theta_2 \quad (8)$$

$$x_3 = x - \frac{l_g}{2} \cos \theta + l_1 \cos \theta_1 + l_3 \cos(\theta_1 + \theta_3) \quad (9)$$

$$y_3 = y - \frac{l_g}{2} \sin \theta + l_1 \sin \theta_1 + l_3 \sin(\theta_1 + \theta_3) \quad (10)$$

$$x_4 = x + \frac{l_g}{2} \cos \theta + l_2 \cos \theta_2 + l_4 \cos(\theta_2 + \theta_4) \quad (11)$$

$$y_4 = y + \frac{l_g}{2} \sin \theta + l_2 \sin \theta_2 + l_4 \sin(\theta_2 + \theta_4) \quad (12)$$

$$x_5 = x - \frac{l_g}{2} \cos \theta + l_5 \cos \theta_5 \quad (13)$$

$$y_5 = y - \frac{l_g}{2} \sin \theta + l_5 \sin \theta_5 \quad (14)$$

$$x_6 = x + \frac{l_g}{2} \cos \theta + l_6 \cos \theta_6 \quad (15)$$

$$y_6 = y + \frac{l_g}{2} \sin \theta + l_6 \sin \theta_6 \quad (16)$$

$$x_7 = x - \frac{l_g}{2} \cos \theta + l_5 \cos \theta_5 + l_7 \cos(\theta_5 + \theta_7) \quad (17)$$

$$y_7 = y - \frac{l_g}{2} \sin \theta + l_5 \sin \theta_5 + l_7 \sin(\theta_5 + \theta_7) \quad (18)$$

$$x_8 = x + \frac{l_g}{2} \cos \theta + l_6 \cos \theta_6 + l_8 \cos(\theta_6 + \theta_8) \quad (19)$$

$$y_8 = y + \frac{l_g}{2} \sin \theta + l_6 \sin \theta_6 + l_8 \sin(\theta_6 + \theta_8) \quad (20)$$

$$x_n = x - a \sin \theta + b \cos(\alpha + \theta) \quad (21)$$

$$y_n = y + a \cos \theta + b \sin(\alpha + \theta) \quad (22)$$

Bu konum ifadelerinin zamana göre türevleri kinetik enerji için gerekli hız ifadelerini vermektedir. Bu hız denklemlerinin de kullanımı ile genel Lagrange denklemi Ek-1'deki gibidir. Bununla birlikte, robotun hareketlerini gerçekleştirebilmesi için gerekli olan uygun tork değerlerinin matematiksel ifadesi de Ek-2'de verilmiştir.

Hareketli robotun bacaklarının yer ile teması sonucunda oluşan zemin tepki kuvvetlerinin robot gövdesine olan tesirlerinin hesaplanabilmesi için Jakobiyen matrislerine ihtiyaç duyulmaktadır. Ele alınan düzlemsel hareket için zemin tepki kuvvetlerinin sadece x ve y bileşenleri göz önünde bulundurulmuş ve gerekli jakobiyen matrisi (23) ifadesi kullanılarak elde edilmiştir.

$$[J] = \begin{bmatrix} \frac{\partial x_i}{\partial x} & \frac{\partial x_i}{\partial y} & \frac{\partial x_i}{\partial \theta} & \frac{\partial x_i}{\partial \theta_1} & \frac{\partial x_i}{\partial \theta_2} & \frac{\partial x_i}{\partial \theta_3} & \frac{\partial x_i}{\partial \theta_4} & \frac{\partial x_i}{\partial \theta_5} & \frac{\partial x_i}{\partial \theta_6} & \frac{\partial x_i}{\partial \theta_7} & \frac{\partial x_i}{\partial \theta_8} \\ \frac{\partial y_i}{\partial x} & \frac{\partial y_i}{\partial y} & \frac{\partial y_i}{\partial \theta} & \frac{\partial y_i}{\partial \theta_1} & \frac{\partial y_i}{\partial \theta_2} & \frac{\partial y_i}{\partial \theta_3} & \frac{\partial y_i}{\partial \theta_4} & \frac{\partial y_i}{\partial \theta_5} & \frac{\partial y_i}{\partial \theta_6} & \frac{\partial y_i}{\partial \theta_7} & \frac{\partial y_i}{\partial \theta_8} \end{bmatrix} \quad (23)$$

Namlunun gövdeye etkisini bulmak için kullanılması gereken jakobiyen matrisi de Ek-3'de verilmiştir. Bu çalışmada ele alınan 4 bacaklı robot ve üzerine yerleştirilen silah kulesine ait parametreler Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Robotun Fiziksel Parametrelerinin Sayısal Değerleri

Parametre	Değer
M	12 kg
l_g	0.8 m
l_1, l_2, l_5, l_6	0.24 m
l_3, l_4, l_7, l_8	0.2 m
m_1, m_2, m_5, m_6	1.5 kg
m_3, m_4, m_7, m_8	0.5 kg
I	0.64 kgm ²
a	0.1 m
b	0.3 m
m_n	1 kg

3. Robotun Kontrolü ve Yürüyüş Simülasyonları

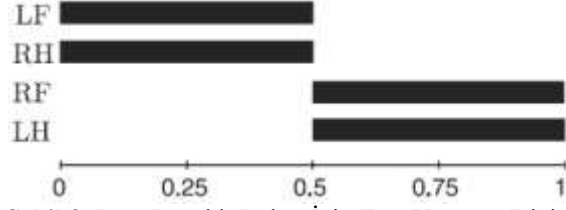
Klasik PID kontrol yöntemi kapalı çevrim kontrol yapısına sahiptir. Kapalı çevrim kontrol yapısına geri beslemeli kontrol yapısı adı da verilmektedir. PID kontrol yöntemine göre kontrol işaret sinyali (24)'te görüldüğü gibi hesaplanmaktadır.

$$u(t) = K_p e(t) + K_d \frac{de(t)}{dt} + K_i \int_0^t e(t) dt \quad (24)$$

Burada K_p ; oransal kazancı, K_d ; türevsel kazancı, K_i ; integral kazancı, $e(t)$ ise hata değerini ifade etmektedir. Oransal kazanç; kontrol hatasının anlık değerlerine bağlı bir katkı sağlamaktadır. Türevsel kazanç; kontrol hatasının değişme oranına etki etmekte ve sonuç olarak hatayı sifıra götüren hızlı bir mod biçimidir. İntegral kazanç; birikmiş hatayla orantılı olan ve yavaş bir kontrol modu anlamına gelen bir kontrolör çıkışı vermekte, sistemin kalıcı durum hatasını sifıra zorlamaktadır [12]. Bu çalışmada tasarlanan kontrolörde oransal, türevsel ve integral katsayıları deneme yanılma tekniği ile $K_p=500$, $K_d=50$, $K_i=0.1$ olarak belirlenmiştir.

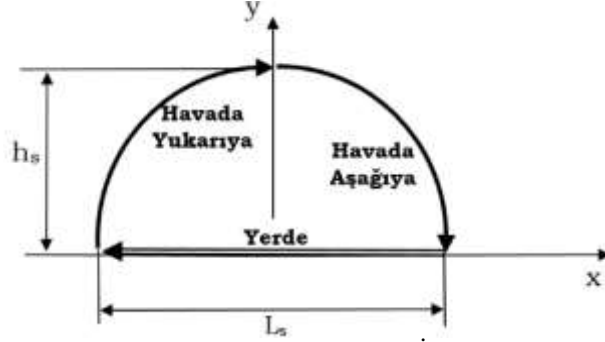
Robota ait her bir bacak ekleminin izlemesi gereken açısal referans konumları, yörünge planlaması ile belirlenmiştir. Daha sonra eklemler PID kontrol ile bu referans konumlara götürülmek üzere kontrol edilmiştir. Bacak hareket mekanizması çok karmaşık bir problemdir. Her bir bacak ileriye ve geriye doğru hareket etmektedir. Böceklerin hareketinden türetilen adım hareketi, bacak havada(flight) ve bacak yerde(stance) olmak üzere 2 aşamaya sahiptir [13]. Dört Bacaklı(Quadruped) robotlar, 4 tip yürüyüşe sahiptir. Bu yürüyüşlere literatürde walk, trot, pace ve gallop isimleri verilmiştir [14]. Bu çalışmada simülasyonlar için Şekil 2'de gösterilen trot yürüyüş dizisi kullanılmıştır [15]. Bu yürüyüş dizisinin ilk yarı periyodunda robotun sol ön bacağı ile sağ arka bacağı yer ile temas halindedir. Yürüyüş dizisinin son yarı periyodunda ise robotun sağ ön bacağı ile sol arka bacağı yer ile temas

halindedir. Bu yürüyüş dizisinin robot gövdesinde yol açtığı hareketlilik namı stabilizasyonuna bozucu etki olarak yansımaktadır.



Şekil 2. Dört Bacaklı Robot İçin Trot Yürüyüş Dizisi

Trot yürüyüşü esnasında bir bacak adım atarken ayak ucu Şekil 3'te x-y düzleminde gösterilen eğri yolunu takip etmektedir. Her bir adım havada ve yerde olan aşamalardan oluşmaktadır. Bacağın yer ile temasının kesildiği anda havadaki aşama başlamaktadır. Bacaklar hareketini havadayken sinüzoidal olarak gerçekleştirmektedir. Bacağın yere temas etmeye başladığı anda havadaki aşama bitmekte ve yerdeki aşama başlamaktadır. Yerdeki aşamada bacak yere sürekli temas etmektedir ve ayak ucu zemine paralel olarak düz doğrusal hareket ettirilmektedir. Bu sayede yerdeki aşamada robot gövdesi bacak tarafından yere paralel biçimde itilmektedir. Dört bacaklı robot trot yürüyüş periyodu boyunca daima 2 bacak üzerinde taşınmaktadır.



Şekil 3. Robot Bacağının Bir Adımında İzleyeceği Yörünge

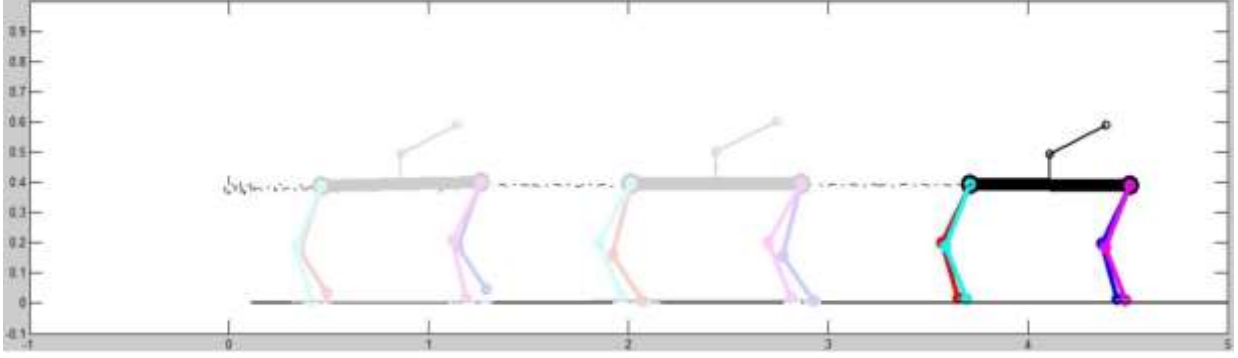
Bacağın havadaki aşamasında izlemesi gereken yörüngeyi matematiksel olarak ifade edebilmek için (25)'te verilen sinüzoidal fonksiyon kullanılmıştır. Burada h_{step} bacağın yerden kalkma yüksekliğidir. Fonksiyona ait ω parametresi, adım hareketinin frekansını ifade etmektedir.

$$h_s = h_{step} \sin(2\pi\omega t) \quad (25)$$

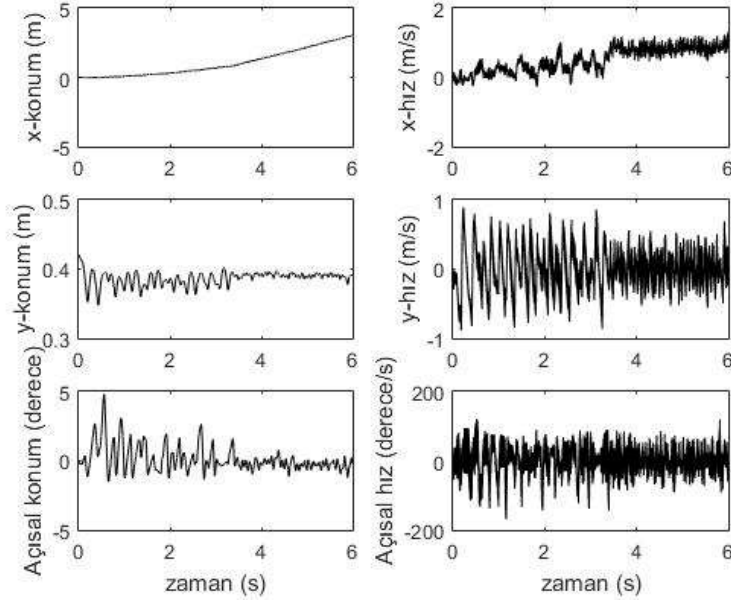
Yer (stance) aşamasında L_s olarak belirtilen kenar uzunluğu, bacağın bir adımında x-ekseni doğrultusundaki ilerleme miktarını göstermektedir. Yer aşamasında geçen süre, bir periyotluk yürüyüş için geçen toplam sürenin $\frac{1}{2}$ 'sine eşittir. Yürüyüşün bir periyotluk toplam süresi T_G saniye olarak gösterilirse robotun ilerleme hızı V_r (26) ifadesinde görüldüğü gibi L_s adım uzunluğuna bağlı olarak hesap edilebilmektedir. Adım uzunluğu, adım yüksekliği ve yürüyüş periyodu gibi parametrelerin değiştirilmesi ile adım karakteristikleri düzenlenebilmektedir.

$$V_r = \frac{L_s}{T_G} \quad (26)$$

Dinamik modeli elde edilmiş dört bacaklı robotun trot yürüyüşü Matlab'da simüle edilerek gerçekleştirilmiştir. Yürüyüş simülasyonunun farklı aşamalarından elde edilmiş görüntü Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Dört Bacaklı Robotun Trot Yürüyüş Simülasyonu



Şekil 5. Robotun Trot Yürüyüş Simülasyonundan Elde Edilen Konum ve Hız Grafikleri

Robot durağan halden harekete başlamış ve 6 saniyelik simülasyon sonunda yaklaşık 4 metre kadar yol almıştır. Simülasyon süresince robot gövde merkezinin yatay x- ekseninde ve düşey y- eksenindeki zamana göre yer değişimleri, düzleme dik eksen etrafındaki açılal yer değişimi Şekil 5.'te gösterilmiştir. Bu grafiklerle birlikte ayrıca robot gövde merkezinin doğrusal ve açılal hız değişimlerini gösteren grafikler de sunulmuştur. Yürüyüşün ilk anlarında robot gövde merkezinin düşeydeki iniş ve kalkış biçimindeki salınımının genliği 3-4 cm dolaylarında olduğu görülmektedir. Aynı biçimde robot gövde merkezinin yalpalama genliği ise 2-3 derece dolaylarında olduğu görülmüştür. Simülasyonun 3. saniyesinden itibaren bu salınım ve yalpalama genliklerinde büyük oranda azalmalar oluşmuştur. Bununla birlikte robot, simülasyonun 4. saniyesinden itibaren 1 m/s büyüklüğünde doğrusal hıza sahip olarak yatayda ilerlemeye devam etmektedir.

Şekil 5'teki grafiklere bakıldığında, robotun kendi gövdesini düşey ekseninde yaklaşık 0.4 m yükseklikte tutmaya çalıştığı görülmektedir. Dolayısıyla, düşey eksenindeki hızı yaklaşık 0 m/s dir. Robotun yatay eksenindeki hareketine bakıldığında ise simülasyon değerlerinde verildiği gibi 4 m'lik yolu 1 m/s hız ile aldığı görülmektedir.

4. Kayan Kipli Kontrol Yöntemi ile Silah Kulesinin Stabilizasyonu

Silah kulesi kontrol sistemi, atış kontrol sistemlerinin taktiksel ve teknik performansının zorunlu bir parçasıdır. Kayan kipli kontrol, istenen hedef açısına göre hedefin etkin bir biçimde izlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [16]. Kayan kipli kontrol yöntemi yüksek hızlı, doğrusal olmayan bir geri besleme ile önceden belirlenen bir kayma yüzeyi üzerinde zamanda süreksiz bir şekilde anahtarlama

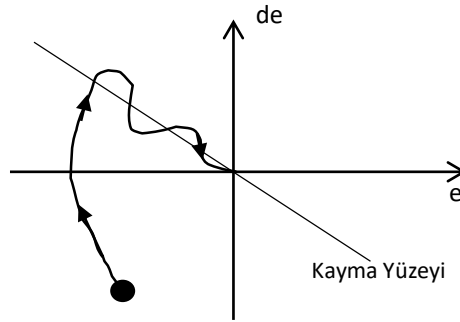
yapılarak elde edilen, belirgin, doğrusal olmayan, dayanıklı bir kontrol yöntemidir [17]. Kayan kipli kontrol tasarımı iki aşamalı bir sürece sahiptir. Bu aşamalar sırasıyla; kayma yüzeyinin belirlenmesi ve belirlenen kayma yüzeyine ulaşmayı sağlayan bir kontrol kuralının elde edilmesidir. Kontrol kuralı sistemin dinamiklerini kayma yüzeyine ulaşmaya zorlamaktadır. Sistem dinamikleri kayma yüzeyine ulaştığında kayma yüzeyinde tutulmaya zorlanmaktadır. Bu esnada kayma kipi oluşmaktadır. Kayma kontrolde sistem, parametre belirsizlikleri ve dış bozuculara karşı duyarsız davranmaktadır [18]. Kayan kipli kontrol uygulamalarından meydana gelen çatırtı problemi, sistemin ulaşmak istediği denge noktası etrafında meydana gelen osilasyonlardan kaynaklanır ve sistemin modellenmemiş yüksek frekanslı dinamiklerini ortaya çıkarmaktadır.

Bir işaret fonksiyonuna sahip kayan kipli kontrol ifadesi (27)'deki gibi yazılabilir.

$$U = -K_{smc} \text{Sign}(S) \quad (27)$$

Burada S ifadesi kayma yüzeyi fonksiyonudur ve sistem cevabından alınan hata (e) ve hatanın zamana göre değişimine (de) bağlı olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$S = C_{smc}e + de \quad (28)$$



Şekil 6. Kayma Yüzeyi

Kayan kipli kontrolün (27) ifadesinde yer alan sign fonksiyonu sinyalin çatırdamasına yol açmaktadır. Bu çatırdamalar sistem üzerinde olumsuz etkilere yol açmaktadır. Çatırdama problemini azaltmaya yönelik bir saturasyon fonksiyonu kullanılarak kayan kipli kontrol ifadesi;

$$U = -K_{smc} \text{Sat}\left(\frac{S}{\phi}\right) \quad (28)$$

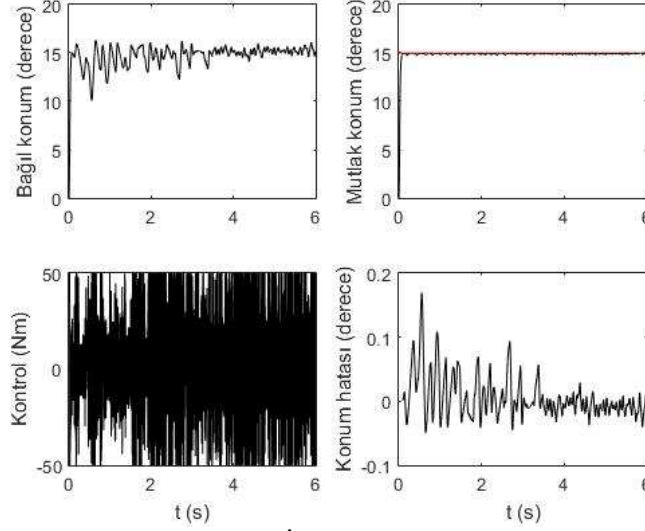
olarak yazılabilir. Burada ϕ ifadesi sınır tabaka kalınlığıdır. Buna göre saturasyon fonksiyonu (29) ifadesindeki gibi hesap edilebilmektedir.

$$\text{Sat}\left(\frac{S}{\phi}\right) = \begin{cases} 1 & \left(\frac{S}{\phi}\right) > 1 \\ -1 & \left(\frac{S}{\phi}\right) < -1 \\ \left(\frac{S}{\phi}\right) & -1 < \left(\frac{S}{\phi}\right) < 1 \end{cases} \quad (29)$$

Bu çalışmada robot üzerine yerleştirilmiş silah kulesinin namlu açısı, hedeflenen konumda tutulmak istenmiştir. Robotun yürümesi sonucu gövdesi üzerinde oluşan salınım ve yalpalama hareketleri silah kulesine bozucu bir etki olarak tesir etmektedir. Namluyu hedeflenen açısal konumda tutabilmek için kayan kipli kontrol yöntemi uygulanmıştır. Namlu için belirlenen kontrol kazanç katsayıları $K_{smc}=50$, $C_{smc}=65$, $\phi=0.8$ olarak belirlenmiştir. Bu katsayılar deneme yanımla tekniği ile elde edilmiştir. Bu çalışmada namlunun 3 farklı hedef açısı için robot yürüyüşü esnasında kontroller gerçekleştirilmiştir. Simülasyonlarda namlu başlangıç açısı sıfır olarak kabul edilmiştir.

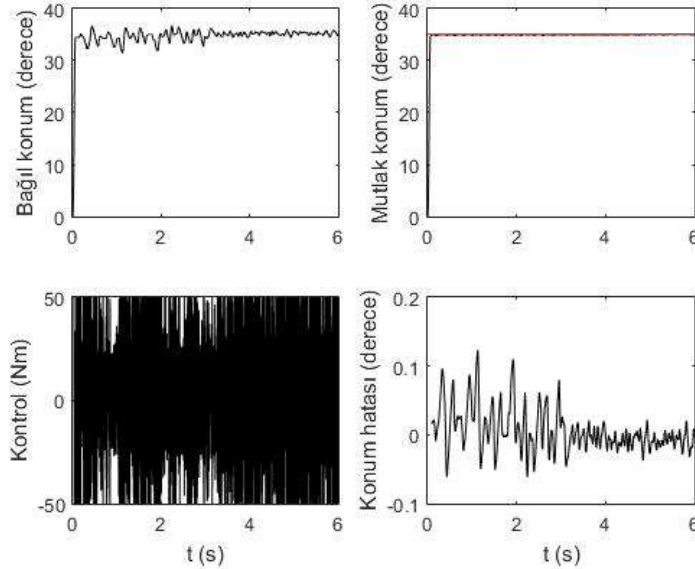
Referans Açı-1;

Namlu açısının yere göre 15° de tutulmak istenmesi ile uygulanan kontrol ve gerçekleştirilen simülasyonun sistem cevapları Şekil 7.'de grafiksel olarak sunulmuştur. Namlunun gövdeye göre bağıl açısal konumu α , gövde hareketleri ile ilişkili olarak salınımlı olduğu görülmüştür. Kontrolör, namlunun yatay x-eksenine göre mutlak açısal konumunu ($\alpha+\theta$), oldukça küçük hata ve salınımlarla hedef açıında tutulabilmiştir. Referans konum etrafında namlunun açısal hata büyüklüğü en fazla 0.12° olarak elde edilmiştir.

Şekil 7. Simülasyonda 15° İçin Namluya Ait Sistem Cevapları

Referans Açı-2;

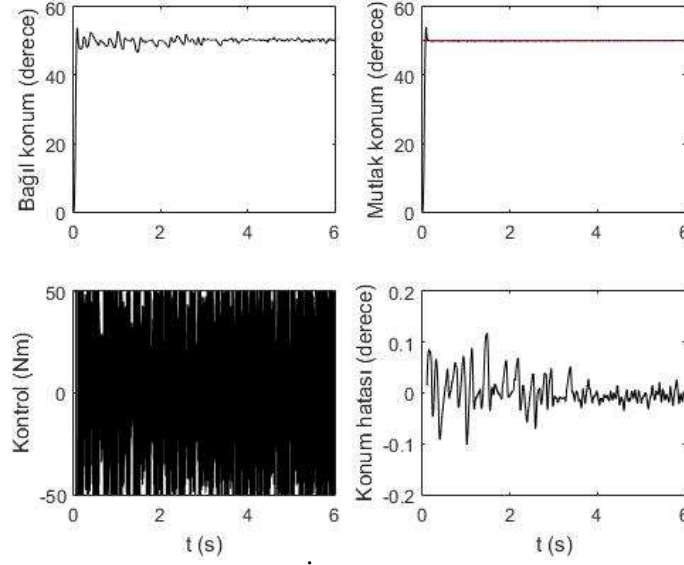
Namlu açısının yere göre 35° de tutulmak istenmesi ile uygulanan kontrol ve gerçekleştirilen simülasyonun sistem cevapları Şekil 8.'de grafiksel olarak sunulmuştur. Namlu açısal konumunun, referans açısal konumu küçük bir miktar hata payı ile izleyebildiği görülmüştür. Referans konum etrafında namlunun açısal hata büyüklüğü en fazla 0.15° olarak elde edilmiştir.

Şekil 8. Simülasyonda 35° İçin Namluya Ait Sistem Cevapları

Referans Açı-3;

Namlu açısının yere göre 50° de tutulmak istenmesi ile uygulanan kontrol ve gerçekleştirilen simülasyonun sistem cevapları Şekil 9.'da grafiksel olarak sunulmuştur. Namlu açısal konumunun,

referans açısal konumu izlerken referans konum etrafındaki açısal hata büyüklüğünün en fazla 0.15° olduğu görülmüştür.



Şekil 9. Simülasyonda 50° İçin Namluya Ait Sistem Cevapları

Her üç referans konum açısı için elde edilen namlu açısal hatası, büyüklük olarak birbirine oldukça yakın çıkmıştır. Bu hata miktarı robotun yürüyüşü esnasında gövdesinde oluşan salınımlı hareketlerin miktarına bağlı olarak değişebilmektedir. Simülasyonlarda kullanılan kayan kipli kontrolörün, namluyu referans konum etrafında, oldukça başarılı bir şekilde tutabildiği, sunulan grafiklerden görülmektedir.

5. Sonuçlar

Bu çalışmada namlu stabilizasyonu için dört ayaklı bir robot üzerine bir silah kulesi yerleştirilmiştir. Düzlemsel olarak ele alınan sistemin dinamik hareket denklemleri matematiksel olarak elde edilmiştir. Robotun trot yürüyüşü sağlanarak simülasyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu yürüyüş esnasında robot gövdesinde meydana gelen yalpa ve salınım hareketleri silah kulesine bozucu etki olarak tesir ettirilmiştir. Namlunun stabilizasyonu için kayan kipli kontrol yöntemi uygulanmıştır. Kontrol kazanç katsayıları deneme yanılma tekniği ile elde edilmiştir. Simülasyonlar neticesinde elde edilen sistem cevaplarında namlunun referans konumlarını belirli bir hata ile oldukça başarılı bir biçimde kontrol edebildiği görülmüştür. Ancak kontrol kazanç katsayılarının optimum değerlerinin kullanımı ile bu başarının artacağı beklenmektedir. Bununla birlikte farklı kontrol yöntemlerinin uygulanması ve bu kontrol yöntemlerinin karşılaştırılması ile bu başarının sonuçları ortaya konulabilecektir. Bu çalışmada üzerine silah kulesi yerleştirilmiş dört ayaklı bir robotun savunma sanayisinde kullanılabileceği ve namlu stabilizasyonunun kayan kipli kontrol ile gerçekleştirilebileceği ortaya konulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Işık H. 2016. Namlu İçerisindeki Balistik Parametrelerin Modellenmesi. The Journal of Defense Sciences, 15: 159.
- [2] Afacan K. 2004. Bir Stabilizasyon Sisteminin Modellenmesi ve Kontrolü. Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 89s, Ankara.
- [3] Songül S. 2014. Tank Namlusu Stabilizasyon Sisteminin Arduino ile Uygulanması ve Deneysel Düzeneginin Hazırlanması. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 66s, Edirne.
- [4] Gümüşay Ö. 2006. Herhangi Bir Araziden Gelen Bozucu Etkiler Altındaki Taret Alt Sistemlerinin Akıllı Stabilizasyon Denetimi. Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 167s, Ankara.

- [5] Korobiichuk I. 2016. Mathematical Model of Precision Sensor for an Automatic Weapons Stabilizer System. *Measurement*, 89: 151-158.
- [6] Kline A., Ahner D., Hill R. 2019. The Weapon-Target Assignment Problem. *Computer and Operations Research*, 105: 226-236.
- [7] Gor M.M., Pathak P.M., Samantaray A.K., Yang J.M., Kwak S.W. 2015. Control Oriented Model-Based Simulation and Experimental Studies on a Compliant Legged Quadruped Robot. *Robotics and Autonomous Systems*, 72: 217-234.
- [8] Ganesh K.K., Pathak P.M. 2013. Dynamic Modelling & Simulation of a Four Legged Jumping Robot with Compliant Legs. *Robotics and Autonomous Systems*, 61: 221-228.
- [9] Gao, Z., Shi, Q., Fukuda, T., Li, C., Huang, Q. 2019. An overview of biomimetic robots with animal behaviours. *Neurocomputing*, 332: 339-350.
- [10] Dhaoudai R., Hatab A.A. 2013. Dynamic Modelling of Differential-Drive Mobile Robots Using Lagrange and Newton-Euler Methodologies: A Unified Framework. *Advanced in Robotics and Automation*, 2: 3.
- [11] Beckers T., Kulić D., Hirche S. 2019. Stable Gaussian process based tracking control of Euler-Lagrange systems. *Automatica*, 103: 390-397.
- [12] Goodwin C.G., Graebe S.F., Salgado M.E. 2000. *Control System Design*. Prentice Hall, pp: 158-159.
- [13] Jakimovski B. 2011. *Biologically Inspired Approaches for Locomotion, Anomaly Detection and Reconfiguration for Walking Robots*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [14] Pei Z., Song L., Chen B., Guo X. 2012. Adaptive Control of a Quadruped Robot Based on Central Pattern Generators, *IEEE*.
- [15] Santos C.P., Matos V. 2011. Gait Transition and Modulation in a Quadruped Robot: A Brainstem-Like Modulation Approach. *Robotics and Autonomous Systems*, 59: 620-634.
- [16] Rahmat M.S., Hudha K., Idris A.M., Amer N.H. 2016. Sliding Mode Control of Target Tracking System for Two Degrees of Freedom Gun Turret Model. *Advanced in Military Technology*, 11 (1): 13-28.
- [17] Young K.D., Utkin V.I., Ozguner U. 1999. A Control Engineer's Guide to Sliding Mode Control. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 7 (3): 328-342.
- [18] Edwards C., Spurgeon S.K. 1998. *Sliding Mode Control. Theory and Applications*, London, Taylor and Francis.

Ekler

1.

$$\begin{aligned}
 L = & \frac{1}{2}M\dot{x}^2 + \frac{1}{2}M\dot{y}^2 + \frac{1}{2}I\dot{\theta}^2 + \frac{m_1\dot{x}^2}{2} + \frac{m_1\dot{y}^2}{2} + \frac{m_1L^2\dot{\theta}^2}{8} + \frac{m_1L_1^2\dot{\theta}_1^2}{2} + \frac{m_1L\dot{x}\dot{\theta}\sin\theta}{2} - m_1\dot{x}L_1\dot{\theta}_1\sin\theta_1 \\
 & - \frac{m_1L\dot{y}\dot{\theta}\cos\theta}{2} + m_1\dot{y}L_1\dot{\theta}_1\cos\theta_1 - \frac{m_1LL_1\dot{\theta}_1\cos(\theta-\theta_1)}{2} + \frac{m_2\dot{x}^2}{2} + \frac{m_2\dot{y}^2}{2} + \frac{m_2L^2\dot{\theta}^2}{8} + \frac{m_2L_2^2\dot{\theta}_2^2}{2} \\
 & - \frac{m_2L\dot{x}\dot{\theta}\sin\theta}{2} - m_2\dot{x}L_2\dot{\theta}_2\sin\theta_2 + m_2\dot{y}L_2\dot{\theta}_2\cos\theta_2 + \frac{m_2L\dot{y}\dot{\theta}\cos\theta}{2} + \frac{m_2LL_2\dot{\theta}_2\cos(\theta-\theta_2)}{2} + \frac{m_3\dot{x}^2}{2} \\
 & + \frac{m_3\dot{y}^2}{2} + \frac{m_3L^2\dot{\theta}^2}{8} + \frac{m_3L_3^2\dot{\theta}_1^2}{2} + \frac{m_3L_3^2(\dot{\theta}_1+\dot{\theta}_3)^2}{2} + \frac{m_3L\dot{x}\dot{\theta}\sin\theta}{2} - m_3\dot{x}L_1\dot{\theta}_1\sin\theta_1 \\
 & - m_3\dot{x}L_3(\dot{\theta}_1+\dot{\theta}_3)\sin(\theta_1+\theta_3) + m_3\dot{y}L_1\dot{\theta}_1\cos\theta_1 - \frac{m_3L\dot{y}\dot{\theta}\cos\theta}{2} + m_3\dot{y}L_3(\dot{\theta}_1+\dot{\theta}_3)\cos(\theta_1+\theta_3) \\
 & - \frac{m_3LL_1\dot{\theta}_1\cos(\theta-\theta_1)}{2} - \frac{m_3LL_3\dot{\theta}(\dot{\theta}_1+\dot{\theta}_3)\cos(\theta-\theta_1-\theta_3)}{2} + m_3L_1L_3\dot{\theta}_1(\dot{\theta}_1+\dot{\theta}_3)\cos\theta_3 + \frac{m_4\dot{x}^2}{2} \\
 & + \frac{m_4\dot{y}^2}{2} + \frac{m_4L^2\dot{\theta}^2}{8} + \frac{m_4L_4^2\dot{\theta}_2^2}{2} + \frac{m_4L_4^2(\dot{\theta}_2+\dot{\theta}_4)^2}{2} - \frac{m_4L\dot{x}\dot{\theta}\sin\theta}{2} - m_4\dot{x}L_4(\dot{\theta}_2+\dot{\theta}_4)\sin(\theta_2+\theta_4) \\
 & - m_4\dot{x}L_2\dot{\theta}_2\sin\theta_2 + \frac{m_4L\dot{y}\dot{\theta}\cos\theta}{2} + \frac{m_4LL_2\dot{\theta}_2\cos(\theta-\theta_2)}{2} + \frac{m_4LL_4\dot{\theta}(\dot{\theta}_2+\dot{\theta}_4)\cos(\theta-\theta_2-\theta_4)}{2} \\
 & + m_4L_2L_4\dot{\theta}_2(\dot{\theta}_2+\dot{\theta}_4)\cos\theta_4 + \frac{m_5\dot{x}^2}{2} + \frac{m_5\dot{y}^2}{2} + \frac{m_5L^2\dot{\theta}^2}{8} + \frac{m_5L_5^2\dot{\theta}_5^2}{2} + \frac{m_5L\dot{x}\dot{\theta}\sin\theta}{2} - \frac{m_5L\dot{y}\dot{\theta}\cos\theta}{2} \\
 & - m_5\dot{x}L_5\dot{\theta}_5\sin\theta_5 + m_5\dot{y}L_5\dot{\theta}_5\cos\theta_5 - \frac{m_5LL_5\dot{\theta}_5\cos(\theta-\theta_5)}{2} + \frac{m_6\dot{x}^2}{2} + \frac{m_6\dot{y}^2}{2} + \frac{m_6L^2\dot{\theta}^2}{8} + \frac{m_6L_6^2\dot{\theta}_6^2}{2} \\
 & - \frac{m_6L\dot{x}\dot{\theta}\sin\theta}{2} - m_6\dot{x}L_6\dot{\theta}_6\sin\theta_6 + \frac{m_6L\dot{y}\dot{\theta}\cos\theta}{2} + m_6\dot{y}L_6\dot{\theta}_6\cos\theta_6 + \frac{m_7\dot{x}^2}{2} + \frac{m_7\dot{y}^2}{2} + \frac{m_7L^2\dot{\theta}^2}{8} \\
 & + \frac{m_7L_5^2\dot{\theta}_5^2}{2} + \frac{m_7L_7^2(\dot{\theta}_5+\dot{\theta}_7)^2}{2} + \frac{m_7L\dot{x}\dot{\theta}\sin\theta}{2} - m_7\dot{x}L_5\dot{\theta}_5\sin\theta_5 - m_7\dot{x}L_7(\dot{\theta}_5+\dot{\theta}_7)\sin(\theta_5+\theta_7) \\
 & - \frac{m_7L\dot{y}\dot{\theta}\cos\theta}{2} + m_7\dot{y}L_5\dot{\theta}_5\cos\theta_5 + m_7\dot{y}L_7(\dot{\theta}_5+\dot{\theta}_7)\cos(\theta_5+\theta_7) - \frac{m_7LL_5\dot{\theta}_5\cos(\theta-\theta_5)}{2} \\
 & - \frac{m_7LL_7\dot{\theta}(\dot{\theta}_5+\dot{\theta}_7)\cos(\theta-\theta_5-\theta_7)}{2} + m_7L_5L_7\dot{\theta}_5(\dot{\theta}_5+\dot{\theta}_7)\cos\theta_7 + \frac{m_8\dot{x}^2}{2} + \frac{m_8\dot{y}^2}{2} + \frac{m_8L^2\dot{\theta}^2}{8} \\
 & + \frac{m_8L_6^2\dot{\theta}_6^2}{2} + \frac{m_8L_8^2(\dot{\theta}_6+\dot{\theta}_8)^2}{2} - \frac{m_8L\dot{x}\dot{\theta}\sin\theta}{2} - m_8\dot{x}L_8(\dot{\theta}_6+\dot{\theta}_8)\sin(\theta_6+\theta_8) + m_8\dot{y}L_6\dot{\theta}_6\cos\theta_6 \\
 & - m_8\dot{x}L_6\dot{\theta}_6\sin\theta_6 + \frac{m_8L\dot{y}\dot{\theta}\cos\theta}{2} + m_8\dot{y}L_8(\dot{\theta}_6+\dot{\theta}_8)\cos(\theta_6+\theta_8) + \frac{m_8LL_6\dot{\theta}_6\cos(\theta-\theta_6)}{2} \\
 & + m_8L_6L_8\dot{\theta}_6(\dot{\theta}_6+\dot{\theta}_8)\cos\theta_8 + \frac{m_8LL_8\dot{\theta}(\dot{\theta}_6+\dot{\theta}_8)\cos(\theta-\theta_6-\theta_8)}{2} + \frac{m_n\dot{x}^2}{2} + \frac{m_n\dot{y}^2}{2} + \frac{m_n a^2\dot{\theta}^2}{2} \\
 & + \frac{m_n b^2(\alpha+\dot{\theta})^2}{2} - m_n\dot{x}a\dot{\theta}\cos\theta - m_n\dot{x}b(\alpha+\dot{\theta})\sin(\alpha+\theta) - m_n\dot{y}a\dot{\theta}\sin\theta + m_1g\frac{L}{2}\sin\theta \\
 &) + m_nab\dot{\theta}(\alpha+\dot{\theta})\sin\alpha - Mgy - m_1gy - m_1gL_1\sin\theta_1 - m_2gy - m_2g\frac{L}{2}\sin\theta - m_2gL_2\sin\theta_2 \\
 & - m_3gy + m_3g\frac{L}{2}\sin\theta - m_3gL_1\sin\theta_1 - m_3gL_3\sin(\theta_1+\theta_3) - m_4gy + m_4g\frac{L}{2}\sin\theta \\
 & - m_4gL_2\sin\theta_2 - m_4gL_2\sin(\theta_2+\theta_4) - m_5gy + m_5g\frac{L}{2}\sin\theta - m_5gL_5\sin\theta_5 - m_6gy \\
 & - m_6g\frac{L}{2}\sin\theta - m_6gL_6\sin\theta_6 - m_7gy + m_7g\frac{L}{2}\sin\theta - m_7gL_5\sin\theta_5 - m_8gy + m_8g\frac{L}{2}\sin\theta \\
 & - m_7gL_7\sin(\theta_5+\theta_7) - m_8gL_6\sin\theta_6 - m_ngy - m_nga\sin(\alpha+\theta) - m_nga\cos\theta
 \end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned}
 \sum F_x = & M\ddot{x} + m_1\ddot{x} + \frac{m_1L\ddot{\theta}\sin\theta}{2} + \frac{m_1L\dot{\theta}^2\cos\theta}{2} - m_1L_1\ddot{\theta}_1\sin\theta_1 - m_1L_1\dot{\theta}_1^2\cos\theta_1 + m_2\ddot{x} - \frac{m_2L\ddot{\theta}\sin\theta}{2} \\
 & - \frac{m_2L\dot{\theta}^2\cos\theta}{2} - m_2L_2\ddot{\theta}_2\sin\theta_2 - m_2L_2\dot{\theta}_2^2\cos\theta_2 + m_3\ddot{x} + \frac{m_3L\ddot{\theta}\sin\theta}{2} + \frac{m_3L\dot{\theta}^2\cos\theta}{2} - m_3L_1\ddot{\theta}_1\sin\theta_1 \\
 & - m_3L_1\dot{\theta}_1^2\cos\theta_1 - m_3L_3(\ddot{\theta}_1+\ddot{\theta}_3)\sin(\theta_1+\theta_3) - m_3L_3(\dot{\theta}_1+\dot{\theta}_3)^2\cos(\theta_1+\theta_3) + m_4\ddot{x}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{m_4L\ddot{\theta} \sin \theta}{2} - \frac{m_4L\dot{\theta}^2 \cos \theta}{2} - m_4L_2\ddot{\theta}_2 \sin \theta_2 - m_4L_2\dot{\theta}_2^2 \cos \theta_2 - m_4L_4(\ddot{\theta}_2 + \ddot{\theta}_4) \sin(\theta_2 + \theta_4) \\
 & -m_4L_4(\dot{\theta}_2 + \dot{\theta}_4)^2 \cos(\theta_2 + \theta_4) + m_5\ddot{x} + \frac{m_5L\ddot{\theta} \sin \theta}{2} + \frac{m_5L\dot{\theta}^2 \cos \theta}{2} - m_5L_5\ddot{\theta}_5 \sin \theta_5 - m_5L_5\dot{\theta}_5^2 \cos \theta_5 + m_6\ddot{x} \\
 & -\frac{m_6L\ddot{\theta} \sin \theta}{2} - \frac{m_6L\dot{\theta}^2 \cos \theta}{2} - m_6L_6\ddot{\theta}_6 \sin \theta_6 - m_6L_6\dot{\theta}_6^2 \cos \theta_6 + m_7\ddot{x} + \frac{m_7L\ddot{\theta} \sin \theta}{2} + \frac{m_7L\dot{\theta}^2 \cos \theta}{2} \\
 & -m_7L_5\ddot{\theta}_5 \sin \theta_5 - m_7L_5\dot{\theta}_5^2 \cos \theta_5 - m_7L_7(\ddot{\theta}_5 + \ddot{\theta}_7) \sin(\theta_5 + \theta_7) - m_7L_7(\dot{\theta}_5 + \dot{\theta}_7)^2 \cos(\theta_5 + \theta_7) \\
 & + m_8\ddot{x} - \frac{m_8L\ddot{\theta} \sin \theta}{2} - \frac{m_8L\dot{\theta}^2 \cos \theta}{2} - m_8L_6\ddot{\theta}_6 \sin \theta_6 - m_8L_6\dot{\theta}_6^2 \cos \theta_6 - m_8L_8(\ddot{\theta}_6 + \ddot{\theta}_8) \sin(\theta_6 + \theta_8) \\
 & -m_8L_8(\dot{\theta}_6 + \dot{\theta}_8)^2 \cos(\theta_6 + \theta_8) + m_n\ddot{x} - m_n a\ddot{\theta} \cos \theta + m_n a\dot{\theta}^2 \sin \theta - m_n b(\ddot{\alpha} + \ddot{\theta}) \sin(\alpha + \theta) \\
 & -m_n b(\dot{\alpha} + \dot{\theta})^2 \cos(\alpha + \theta)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Sigma F_y = & M\ddot{y} + m_1\ddot{y} - \frac{m_1L\ddot{\theta} \cos \theta}{2} + \frac{m_1L\dot{\theta}^2 \sin \theta}{2} + m_1L_1\ddot{\theta}_1 \cos \theta_1 - m_1L_1\dot{\theta}_1^2 \sin \theta_1 + m_2\ddot{y} + \frac{m_2L\ddot{\theta} \cos \theta}{2} - \frac{m_2L\dot{\theta}^2 \sin \theta}{2} \\
 & + m_2L_2\ddot{\theta}_2 \cos \theta_2 - m_2L_2\dot{\theta}_2^2 \sin \theta_2 + m_3\ddot{y} - \frac{m_3L\ddot{\theta} \cos \theta}{2} + \frac{m_3L\dot{\theta}^2 \sin \theta}{2} + m_3L_1\ddot{\theta}_1 \cos \theta_1 - m_3L_1\dot{\theta}_1^2 \sin \theta_1 \\
 & + m_3L_3(\ddot{\theta}_1 + \ddot{\theta}_3) \cos(\theta_1 + \theta_3) - m_3L_3(\dot{\theta}_1 + \dot{\theta}_3)^2 \sin(\theta_1 + \theta_3) + m_4\ddot{y} + \frac{m_4L\ddot{\theta} \cos \theta}{2} - \frac{m_4L\dot{\theta}^2 \sin \theta}{2} \\
 & + m_4L_2\ddot{\theta}_2 \cos \theta_2 - m_4L_2\dot{\theta}_2^2 \sin \theta_2 + m_4L_4(\ddot{\theta}_2 + \ddot{\theta}_4) \cos(\theta_2 + \theta_4) - m_4L_4(\dot{\theta}_2 + \dot{\theta}_4)^2 \sin(\theta_2 + \theta_4) + m_5\ddot{y} \\
 & - \frac{m_5L\ddot{\theta} \cos \theta}{2} + \frac{m_5L\dot{\theta}^2 \sin \theta}{2} + m_5L_5\ddot{\theta}_5 \cos \theta_5 - m_5L_5\dot{\theta}_5^2 \sin \theta_5 + m_6\ddot{y} + \frac{m_6L\ddot{\theta} \cos \theta}{2} - \frac{m_6L\dot{\theta}^2 \sin \theta}{2} \\
 & + m_6L_6\ddot{\theta}_6 \cos \theta_6 - m_6L_6\dot{\theta}_6^2 \sin \theta_6 + m_7\ddot{y} - \frac{m_7L\ddot{\theta} \cos \theta}{2} + \frac{m_7L\dot{\theta}^2 \sin \theta}{2} + m_7L_5\ddot{\theta}_5 \cos \theta_5 - m_7L_5\dot{\theta}_5^2 \sin \theta_5 \\
 & + m_7L_7(\ddot{\theta}_5 + \ddot{\theta}_7) \cos(\theta_5 + \theta_7) - m_7L_7(\dot{\theta}_5 + \dot{\theta}_7)^2 \sin(\theta_5 + \theta_7) + m_8\ddot{y} + \frac{m_8L\ddot{\theta} \cos \theta}{2} - \frac{m_8L\dot{\theta}^2 \sin \theta}{2} \\
 & + m_8L_6\ddot{\theta}_6 \cos \theta_6 - m_8L_6\dot{\theta}_6^2 \sin \theta_6 + m_8L_8(\ddot{\theta}_6 + \ddot{\theta}_8) \cos(\theta_6 + \theta_8) - m_8L_8(\dot{\theta}_6 + \dot{\theta}_8)^2 \sin(\theta_6 + \theta_8) \\
 & + m_n\ddot{y} - m_n a\ddot{\theta} \sin \theta - m_n a\dot{\theta}^2 \cos \theta + m_n b(\ddot{\alpha} + \ddot{\theta}) \cos(\alpha + \theta) - m_n b(\dot{\alpha} + \dot{\theta})^2 \sin(\alpha + \theta) + Mg \\
 & + m_1g + m_2g + m_3g + m_4g + m_5g + m_6g + m_7g + m_8g + m_ng
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \tau = & I\ddot{\theta} + \frac{m_1L^2\ddot{\theta}}{4} + \frac{m_1L\dot{x} \sin \theta}{2} - \frac{m_1L\dot{y} \cos \theta}{2} - \frac{m_1LL_1\dot{\theta}_1 \cos(\theta - \theta_1)}{2} + \frac{m_1LL_1\dot{\theta}_1(\dot{\theta} - \dot{\theta}_1) \sin(\theta - \theta_1)}{2} + \frac{m_2L^2\ddot{\theta}}{4} - \frac{m_2L\dot{x} \sin \theta}{2} \\
 & + \frac{m_2L\dot{y} \cos \theta}{2} + \frac{m_2LL_2\dot{\theta}_2 \cos(\theta - \theta_2)}{2} - \frac{m_2LL_2\dot{\theta}_2(\dot{\theta} - \dot{\theta}_2) \sin(\theta - \theta_2)}{2} + \frac{m_3L^2\ddot{\theta}}{4} + \frac{m_3L\dot{x} \sin \theta}{2} + \frac{m_3LL_3\dot{\theta}_3(\dot{\theta} - \dot{\theta}_3) \sin(\theta - \theta_3)}{2} \\
 & - \frac{m_3LL_3(\dot{\theta}_1 + \dot{\theta}_3) \cos(\theta - \theta_1 - \theta_3)}{2} + \frac{m_3LL_3(\dot{\theta}_1 + \dot{\theta}_3)(\dot{\theta} - \dot{\theta}_1 - \dot{\theta}_3) \sin(\theta - \theta_1 - \theta_3)}{2} + \frac{m_4L^2\ddot{\theta}}{4} - \frac{m_4L\dot{x} \sin \theta}{2} + \frac{m_4L\dot{y} \cos \theta}{2} \\
 & + \frac{m_4LL_2\dot{\theta}_2 \cos(\theta - \theta_2)}{2} - \frac{m_4LL_2\dot{\theta}_2(\dot{\theta} - \dot{\theta}_2) \sin(\theta - \theta_2)}{2} + \frac{m_4LL_4(\ddot{\theta}_2 + \ddot{\theta}_4) \cos(\theta - \theta_2 - \theta_4)}{2} - \frac{m_4LL_4(\dot{\theta}_2 + \dot{\theta}_4)(\dot{\theta} - \dot{\theta}_2 - \dot{\theta}_4) \sin(\theta - \theta_2 - \theta_4)}{2} \\
 & + \frac{m_5L^2\ddot{\theta}}{4} + \frac{m_5L\dot{x} \sin \theta}{2} - \frac{m_5L\dot{y} \cos \theta}{2} - \frac{m_5LL_5\dot{\theta}_5 \cos(\theta - \theta_5)}{2} + \frac{m_5LL_5\dot{\theta}_5(\dot{\theta} - \dot{\theta}_5) \sin(\theta - \theta_5)}{2} + \frac{m_6L^2\ddot{\theta}}{4} - \frac{m_6L\dot{x} \sin \theta}{2} \\
 & + \frac{m_6L\dot{y} \cos \theta}{2} + \frac{m_6LL_6\dot{\theta}_6 \cos(\theta - \theta_6)}{2} - \frac{m_6LL_6\dot{\theta}_6(\dot{\theta} - \dot{\theta}_6) \sin(\theta - \theta_6)}{2} + \frac{m_7L^2\ddot{\theta}}{4} + \frac{m_7L\dot{x} \sin \theta}{2} - \frac{m_7L\dot{y} \cos \theta}{2} - \frac{m_7LL_5\dot{\theta}_5 \cos(\theta - \theta_5)}{2} \\
 & + \frac{m_7LL_7\dot{\theta}_5(\dot{\theta} - \dot{\theta}_5) \sin(\theta - \theta_5)}{2} - \frac{m_7LL_7(\dot{\theta}_5 + \dot{\theta}_7) \cos(\theta - \theta_5 - \theta_7)}{2} + \frac{m_7LL_7(\dot{\theta}_5 + \dot{\theta}_7)(\dot{\theta} - \dot{\theta}_5 - \dot{\theta}_7) \sin(\theta - \theta_5 - \theta_7)}{2} + \frac{m_8L^2\ddot{\theta}}{4} - \frac{m_8L\dot{x} \sin \theta}{2} \\
 & + \frac{m_8L\dot{y} \cos \theta}{2} + \frac{m_8LL_6\dot{\theta}_6 \cos(\theta - \theta_6)}{2} - \frac{m_8LL_6\dot{\theta}_6(\dot{\theta} - \dot{\theta}_6) \sin(\theta - \theta_6)}{2} + \frac{m_8LL_8(\ddot{\theta}_6 + \ddot{\theta}_8) \cos(\theta - \theta_6 - \theta_8)}{2} - \frac{m_1LL_1\dot{\theta}_1 \sin(\theta - \theta_1)}{2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{m_8 L L_8 (\dot{\theta}_6 + \dot{\theta}_8) (\dot{\theta} - \dot{\theta}_6 - \dot{\theta}_8) \sin(\theta - \theta_6 - \theta_8)}{2} + \frac{m_2 L L_2 \dot{\theta} \ddot{\theta}_2 \sin(\theta - \theta_2)}{2} - \frac{m_3 L L_1 \dot{\theta} \dot{\theta}_1 \sin(\theta - \theta_1)}{2} - \frac{m_3 L L_3 \dot{\theta} (\dot{\theta}_1 + \dot{\theta}_3) \sin(\theta - \theta_1 - \theta_3)}{2} \\
 & + \frac{m_4 L L_2 \dot{\theta} \ddot{\theta}_2 \sin(\theta - \theta_2)}{2} + \frac{m_4 L L_4 \dot{\theta} (\dot{\theta}_2 + \dot{\theta}_4) \sin(\theta - \theta_2 - \theta_4)}{2} - \frac{m_5 L L_5 \dot{\theta} \ddot{\theta}_5 \sin(\theta - \theta_5)}{2} + \frac{m_6 L L_6 \dot{\theta} \ddot{\theta}_6 \sin(\theta - \theta_6)}{2} \\
 & - \frac{m_7 L L_5 \dot{\theta} \ddot{\theta}_5 \sin(\theta - \theta_5)}{2} - \frac{m_7 L L_7 \dot{\theta} (\dot{\theta}_5 + \dot{\theta}_7) \sin(\theta - \theta_5 - \theta_7)}{2} + \frac{m_8 L L_6 \dot{\theta} \ddot{\theta}_6 \sin(\theta - \theta_6)}{2} + \frac{m_8 L L_8 \dot{\theta} (\dot{\theta}_6 + \dot{\theta}_8) \sin(\theta - \theta_6 - \theta_8)}{2} \\
 & + m_n a^2 \ddot{\theta} + m_n b^2 \ddot{\theta} + m_n b^2 \ddot{\alpha} - m_n \ddot{x} a \cos \theta - m_n \ddot{x} b \sin(\alpha + \theta) - m_n \ddot{y} a \sin \theta + m_n \ddot{y} b \cos(\alpha + \theta) \\
 & + m_n \ddot{\alpha} a b \sin \alpha + m_n a b \ddot{\alpha}^2 \cos \alpha - m_5 g \frac{L}{2} \cos \theta + m_6 g \frac{L}{2} \cos \theta - m_7 g \frac{L}{2} \cos \theta + m_8 g \frac{L}{2} \cos \theta - m_n g a \sin \theta \\
 & + 2 m_n a b \dot{\theta} \sin \alpha + 2 m_n a b \dot{\theta} \dot{\alpha} \cos \alpha - m_1 g \frac{L}{2} \cos \theta + m_2 g \frac{L}{2} \cos \theta - m_3 g \frac{L}{2} \cos \theta + m_4 g \frac{L}{2} \cos \theta \\
 & + m_n g b \cos(\alpha + \theta)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \tau_1 = & m_1 L_1^2 \ddot{\theta}_1 - m_1 L_1 \ddot{x} \sin \theta_1 + m_1 L_1 \ddot{y} \cos \theta_1 - \frac{m_1 L L_1 \ddot{\theta} \cos(\theta - \theta_1)}{2} + \frac{m_1 L L_1 \dot{\theta} (\dot{\theta} - \dot{\theta}_1) \sin(\theta - \theta_1)}{2} + m_3 L_1^2 \ddot{\theta}_1 \\
 & + m_3 L_3^2 \ddot{\theta}_3 + m_3 L_3^2 \ddot{\theta}_1 - m_3 L_1 \ddot{x} \sin \theta_1 - m_3 L_3 \ddot{x} \sin(\theta_1 + \theta_3) + m_3 L_1 \ddot{y} \cos \theta_1 + m_3 L_3 \ddot{y} \cos(\theta_1 + \theta_3) \\
 & - \frac{m_3 L L_1 \ddot{\theta} \cos(\theta - \theta_1)}{2} + \frac{m_1 L L_1 \dot{\theta} (\dot{\theta} - \dot{\theta}_1) \sin(\theta - \theta_1)}{2} - \frac{m_3 L L_3 \ddot{\theta} \cos(\theta - \theta_1 - \theta_3)}{2} + \frac{m_3 L L_3 \dot{\theta} (\dot{\theta} - \dot{\theta}_1 - \dot{\theta}_3) \sin(\theta - \theta_1 - \theta_3)}{2} \\
 & + 2 m_3 L_1 L_3 \ddot{\theta}_1 \cos \theta_3 - 2 m_3 L_1 L_3 \dot{\theta}_1 \dot{\theta}_3 \sin \theta_3 + m_3 L_1 L_3 \ddot{\theta}_3 \cos \theta_3 - m_3 L_1 L_3 \dot{\theta}_3^2 \sin \theta_3 + \frac{m_1 L L_1 \dot{\theta} \dot{\theta}_1 \sin(\theta - \theta_1)}{2} \\
 & + \frac{m_3 L L_1 \dot{\theta} \dot{\theta}_1 \sin(\theta - \theta_1)}{2} + \frac{m_3 L L_3 \dot{\theta} (\dot{\theta}_1 + \dot{\theta}_3) \sin(\theta - \theta_1 - \theta_3)}{2} + m_1 g L_1 \cos \theta_1 + m_3 g L_1 \cos \theta_1 + m_3 g L_3 \cos(\theta_1 + \theta_3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \tau_2 = & m_2 L_2^2 \ddot{\theta}_2 - m_2 L_2 \ddot{x} \sin \theta_2 + m_2 L_2 \ddot{y} \cos \theta_2 + \frac{m_2 L L_2 \ddot{\theta} \cos(\theta - \theta_2)}{2} - \frac{m_2 L L_2 \dot{\theta} (\dot{\theta} - \dot{\theta}_2) \sin(\theta - \theta_2)}{2} + m_4 L_2^2 \ddot{\theta}_2 \\
 & + m_4 L_4^2 \ddot{\theta}_2 + m_4 L_2^2 \ddot{\theta}_4 - m_4 L_2 \ddot{x} \sin \theta_2 - m_4 L_4 \ddot{x} \sin(\theta_2 + \theta_4) + m_4 L_2 \ddot{y} \cos \theta_2 + m_4 L_4 \ddot{y} \cos(\theta_2 + \theta_4) \\
 & + \frac{m_4 L L_2 \ddot{\theta} \cos(\theta - \theta_2)}{2} - \frac{m_4 L L_2 \dot{\theta} (\dot{\theta} - \dot{\theta}_2) \sin(\theta - \theta_2)}{2} + \frac{m_4 L L_4 \ddot{\theta} \cos(\theta - \theta_2 - \theta_4)}{2} - \frac{m_4 L L_4 \dot{\theta} (\dot{\theta} - \dot{\theta}_2 - \dot{\theta}_4) \sin(\theta - \theta_2 - \theta_4)}{2} \\
 & + 2 m_4 L_2 L_4 \ddot{\theta}_2 \cos \theta_4 - 2 m_4 L_2 L_4 \dot{\theta}_2 \dot{\theta}_4 \sin \theta_4 + m_4 L_2 L_4 \ddot{\theta}_4 \cos \theta_4 - m_4 L_2 L_4 \dot{\theta}_4^2 \sin \theta_4 - \frac{m_2 L L_2 \dot{\theta} \dot{\theta}_2 \sin(\theta - \theta_2)}{2} \\
 & - \frac{m_4 L L_2 \dot{\theta} \dot{\theta}_2 \sin(\theta - \theta_2)}{2} - \frac{m_4 L L_4 \dot{\theta} (\dot{\theta}_2 + \dot{\theta}_4) \sin(\theta - \theta_2 - \theta_4)}{2} + m_2 g L_2 \cos \theta_2 + m_4 g L_2 \cos \theta_2 + m_4 g L_4 \cos(\theta_2 + \theta_4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \tau_3 = & m_3 L_3^2 \ddot{\theta}_1 + m_3 L_3^2 \ddot{\theta}_3 - m_3 L_3 \ddot{x} \sin(\theta_1 + \theta_3) + m_3 L_3 \ddot{y} \cos(\theta_1 + \theta_3) - \frac{m_3 L L_3 \ddot{\theta} \cos(\theta - \theta_1 - \theta_3)}{2} \\
 & + \frac{m_3 L L_3 \dot{\theta} (\dot{\theta} - \dot{\theta}_1 - \dot{\theta}_3) \sin(\theta - \theta_1 - \theta_3)}{2} + m_3 L_1 L_3 \ddot{\theta}_1 \cos \theta_3 - m_3 L_1 L_3 \dot{\theta}_1 \dot{\theta}_3 \sin \theta_3 + \frac{m_3 L L_3 \dot{\theta} (\dot{\theta}_1 + \dot{\theta}_3) \sin(\theta - \theta_1 - \theta_3)}{2} \\
 & + m_3 L_1 L_3 \dot{\theta}_1 (\dot{\theta}_1 + \dot{\theta}_3) \sin \theta_3 + m_3 g L_3 \cos(\theta_1 + \theta_3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \tau_4 = & m_4 L_4^2 \ddot{\theta}_2 + m_4 L_4^2 \ddot{\theta}_4 - m_4 L_4 \ddot{x} \sin(\theta_2 + \theta_4) + m_4 L_4 \ddot{y} \cos(\theta_2 + \theta_4) + \frac{m_4 L L_4 \ddot{\theta} \cos(\theta - \theta_2 - \theta_4)}{2} \\
 & - \frac{m_4 L L_4 \dot{\theta} (\dot{\theta} - \dot{\theta}_2 - \dot{\theta}_4) \sin(\theta - \theta_2 - \theta_4)}{2} + m_4 L_2 L_4 \ddot{\theta}_2 \cos \theta_4 - m_4 L_2 L_4 \dot{\theta}_2 \dot{\theta}_4 \sin \theta_4 - \frac{m_4 L L_4 \dot{\theta} (\dot{\theta}_2 + \dot{\theta}_4) \sin(\theta - \theta_2 - \theta_4)}{2} \\
 & + m_4 L_2 L_4 \dot{\theta}_2 (\dot{\theta}_2 + \dot{\theta}_4) \sin \theta_4 + m_4 g L_4 \cos(\theta_2 + \theta_4)
 \end{aligned}$$

$$\tau_5 = m_5 L_5^2 \ddot{\theta}_5 - m_5 L_5 \ddot{x} \sin \theta_5 + m_5 L_5 \ddot{y} \cos \theta_5 - \frac{m_5 L L_5 \ddot{\theta} \cos(\theta - \theta_5)}{2} + \frac{m_5 L L_5 \dot{\theta} (\dot{\theta} - \dot{\theta}_5) \sin(\theta - \theta_5)}{2} + m_7 L_5^2 \ddot{\theta}_5$$

$$\begin{aligned}
 &+m_7L_7^2\ddot{\theta}_7 + m_7L_7^2\ddot{\theta}_5 - m_7L_5\ddot{x} \sin \theta_5 - m_7L_7\ddot{x} \sin(\theta_5 + \theta_7) + m_7L_5\ddot{y} \cos \theta_5 + m_7L_7\ddot{y} \cos(\theta_5 + \theta_7) \\
 &- \frac{m_7LL_5\ddot{\theta} \cos(\theta-\theta_5)}{2} + \frac{m_5LL_5\dot{\theta}(\dot{\theta}-\dot{\theta}_5) \sin(\theta-\theta_5)}{2} - \frac{m_7LL_7\ddot{\theta} \cos(\theta-\theta_5-\theta_7)}{2} + \frac{m_7LL_7\dot{\theta}(\dot{\theta}-\dot{\theta}_5-\dot{\theta}_7) \sin(\theta-\theta_5-\theta_7)}{2} \\
 &+2m_7L_5L_7\ddot{\theta}_5 \cos \theta_7 - 2m_7L_5L_7\dot{\theta}_5\dot{\theta}_7 \sin \theta_7 + m_7L_5L_7\ddot{\theta}_7 \cos \theta_7 - m_7L_5L_7\dot{\theta}_7^2 \sin \theta_7 + \frac{m_5LL_5\dot{\theta}_5 \sin(\theta-\theta_5)}{2} \\
 &+ \frac{m_7LL_5\dot{\theta}_5 \sin(\theta-\theta_5)}{2} + \frac{m_7LL_7\dot{\theta}(\dot{\theta}_5+\dot{\theta}_7) \sin(\theta-\theta_5-\theta_7)}{2} + m_5gL_5 \cos \theta_5 + m_7gL_5 \cos \theta_5 + m_7gL_7 \cos(\theta_5 + \theta_7)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \tau_6 = & m_6L_6^2\ddot{\theta}_6 - m_6L_6\ddot{x} \sin \theta_6 + m_6L_6\ddot{y} \cos \theta_6 + \frac{m_6LL_6\ddot{\theta} \cos(\theta-\theta_6)}{2} - \frac{m_6LL_6\dot{\theta}(\dot{\theta}-\dot{\theta}_6) \sin(\theta-\theta_6)}{2} + m_8L_6^2\ddot{\theta}_6 \\
 &+ m_8L_8^2\ddot{\theta}_6 + m_8L_6^2\ddot{\theta}_8 - m_8L_6\ddot{x} \sin \theta_6 - m_8L_8\ddot{x} \sin(\theta_6 + \theta_8) + m_8L_6\ddot{y} \cos \theta_6 + m_8L_8\ddot{y} \cos(\theta_6 + \theta_8) \\
 &- \frac{m_8LL_6\dot{\theta}(\dot{\theta}-\dot{\theta}_6) \sin(\theta-\theta_6)}{2} + \frac{m_8LL_8\ddot{\theta} \cos(\theta-\theta_6-\theta_8)}{2} + 2m_8L_6L_8\ddot{\theta}_6 \cos \theta_8 - \frac{m_8LL_8\dot{\theta}(\dot{\theta}-\dot{\theta}_6-\dot{\theta}_8) \sin(\theta-\theta_6-\theta_8)}{2} \\
 &- 2m_8L_6L_8\dot{\theta}_6\dot{\theta}_8 \sin \theta_8 + m_8L_6L_8\ddot{\theta}_8 \cos \theta_8 - m_8L_6L_8\dot{\theta}_8^2 \sin \theta_8 - \frac{m_6LL_6\dot{\theta}_6 \sin(\theta-\theta_6)}{2} - \frac{m_8LL_6\dot{\theta}_6 \sin(\theta-\theta_6)}{2} \\
 &- \frac{m_8LL_8\dot{\theta}(\dot{\theta}_6+\dot{\theta}_8) \sin(\theta-\theta_6-\theta_8)}{2} + m_6gL_6 \cos \theta_6 + m_8gL_6 \cos \theta_6 + m_8gL_8 \cos(\theta_6 + \theta_8)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \tau_7 = & m_7L_7^2\ddot{\theta}_5 + m_7L_7^2\ddot{\theta}_7 - m_7L_7\ddot{x} \sin(\theta_5 + \theta_7) + m_7L_7\ddot{y} \cos(\theta_5 + \theta_7) - \frac{m_7LL_7\ddot{\theta} \cos(\theta-\theta_5-\theta_7)}{2} \\
 &+ \frac{m_7LL_7\dot{\theta}(\dot{\theta}-\dot{\theta}_5-\dot{\theta}_7) \sin(\theta-\theta_5-\theta_7)}{2} + m_7L_5L_7\ddot{\theta}_5 \cos \theta_7 - m_7L_5L_7\dot{\theta}_5\dot{\theta}_7 \sin \theta_7 + \frac{m_7LL_7\dot{\theta}(\dot{\theta}_5+\dot{\theta}_7) \sin(\theta-\theta_5-\theta_7)}{2} \\
 &+ m_7L_5L_7\dot{\theta}_5(\dot{\theta}_5 + \dot{\theta}_7) \sin \theta_7 + m_7gL_7 \cos(\theta_5 + \theta_7)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \tau_8 = & m_8L_8^2\ddot{\theta}_8 + m_8L_8^2\ddot{\theta}_6 - m_8L_8\ddot{x} \sin(\theta_6 + \theta_8) + m_8L_8\ddot{y} \cos(\theta_6 + \theta_8) + \frac{m_8LL_8\ddot{\theta} \cos(\theta-\theta_6-\theta_8)}{2} \\
 &- \frac{m_8LL_8\dot{\theta}(\dot{\theta}-\dot{\theta}_6-\dot{\theta}_8) \sin(\theta-\theta_6-\theta_8)}{2} + m_8L_6L_8\ddot{\theta}_6 \cos \theta_8 - m_8L_6L_8\dot{\theta}_6\dot{\theta}_8 \sin \theta_8 - \frac{m_8LL_8\dot{\theta}(\dot{\theta}_6+\dot{\theta}_8) \sin(\theta-\theta_6-\theta_8)}{2} \\
 &+ m_8L_6L_8\dot{\theta}_6(\dot{\theta}_6 + \dot{\theta}_8) \sin \theta_8 + m_8gL_8 \cos(\theta_6 + \theta_8)
 \end{aligned}$$

3.

$$[J_{R_{omuz}}] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & (-L/2) \cdot \sin \theta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & (L/2) \cdot \cos \theta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$[J_{omuz}] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & (L/2) \cdot \sin \theta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & (-L/2) \cdot \cos \theta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$[J_1] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & (L/2) \cdot \sin \theta - L_1 \cdot \sin \theta_1 & -L_1 \cdot \sin \theta_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & (-L/2) \cdot \cos \theta + L_1 \cdot \cos \theta_1 & L_1 \cdot \cos \theta_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$[J_2] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & (-L/2) \cdot \sin \theta - L_2 \cdot \sin \theta_2 & 0 & -L_2 \cdot \sin \theta_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & (L/2) \cdot \cos \theta + L_2 \cdot \cos \theta_2 & 0 & L_2 \cdot \cos \theta_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$[J_3] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & (L/2) \cdot \sin \theta - L_1 \cdot \sin \theta_1 - L_3 \cdot \sin(\theta_1+\theta_3) & -L_1 \cdot \sin \theta_1 - L_3 \cdot \sin(\theta_1+\theta_3) & 0 & -L_3 \cdot \sin(\theta_1+\theta_3) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & (-L/2) \cdot \cos \theta + L_1 \cdot \cos \theta_1 + L_3 \cdot \cos(\theta_1+\theta_3) & L_1 \cdot \cos \theta_1 + L_3 \cdot \cos(\theta_1+\theta_3) & 0 & L_3 \cdot \cos(\theta_1+\theta_3) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$[J_4] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & (-L/2) \cdot \sin \theta - L_2 \cdot \sin \theta_2 - L_4 \cdot \sin(\theta_2 + \theta_4) & 0 & -L_2 \cdot \sin \theta_2 - L_4 \cdot \sin(\theta_2 + \theta_4) & 0 & 0 & -L_4 \cdot \sin(\theta_2 + \theta_4) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & (L/2) \cdot \cos \theta + L_2 \cdot \cos \theta_2 + L_4 \cdot \cos(\theta_2 + \theta_4) & 0 & L_2 \cdot \cos \theta_2 + L_4 \cdot \cos(\theta_2 + \theta_4) & 0 & 0 & L_4 \cdot \cos(\theta_2 + \theta_4) & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$[J_5] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & (L/2) \cdot \sin \theta - L_5 \cdot \sin \theta_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & -L_5 \cdot \sin \theta_5 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & (-L/2) \cdot \cos \theta + L_5 \cdot \cos \theta_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & L_5 \cdot \cos \theta_5 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$[J_6] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & (-L/2) \cdot \sin \theta - L_6 \cdot \sin \theta_6 & 0 & 0 & 0 & 0 & -L_6 \cdot \sin \theta_6 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & (L/2) \cdot \cos \theta + L_6 \cdot \cos \theta_6 & 0 & 0 & 0 & 0 & L_6 \cdot \cos \theta_6 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$[J_7] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & (L/2) \cdot \sin \theta - L_5 \cdot \sin \theta_5 - L_7 \cdot \sin(\theta_5 + \theta_7) & 0 & 0 & 0 & 0 & -L_5 \cdot \sin \theta_5 - L_7 \cdot \sin(\theta_5 + \theta_7) & 0 & -L_7 \cdot \sin(\theta_5 + \theta_7) & 0 \\ 0 & 1 & (-L/2) \cdot \cos \theta + L_5 \cdot \cos \theta_5 + L_7 \cdot \cos(\theta_5 + \theta_7) & 0 & 0 & 0 & 0 & L_5 \cdot \cos \theta_5 + L_7 \cdot \cos(\theta_5 + \theta_7) & 0 & L_7 \cdot \cos(\theta_5 + \theta_7) & 0 \end{bmatrix}$$

$$[J_8] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & (-L/2) \cdot \sin \theta - L_6 \cdot \sin \theta_6 - L_8 \cdot \sin(\theta_6 + \theta_8) & 0 & 0 & 0 & 0 & -L_6 \cdot \sin \theta_6 - L_8 \cdot \sin(\theta_6 + \theta_8) & 0 & -L_8 \cdot \sin(\theta_6 + \theta_8) \\ 0 & 1 & (L/2) \cdot \cos \theta + L_6 \cdot \cos \theta_6 + L_8 \cdot \cos(\theta_6 + \theta_8) & 0 & 0 & 0 & 0 & L_6 \cdot \cos \theta_6 + L_8 \cdot \cos(\theta_6 + \theta_8) & 0 & L_8 \cdot \cos(\theta_6 + \theta_8) \end{bmatrix}$$

Araştırma Makalesi / Research Article

Elektrokoagülasyon ile Sulardan Renk Giderimine Elektrotlar Arası Mesafe ve Potansiyel Farkı Değişiminin Etkisi

Orhan Taner CAN^{1*}, Leyla GAZİGİL²

¹Bursa Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa

²Bitlis Eren Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bitlis
(ORCID: 0000-0003-3386-975X) (ORCID: 0000-0002-8798-8933)

Öz

Elektrokoagülasyon prosesi sulardan renk gideriminde ve özelliklede tekstil boya larının gideriminde oldukça etkili bir proses olarak kullanılmaktadır. Prosesin işletme parametrelerinin kolay kontrol edilebilir olması prosesin avantajlı yönlerinden biridir. Bu parametreler akım yoğunluğu, karıştırma hızı, pH, iletkenlik, elektroliz süresi, elektrotlar arası mesafe gibi parametrelerdir. Bu çalışmada elektrotlar arası mesafe ve bununla değişen potansiyel farkı değişiminin renk giderme verimine etkisi incelendi. 100 mg/L konsantrasyona sahip boya çözeltisine 15 dakika boyunca 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 70 mm elektrotlar arası mesafeye sahip reaktör konfigürasyonlarında değişik şiddetlerde akım uygulandı. Uygulanan akım şiddetine bağlı olarak alüminyum iyonlarının çözünmesi ile hidroksil flokları oluşmaktadır. Böylelikle renk giderimi gerçekleşmektedir. Çalışma sonucunda renk gideriminin de elektrotlar arası mesafenin sınırlayıcı bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu etkinin potansiyel fark üzerindeki etkisinin yüksek olmasından dolayı enerji tüketiminde yüksek artışlar meydana gelmiştir. Genel anlamda yüksek elektrotlar arası mesafe arıtma maliyetine olumsuz yansımaktadır.

Anahtar kelimeler: Elektrokoagülasyon, Elektrotlar Arası Mesafe, Potansiyel Farkı, Renk Giderimi.

The Effect of Distance Between Electrodes and Change of Potential Difference on Color Removal from Water by Electrocoagulation

Abstract

The electrocoagulation process is used as a very effective process for removal of color from the waters and in particular for the removal of textile dyes. The ease of operation of the process parameters is one of the advantages of the process. These parameters are parameters such as current density, mixing speed, pH, conductivity, electrolysis time and distance between electrodes. In this study, the effect of the distance between the electrodes and the change in the difference of the potential difference on the color removal efficiency was investigated. The reactor configurations with 10, 20, 30, 40, 50, 60, and 70 mm electrodes distance were applied to the dye solution with a concentration of 100 mg / L for 15 minutes at different intensities. According to the results of the study, the dissolution of aluminum ions and the formed aluminum hydroxyl flocks are effective in removing the paint from the water. While the effect of the distance between the electrodes on the color removal is limited, the effect on the potential difference change is quite large and the effect of this situation on the energy expenditure is very large. In general, the distance between high electrodes is negatively reflected in the cost of treatment.

Keywords: Electrocoagulation, Distance Between Electrodes, Potential Difference, Color Removal.

1. Giriş

Üretim aşamasında aşırı derecede su ve boya tüketimi yapmakta olan; gıda, tekstil, kozmetik, ilaç ve baskı endüstrinin atıksularında deşarj limitlerine uyulmadığı zaman dünya çapında önemli çevre

*Sorumlu yazar: orhan.can@btu.edu.tr

Geliş Tarihi: 17.03.2019, Kabul Tarihi: 26.07.2019

Bu araştırmanın ön çalışmaları "Uluslararası Su ve Çevre Kongresi SUÇEV (22-24 Mart 2018) Bursa/Türkiye" uluslararası konferansta sözlü olarak sunulmuştur.

sorunlarına sebep olacak tehlikeli renk bileşiklerini içermektedir [1]. Özellikle tekstil endüstrisi boyama, merserize etme, ağartma, terbiye ve baskı gibi çeşitli ünitelerinde yüksek su tüketimi nedeniyle atıksu üretimi oldukça fazladır [2]. Bu atıksuların renk, yüzey aktif ve organik madde içeriği yüksektir [3]. Bundan dolayı yüksek dirençli ve kompleks tekstil atıksularının alıcı ortama verilmeden veya yeniden kullanılmadan önce arıtılması gerekmektedir [4].

Tekstil atıksularından kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), renk ve diğer kirletici maddelerin uzaklaştırılması için literatürde çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler araştırılmaktadır [5]. Yapılan çalışmalar içerisinde; biyolojik oksidasyon, klorlama, elektrokoagülasyon, kimyasal koagülasyon, kimyasal oksidasyon, kimyasal çöktürme, adsorbsiyon ve membran proseslerin arıtım verimleri yaygın olarak kullanılmaktadır [6]. Biyolojik arıtımla azo, antrakinin ve indigo gibi sentetik boyarmaddelerin kısmi bozunması ve parçalanması gerçekleşmediği gibi toksik ve zararlı maddelerin oluşumu gözlemlendiği için tercih edilmemektedir [6]. Boyar maddelerin olumsuz etkilerinin en aza indirilmesi için tekstil atıksularının arıtımında elektrokoagülasyon (EK) prosesi etkili bir şekilde kullanılmaktadır. EK prosesinin genel mekanizması ise elektrik akımı yardımıyla anot elektrotunun çözünmesiyle ortama verilen metal hidroksit floklarının oluşturulması ile kirleticilerin parçalanarak zararsız formlara dönüştürülerek giderildiği yöntemdir [8]. Boyalar da dahil olmak üzere farklı kirletici türlerini yok etmek için kullanılan bu yöntem çok küçük taneciklerin uzaklaştırabilmesi, az çamur üretme, biyolojik olarak bozulmayan organik maddelerin giderebilmesi veya biyolojik arıtmaya hazır hale getirebilmesi, sürekli pH kontrolüne ihtiyaç duymaması [7], işletme kolaylığı, basit kurulum ve ekipman gereksinimi, güvenilir, uygun maliyetli ve çevre dostu bir arıtım yöntemi olmasından dolayı tercih edilebilirliğini arttırmaktadır [3]. Bunlara ek olarak; otomatik kontrole yakınlık, etkin enerji kullanımı, ortama minimum miktarda iyon salınımı gibi avantajları elektrokoagülasyon yöntemini son yıllarda önem kazanan bir yöntem haline getirmiştir [6]. Süreç içerisinde anot ve katot üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar;

Anot reaksiyonu;

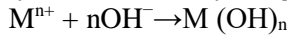


Katot reaksiyonu;



şeklinde. M anot ve n oksidasyon veya indirgeme reaksiyonu içindeki stokiyometrik elektron sayısı olarak ifade edilir.

Çözünebilir metal iyonları (Fe veya Al) anotta oluşturulur ve katotta oluşturulan hidroksit iyonları ile reaksiyona girer [9]. Metal hidroksitler aşağıda gösterildiği gibi üretilir:

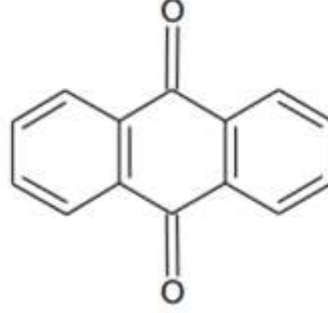


Bu çalışmanın amacı elektrokoagülasyon ile sulardan renk (tekstil boyar maddesi) giderimine anot-katot arası mesafenin ve potansiyel farkındaki değişimin proses verimini ne şekilde etkilediğini araştırmaktır. Bu amaçla aynı deney şartlarında yapılan çalışmada, tekstil boyar maddesinden hazırlanan boya-su çözeltisine 15 dakika boyunca farklı anot katot mesafesine sahip reaktör konfigürasyonlarında denenmiş ve farklı şiddetlerde akım uygulanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Deneylerde Levafix brilliant blue E-FFN(Reaktif blue 181) reaktif tekstil boyası kullanılmış olup, Levafix brilliant blue E-FFN azo boyalardan sonra ikinci önemli kromofor gurubu olan antrakinin boya grubunda olarak bilinmektedir. Antrakinin reaktif boya gruplarının özellikleri; yüksek ışık dayanımı, parlak mavi renkler, açık lacivert, yüksek ağartma dayanımı ve çok iyi yıkama dayanımı olan boya çeşididir [10]. Antrakinin, azo ve indigo çekirdeğine sahip sentetik boyalar mikrobiyal parçalanmaya dirençli olduklarından konvansiyonel yöntemlerle ayrıştırılamamaktadır. Antrakinin'a ait kimyasal yapı Şekil 1'de görülmektedir. Çalışmada kullanılan tekstil boyasına ait diğer özellikler ise Tablo 1. de verilmiştir.



Şekil 1. Antrakinin kromofor grup.

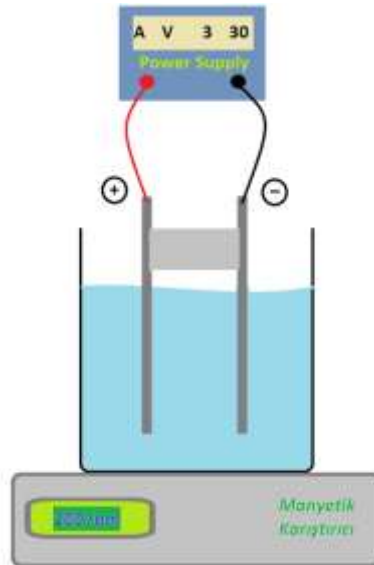
Tablo 1. Levafix brilliant blue E-FFN genel özellikleri.

Ticari İsim	Color (Renk) Index İsmi	Kromofor Grup	Reaktif Grup
Levafix brilliant blue E-FFN	Reactive Blue 181	Antrakinin	MFTc
c: Monoflorotriazin			

Çözeltide Merck marka NaCl kullanılmıştır. Ayrıca çalışmada % 99.53 saflıkta alüminyum elektrotlar kullanılmıştır.

2.2. Metot

Deneylerde Şekil 2’de şematik olarak gösterilen deney düzeneği kullanılmıştır. Reaktörde 200*60*2 mm boyutlarında 2 alüminyum elektrot kullanılarak elektrotlar arası mesafe deneyleri 10 ile 70 mm arasında 10 mm artırırlarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde başlangıç pH’ sı 7,0 olarak ayarlanmış ve her deneyin sonunda son pH değeri ölçülmüştür. Reaktörde kullanılan elektrotların batık aktif yüzey boyutları 60*67 mm olup toplam aktif alan 40 cm² dir. 1 L hacme sahip payrex malzemeden yapılmış reaktörde, akım Agilent marka programlanabilir (Agilent U8002A 0-30V / 0-5A) dijital (D.C.) doğru akım güç kaynağı ile sağlanmıştır. Deneyler 0.2 – 0.4 – 0.6 – 0.8 – 1.0 amper gibi değişen akım şiddetlerinde yürütülmüş olup, çözeltide iletkenliği sağlaması için 500 mg (1000 mg/L) NaCl elektrolit olarak eklenmiştir. Reaktörde homojeniteyi sağlamak 100 rpm hızında karıştırma yapılmıştır. Deney süresi sonunda reaktörden alınan numuneler kaba filtreden geçirilerek UV-Spektrofotometrede boyanın maksimum pik verdiği kendi dalga boyunda analiz edilmiştir. Her deney sonunda absorbans değerleri Thermo Scientific Evolution 201 UV-Visible Spectrophotometer cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Reaktörde her bir deney için stok çözeltisinde 500 mL alınmıştır.



Şekil 2. Deney düzeneğinin şematik gösterimi

$$\text{Giderim (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100. \quad (1)$$

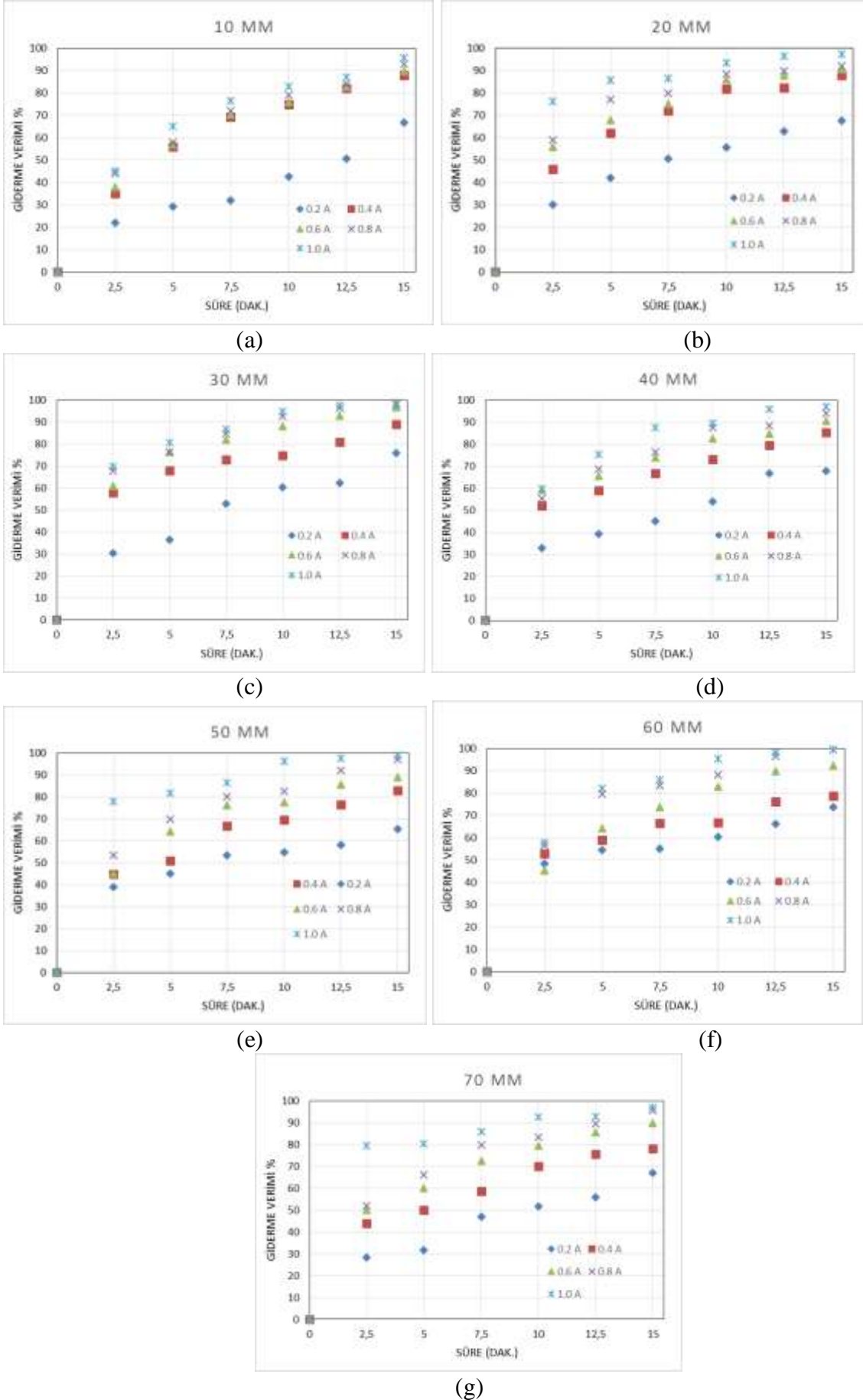
Burada, C_0 : boya başlangıç konsantrasyonu (mg/L), C_t : t anındaki boya konsantrasyonu (mg/L)'nu ifade etmektedir.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada elektrokoagülasyon prosesinde verimi etkileyen önemli parametrelerden biri olan elektrotlar arasındaki mesafe incelenmiştir. Bu mesafenin antrakinon boya grubu içerisinde yer alan Levafix brilliant blue E-FFN (Reaktif blue 181) boyası üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Elektrotlar arasındaki mesafenin giderim verimi üzerindeki etkisini incelemek için yapılan çalışma 10 mm başlayıp 10 ar 10 ar artırılarak 70 mm'ye kadar elektrotlar arası mesafelerde ve 0,2 amperden başlayıp 1 ampere kadar 5 farklı akım şiddetinde gerçekleştirilmiştir.

Renk giderim verimleri ve elektrotlar arası mesafe (10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 70 mm) arasındaki ilişkiyi zamana bağlı olan grafiği Şekil 3'de gösterilmiştir. Elektrotlar arasındaki mesafeler arttıkça potansiyel farkın artmasına neden olur buda elektrotlar arası iç direnci artırmaktadır [9], [11]. Elektrotlar arasındaki mesafenin küçük olması halin de anot ve katot arasında katı madde ve kabarcık birikimine sebep olmaktadır [12], [13]. Bunun için uygun elektrotlar arası mesafenin doğru olarak tespit edilmesi önem arz etmektedir.

Şekil 3 (a)'da elektrotlar arasındaki mesafe 10mm'de iken gerçekleştirilen farklı akım değerlerindeki deneye ait zaman giderim verimi yer almaktadır. 15 dakikanın sonunda en düşük giderim verimi %66,89 ile 0,2 amperden gözlenirken en yüksek giderim verimi ise %95,65 ile 1 amper akımda gerçekleştiği gözlenmiştir. Şekil 3(b)'de elektrotlar arası mesafenin 20 mm olduğu deney düzeneğinin sonuçları verilmiştir. Bu deneyde en iyi verim %97,46 ile 1 amper akımda görülürken, en düşük verimin ise %67,63 ile 0,2 amperde olduğu tespit edilmiştir. Şekil 3 (c) de ise 30mm de yapılan çalışmanın grafiği mevcuttur. Bu çalışmada 1 amper akım şiddetinde yapılan deneylerde neredeyse %100'lük giderim verimi yakalanmışken en düşük giderim verimi ise %76,14 ile 0,2 amperde olduğu belirlenmiştir. Şekil 3 (d) de elektrotlar arası mesafe 40mm ayarlanarak yürütülen deneylerde minimum verim 0,2 amperde %68 olurken maksimum verimin ise 1 amperde %97 olduğu gözlenmiştir. Elektrotlar arasında ki mesafenin 50 mm ayarlanarak yürütülen Şekil 3 (e) deneylerinde en iyi giderim veriminin % 98,96 ile 1 amperde ve en düşük giderim veriminin %65,49 ile 0,2 amperde olduğu tespit edilmiştir. 60 mm'lik elektrotlar arasındaki mesafe ile yapılan çalışmada maksimum ve minimum giderim verim değeri sırası ile %73 (0,2 amper) ve %99,65 (1 amper) olduğu ortaya konulan Şekil 3(f) grafiğinde görülmektedir. Şekil 3(g)'de elektrotlar arasındaki mesafe 70 mm olarak yapılmıştır. En iyi giderim verimi diğer deneylerde olduğu gibi 1 amper akım altında yapılan çalışmada %96,95 ve en düşük giderim verimi ise %66,9 ile 0,2 amperde tespit edilmiştir. Grafiklere genel olarak bakıldığı zaman elektrotlar arasındaki mesafe arttıkça özellikle 30 mm den sonra giderim veriminde düşüş meydana gelmiştir. Bunun temel sebebinin artan mesafe ile hidroksil polimerler ile iyonların daha az etkileşimi olduğu düşünülmektedir [14]. En iyi giderim veriminin bütün akımlar için 30mm olduğu tespit edilmiştir. Mesafe 30 mm'den 70 mm'ye çıkarıldığı zaman aşırı derecede büyük olmasa da giderim veriminin %2 oranında azaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3. Renk giderme verimleri (a) 10 mm (b) 20 mm (c) 30 mm (d) 40 mm (e) 50 mm (f) 60 mm (g) 70 mm

Elektrokoagülasyonda, ohm potansiyeli düşüşü elektrotlar arasındaki mesafeyle orantılıdır. Bu nedenle, elektrotların uzaklığı arttığında, özellikle iletkenlik düşük olduğunda elektroliz enerji tüketimi artacaktır [15]. Elektrot mesafesinin elektrostatik etkilerine bağlı olarak boya gideriminde hafif azalma ve elektrot mesafesindeki artışlarla birlikte enerji tüketiminde de artışlar olabilir. Elektrotların uzaklığı arttıkça, Al^{3+} ve Fe^{3+} hidroksitlerin hareketi daha yavaş olur ve boya molekülleri ile karıştırılma ihtimali daha düşük olur ve elektrotların yakınında çökebilir [16]. Anot ve katot arasındaki mesafe artırıldığı zaman potansiyel farkın arttığı [9] Tablo 2'den anlaşılmaktadır. Bu durum elektrokoagülasyon da tüketilen enerji miktarını artırdığından dolayı istenmeyen bir durumdur.

Tablo 2. Elektrotlar arası mesafeye bağlı boya giderim verimi ve potansiyel fark değişimi

Süre (dak)	Akım (A)		Elektrotlar Arası Mesafe (mm)						
			10	20	30	40	50	60	70
0-15 (Ortalama)	0,2	Elektrotlar Arası Potansiyel Farkı (V)	3,6	6,2	7,02	9,13	10,05	12,48	13,94
	0,4		6,15	10,25	12,17	17,23	19,41	23,43	25,85
	0,6		8,48	14,53	17,5	25,99	27,03	33,79	35,76
	0,8		10,07	17,83	23	31,33	33,4	40,03	45,15
	1,0		12,5	20,45	26,37	35,17	41,83	50,48	52,5
2,5	0,2		22,0	30,2	30,4	32,7	38,9	48,6	28,3
	0,4		35,0	46,0	58,0	52,0	44,8	52,9	43,9
	0,6		38,0	56,0	61,0	59,2	45,2	45,5	50,0
	0,8		44,0	59,0	68,0	55,4	53,3	56,6	52,1
	1,0		45,0	76,3	70,0	59,8	77,9	58,0	79,6
5	0,2		29,3	42,1	36,4	39,2	45,2	54,7	31,8
	0,4		55,8	62,0	67,9	59,0	51,0	59,0	49,9
	0,6		57,0	68,0	76,5	65,8	64,3	64,2	60,0
	0,8		58,0	77,0	76,3	68,6	70,0	79,6	66,1
	1,0		65,0	85,7	80,7	75,4	81,8	82,0	80,4
7,5	0,2		32,2	50,8	52,9	45,1	53,4	55,1	47,0
	0,4		69,4	72,0	73,1	66,9	66,8	66,5	58,7
	0,6		70,5	75,0	82,1	74,0	76,1	73,7	72,5
	0,8		72,0	80,0	85,0	76,6	80,3	83,4	79,9
	1,0		76,6	86,5	87,0	87,6	86,7	86,0	85,9
10	0,2	Giderme verimleri %	42,5	55,1	60,4	53,9	54,9	60,4	51,9
	0,4		74,8	81,7	75,0	73,3	69,6	66,7	70,2
	0,6		76,0	86,0	88,3	82,7	77,5	83,0	79,5
	0,8		79,0	88,5	92,8	87,6	82,8	88,1	83,5
	1,0		83,0	93,4	95,1	89,6	96,3	95,6	92,7
12,5	0,2		50,6	62,8	62,3	66,7	58,3	66,1	55,9
	0,4		82,0	82,3	81,0	79,5	76,5	76,1	75,6
	0,6		83,0	88,0	93,1	85,0	85,8	89,9	85,5
	0,8		84,1	90,0	96,4	88,6	92,0	96,5	89,6
	1,0		87,0	96,7	97,9	96,0	97,6	98,2	92,9
15	0,2		66,9	67,6	76,1	68,0	65,5	73,7	66,9
	0,4		88,0	88,0	89,0	85,6	82,8	78,7	78,2
	0,6		90,0	90,6	97,0	90,8	89,1	92,3	89,8
	0,8		93,0	92,0	98,0	94,0	97,0	99,5	95,7
	1,0		95,7	97,5	99,3	97,0	99,0	99,7	97,0

4. Sonuç ve Öneriler

Anot ve katot elektrotlarında alüminyum elektrotu kullanılarak yapılan bu çalışma da elektrotlar arası mesafenin giderim verimi ve potansiyel fark üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Günümüzdeki elektrotlar arasındaki mesafe ile yapılan birçok çalışma gibi bu çalışmada mesafenin artmasıyla beraber giderim veriminin düştüğü buna bağlı olarak potansiyel farkın arttığı deney sonuçları ile orta konmuştur. Elektrotlar arası mesafeler arttıkça sisteme uygulanan potansiyel fark artmakta, potansiyel farkın artması da enerji tüketimini artırmaktadır. Ayrıca, elektrotlar arasındaki mesafenin ve elektrik direncinin

azalmasına bağlı olarak sabit bir elektrik akımı elde etmek için voltaj düşmüştür. Buna bağlı olarak toplam enerji tüketimi azalmıştır. Uygun mesafenin tespit edilmesi ile elektrokoagülasyon prosesi daha yüksek giderim verimine ulaşması sağlanmıştır. Boyanın sulardan uzaklaştırılmasında temel olarak uygulanan akım şiddetine bağlı olarak çözünen alüminyum iyonları ve oluşan alüminyum hidroksil flokları etkin olmaktadır. Elektrotlar arası mesafenin renk giderimi üzerindeki etkisi sınır olurken, potansiyel farkı değişimine etkisi oldukça büyük olmakta ve bu durumun enerji harcamasına etkisi çok büyük olmaktadır. Genel anlamda yüksek elektrotlar arası mesafe arıtma maliyetine olumsuz yansımaktadır.

Kaynaklar

- [1] Basturk E., Karatas M. 2014. Advanced oxidation of Reactive Blue 181 solution: A comparison between Fenton and Sono-Fenton Process. *Ultrason Sonochem.*, 21 (5): 1881–1885.
- [2] Samir A., Chelliapan S., Zakaria Z., Ajeel M. 2017. A review of electrocoagulation technology for the treatment of textile wastewater. *Reviews in Chemical Engineering*, 33 (3): 263-292.
- [3] Aygün A., Eren B. 2017. Elektrokoagülasyon Yöntemiyle Reaktif Yellow 160 Boyar Maddesinin Giderimi. *Acad. Platform-Journal Eng. Sci.*, 3: 10–18.
- [4] Asghari A., Kamalabadi M., Farzinia H. 2012. Electrochemical Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions Using Taguchi Experimental Design. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 26 (2): 145–154.
- [5] Kaur P., Kushwaha J.P., Sangal V.K. 2017. Evaluation and disposability study of actual textile wastewater treatment by electro-oxidation method using Ti/RuO₂ anode. *Process Saf. Environ. Prot.*, 11 (1):13–22.
- [6] Demirci Y., Pekel L.C., Altınten A., Alpbaz M. 2016. Elektrokoagülasyon reaktöründe bulanik kontrol metodu ile pH, iletkenlik ve sıcaklığın eş zamanlı kontrolü. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Derg.*, 31 (4): 987-996.
- [7] Solak M., Pakdil N.B., Kiliç M., Kobya M. 2017. Elektrokoagülasyon Prosesi ile Patates Cipsi Üretim Atıksularından Fosfor Giderimi : Elektrot Materyali Karşılaştırması. *Sak. Univ. J. Sci.*, 22 (2): 302–313.
- [8] Riyanto Puspitasari E. 2017. Treatment of wastewater batik by electrochemical coagulation using aluminium (Al) electrodes. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, doi:10.1088/1757-899X/299/1/012081
- [9] Naje A.S., Chelliapan S., Zakaria Z., Abbas S.A. 2015. Treatment performance of textile wastewater using electrocoagulation (EC) process under combined electrical connection of electrodes. *Int. J. Electrochem. Sci.*,10 (7): 5924–594.
- [10] Özgüney A.T., Özkaya K., Özerdem A. 2007. Reaktif Boyalı Örgü Kumaşların Parça Baskıdaki Isıl İşlem Sonrasında Renk Değiştirme Eğilimlerinin İncelenmesi. *3.Tekstil ve Konfeksiyon*, 192–199.
- [11] Khorram A.G., Fallah N. 2018. Comparison of sludge settling velocity and filtration time after electrocoagulation process in treating industrial textile dyeing wastewater: RSM optimization, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 16 (7): 1–10.
- [12] Ozay Y., Ünşar K. E., Işık Z., Yılmaz F., Dizge N., Perendeci A.N., Mazmanci M.A., Yalvac M. 2018. Optimization of electrocoagulation process and combination of anaerobic digestion for the treatment of pistachio processing wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 196: 42–50.
- [13] Safwat S.M., Hamed A., Rozaik E. 2019. Electrocoagulation/electroflotation of real printing wastewater using copper electrodes: A comparative study with aluminum electrodes. *Sep. Sci. Technol.*, 54 (1): 183–194.
- [14] Daneshvar N., Ashassi-Sorkhabi H., Tizpar A. 2003. Decolorization of orange II by electrocoagulation method. *Sep. Purif. Technol*, 31 (2): 153–162.
- [15] Thirugnanasambandham K., Shine K. 2018. Investigation on the Removal of Chromium from Wastewater using Electrocoagulation. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 16 (5): 1–10.
- [16] Alizadeh M., Ghahramani E., Zarrabi M., Hashemi S. 2015. Efficient de-colorization of methylene blue by electro-coagulation method: Comparison of iron and aluminum electrode, Iran. *J. Chem. Chem. Eng.*, 34 (1): 39-47.

Araştırma Makalesi / Research Article

Ulusal Enerji Tüketiminin Değerlendirmesi ve İstatistiksel Tahmini

Can B. AKTAŞ*

*TED Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Ankara
(ORCID: 0000-0001-8356-1812)*

Öz

Türkiye, dünyada enerji tüketimi en hızlı artan ülkeler arasında yer almaktadır ve artışın yakın gelecekte değişmesi beklenmemektedir. Ulusal düzeyde yenilenebilir enerjinin payının artırılması, enerji ithalatında ülke ve güzergâh çeşitliliğinin artırılması ve genel enerji verimliliğinin artırılmasına yönelik çalışmalarda bulunulması ülkenin resmi enerji hedef ve politikaları arasında yer almaktadır. Araştırmanın amacı Türkiye'deki enerji tüketiminin istatistiksel tahmini, binaların genel toplamdaki payı ve mevcut tüketim seviyesinin korunması veya azaltılması için yapılarda enerji verimliliği hedeflerinin tespit edilmesini kapsamaktadır. Çalışma yürürlükte olan devlet politikalarını bilimsel olarak desteklemekte ve sonuçlarıyla katkıda bulunmaktadır. Çalışma aynı zamanda sonuçları itibarıyla Türkiye'nin enerji altyapısındaki sistematik esnekliği artırmaya ve mevcut enerji bağımlılık ve güvenlik açıklıklarının belirlenmesi ve nihai olarak azaltılmasını hedeflemektedir. Enerji tüketim seviyesinin istatistiksel değerlendirilmesi sonucu elde edilen güven aralığı ulusal enerji politikalarına ve önceliklerine yön verme potansiyeli açısından da son derece önemlidir. 2030 yılında beklenen toplam enerji tüketiminin ortalama değeri 152 milyon TPE seviyesindedir ve %95 olasılıkla tüketimin 122-182 milyon TPE değerleri arasında olması beklenmektedir ki bu değer toplam enerji tüketiminin 14 yıl içinde yaklaşık %40 arttığını göstermektedir. Yapılardaki enerji tüketimini incelediğimizde ise öngörülen ortalama değer 48 milyon TPE seviyesinde, ve %95 güven aralığının 37-59 milyon TPE seviyelerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu değerler, 2017 yılı tüketimi olan 36 milyon TPE seviyesinden ortalama beklenti olarak %33 artacağını, en iyi ihtimalle yatay seyredeceğini ve hızlı artış durumunda ise %64 kadar artacağını göstermektedir. Enerji tüketimini etkileyen etkenler incelendiğinde, GSYH endeksinin enerji tüketimine etkisinin en fazla olduğu tespit edilmiştir. Enerji ithalatının toplama oranı tutarlı olarak artmış ve %40 seviyesinden 2017 yılında %85 seviyesine ulaşmıştır. Mevcut veriler ve değerlendirmeler Türkiye'nin toplam enerji seviyesini 2017 yılı seviyesinde korumasının sadece yapıların enerji verimliliği ile mümkün olmadığını göstermektedir. Buna ek olarak, toplam enerji tüketiminin kısa vadede sabitlenmesi veya azalması olası görünmemektedir. Artan nüfus ve kişi başına düşen enerji tüketimi değerleri de bu sonucu desteklemektedir. Yapılması gereken çevresel, sosyal ve ekonomik hedef ve önceliklerin belirlenmesi ve enerji tüketiminin artacağı varsayımıyla bu hedeflere doğru etkin politikalar geliştirilmesi ve uygulanmasıdır.

Anahtar kelimeler: Enerji tüketimi, yapılarda enerji verimliliği, enerji tahmini, enerji politikaları.

National Energy Consumption Assessment and Statistical Forecast

Abstract

Turkey is among the fastest growing countries in the world in terms of energy consumption, and the trend is not expected to change in the near future. Increasing the share of renewable energy at the national level, increasing the diversity of countries and routes in energy importation, and increasing the overall energy efficiency are among the official energy targets and policies of the country. The goal of this study is to statistically forecast energy consumption in Turkey, assess the share of building energy use within the total, and determine building energy efficiency targets in order to preserve. Or reduce current energy consumption levels. The study and its results provide scientific support towards state policies in effect. The study also aims to improve resilience of the energy infrastructure, and determine current energy dependence and vulnerabilities in order to mitigate their effects. The confidence interval obtained as a result of the statistical evaluation of the energy consumption level is also important in terms of the potential to direct national energy policies and priorities. The average expected value of total energy consumption in year 2030 is 152 million TPE, and the 95% confidence interval indicates that total

*Sorumlu yazar: can.aktas@tedu.edu.tr

Geliş Tarihi: 21.03.2019, Kabul Tarihi: 11.07.2019

energy consumption is expected to be between 122-182 million TPE. These numbers indicate that total energy consumption is expected to increase by 40% within the next 14 years. When we examine energy consumption in buildings, it is determined that the projected expected value is 48 million TPE, with a 95% confidence interval of 37-59 million TPE. These values indicate that the energy consumption of 36 million TPE in 2017 is expected to increase by 33% on average, will be flat in the best-case scenario, and increase by 64% in case of a rapid increase. When factors affecting energy consumption are examined, it is determined that the effect of GDP on energy consumption is the most dominant factor. The ratio of energy imports to total consumption has steadily and consistently increased and reached 85% in 2017 from 40% in early 1970's. Existing data and the assessment carried out indicate that is not possible to maintain Turkey's total energy consumption levels in 2017 through only focusing on building energy efficiency. In addition, it is unlikely that total energy consumption will peak or start a decline in the short term. Increasing population and per capita energy consumption values support this conclusion. It is necessary to develop environmental, social and economic targets and implement effective policies towards these targets with the expectation that energy consumption will increase.

Keywords: Energy consumption, Building energy efficiency, Energy forecast, Energy policies.

1. Giriş

Geçtiğimiz on senelik sürede Türkiye OECD ülkeleri arasında enerji tüketimi en hızla yükselen ülke olmasının yanı sıra, bu süre zarfında dünya çapında da Çin'in ardından en fazla talep artış hızına sahip ikinci ülke olmuştur. Mevcut beklentiler bu gidişatın kısa ve orta vadede devam edeceği yönündedir. Bunun yanı sıra, günümüzde tüketilen toplam enerjinin büyük bir kısmı ithal edilmektedir. Örneğin, yakıt türlerinden konutlar için önem teşkil eden doğalgazda tüketilen yakıtın %99'u ithal edilmektedir. Bu durumun ülke ekonomisine ve dış ilişkilere olan etkilerinin yanı sıra, yakıt ithalatında meydana gelebilecek ufak aksaklıkların sosyal ve ekonomik etkilerinin ciddi boyutlara ulaşması beklenebilir [1-2].

Türkiye nüfusu 1990 yılında 57 milyondan, 2008 yılında 72 milyona ulaşmıştır. Nüfus artışına ek olarak, Türkiye'nin şehirleşme oranı %53'den %75'e ulaşmıştır aynı süre zarfında. Bu nüfus hareketlerinin sonucu olarak konut sayısı ve dolayısıyla konutlarda enerji tüketimi hızla artmıştır [1]. Elektrik tüketimi, gelişen ekonomi ve artan kentleşme oranı sonucu 1990-2008 yılları arası üç kat artmış ve 198 TWh seviyesine ulaşmıştır.

2008 yılında tüketilen toplam enerjinin %36'sı binalarda kullanılmıştır. Kullanılan enerjinin %70'i ısıtma ve sıcak su için kullanılmıştır [1]. Enerji masrafı ortalama hanehalkı bütçesinin %25'ini teşkil etmektedir ve mevcut yöntemler ve genel akımlar devam ettiği sürece bu oranın artması beklenmektedir.

Bu veriler doğrultusunda, enerji konusunun kısa ve orta vadede Türkiye'nin gündemindeki önemli konular arasında olması beklenebilir. Buna bağlı olarak, enerji tüketiminin azaltılması ve enerji verimliliğinin hızla artırılmasının önemi açıktır. Ulusal düzeyde yenilenebilir enerjinin payının artırılması, enerji ithalatında ülke ve güzergâh çeşitliliğinin artırılması ve genel enerji verimliliğinin artırılmasına yönelik çalışmalarda bulunulması ülkenin resmi enerji hedef ve politikaları arasında yer almaktadır. Mevcut çalışma, bu hedef doğrultusunda yakın vadede Türkiye'deki enerji tüketiminin istatistiksel tahmini, binaların genel toplamdaki payı ve mevcut tüketim seviyesinin korunması veya azaltılması için yapılarda enerji verimliliği hedeflerinin tespit edilmesini kapsamaktadır. Dolayısıyla önerilen çalışma yürürlükte olan devlet politikalarını bilimsel olarak desteklemekte ve sonuçlarıyla katkıda bulunmaktadır. Çalışma aynı zamanda sonuçları itibariyle Türkiye'nin enerji altyapısındaki sistematik esnekliği artırmaya ve mevcut enerji bağımlılık ve güvenlik açıklıklarını azaltmayı hedeflemektedir. Enerji tüketim seviyesinin istatistiksel değerlendirmesi sonucu elde edilecek güven aralığı ulusal enerji politikalarına ve önceliklerine yön verme açısından da son derece önemlidir.

2. Yöntem

Bu kısım çalışma esnasında kullanılan istatistiksel yöntemlerin bilimsel temelini, uygulamasını ve bazı noktalarda gerekli olarak kullanılan varsayımları açıklamaktadır.

2.1. İstatistiksel değerlendirme ve kullanılan yöntemler

Eğilim çizgisi

Eğilim çizgisi yöntemi verilerin yorumlanmasında kullanılan istatistiksel bir yöntemdir. Belirlenen eğilim çizgisi hem veriyi betimlemek için hem de geleceğe yönelik basit değerlendirmeler yürütmek için kullanılabilir. En küçük kareler yöntemi uygulamasıyla, mevcut veriyle olası çizgi arasındaki hatanın karelerinin toplamı olarak hesaplanan ve sonucunda en az hatayı sunan eğilim çizgisi seçilir. Buradaki amaç hatayı, yani eğilim çizgisi ile veri noktaları arasındaki farkı en aza indirmektir. Mevcut çalışmada zaman serisi verilerinin değerlendirildiği noktalarda, çalışmanın amacına yönelik olarak önemli kabul edilen etmenlerde eğilim çizgisi belirlenmiş ve ilgili şekilde belirtilmiştir.

R-kare testi

Regresyon değerlendirmesinde kullanılan eğilim çizgisinin mevcut veriye uygunluğunu belirlemek için sıkça kullanılan istatistiklerden biri de R^2 değeridir. Hesaplanan bu değer 0 ve 1 arasında olmak zorundadır ve daha yüksek değerler genel olarak verideki varyasyonun azlığını ve eğilim çizgisinin mevcut veriye uygunluğunu belirtir. Her alan için beklenen R^2 değerleri farklılık gösterir, bu nedenle genel geçer kabul edilebilir en az veya en çok değerleri tespit edilememiştir. Mevcut çalışmada eğilim çizgilerinin tespitinin ardından R^2 istatistiği hesaplanmış ve ilgili şekillerde sunulmuştur. Hesaplanan değerler 1'e yakındır ve dolayısıyla kullanılan eğilim çizgisinin geçerliğini göstermektedir.

Arima modeli ile Monte Carlo simülasyonu

Monte Carlo simülasyonu istatistiksel değerlendirmelerde ve özellikle olasılık hesabının değerlendirmeye katılması istenen durumlarda sıkça kullanılan bir yöntemdir. İstatistiksel dağılımı tanımlanmış farklı etmenlerden rasgele örneklem seçimi vasıtasıyla sayısal sonuçların elde edilmesini olanaklı kılar. Eldeki soruya bağlı olarak değerlendirmenin tekrarlama sayısı belirlenerek hızlı bir şekilde istatistiksel değerlendirme gerçekleştirilebilir. Mevcut çalışmada tekrarlama seviye 1.000 olarak seçilmiştir. Monte Carlo yönteminin en önemli özelliklerinden biri ise sonuçların sadece ortalama değerinden ziyade güven aralığının da belirlenmesini sağlar. Bilimsel ve mühendislik çalışmalarında sıkça ihtiyaç duyulan ve kullanılan bir özelliktir. Mevcut çalışmada da sonuçlar %95 güven aralığı ve iki kuyruklu test kullanılarak hesaplanmış ve sunulmuştur.

Zaman serisi analizlerinde geleceğe yönelik tahminlerin yürütüldüğü çalışmalarda sıklıkla kullanılan Autoregressive Integrated Moving Average (ARIMA) modeli mevcut çalışmada da uygulanmıştır. Model geçmiş verileri kullanarak bunlar üzerinde regresyon analizi uygulamaya ve geleceğe yönelik tahminler yapılmasını sağlar. Diğer regresyon modellerinde olduğu gibi mevcut veriye uygunluk ve uyumluluk esastır. Bu model Monte Carlo yöntemiyle eşlendiğinde tekrarlama sayısı kadar farklı sonuç verecektir ve bunların genelinin değerlendirmesi sonucunda ortalama değer ve güven aralıkları belirlenmektedir.

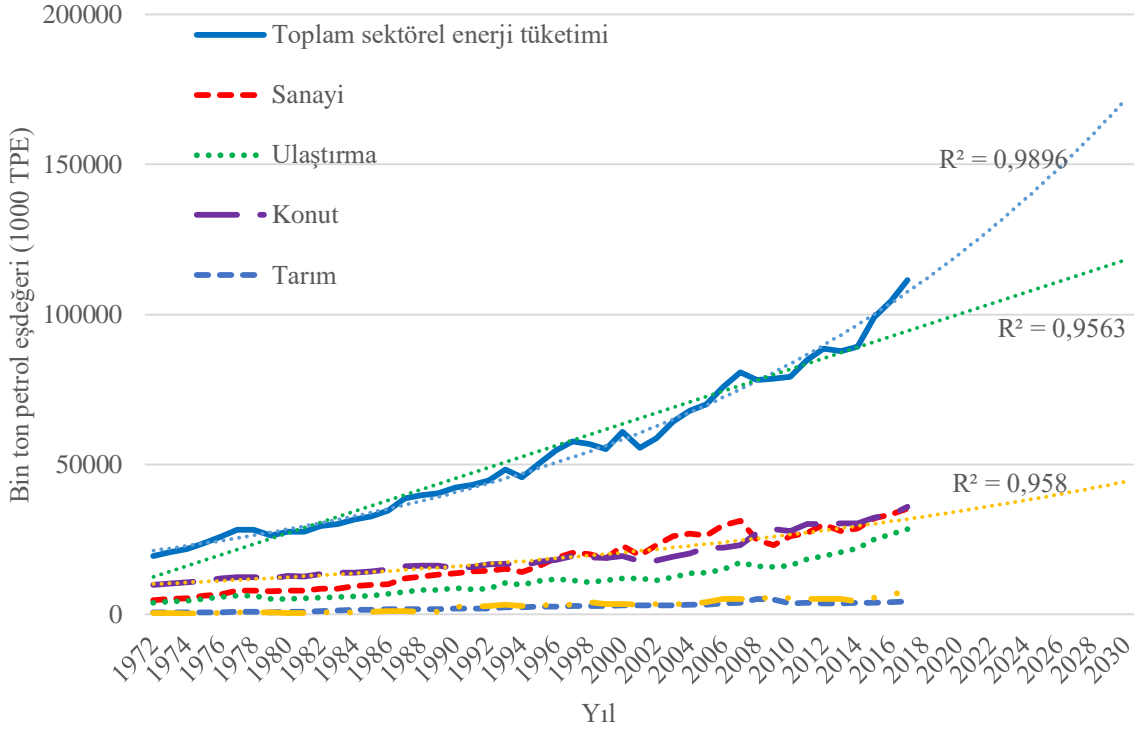
2.2. Konutlarla ilgili varsayımlar

Konutlarla ilgili elde edilen verilerle ilgili belirtilmesi gereken bir nokta vardır. Türkiye'de toplam ve sektörel enerji tüketimi incelendiğinde, en kapsamlı veriyi sunan Enerji İşleri Genel Müdürlüğü istatistiklerinde 2015 yılına kadar konut ve hizmetler başlığı altında sunulan kategori, 2015'ten itibaren 'Konut' ve 'Ticaret ve Hizmetler' başlıkları altında ikiye ayrılmıştır. Şekil 1'de 2015'ten itibaren sunulan değerler önceki verilerle tutarlı olması açısından bu iki kategorinin toplanması ve beraber sunulmasıyla elde edilmiştir. Yapılar arasında Konut ve Ticaret ve Hizmetler kategorilerinin oranı incelenmiştir. 2015 yılı için konutlar mesken ve ticari yapılar toplamının %59'unu, 2016 yılı için toplamın %61'ini ve güncel olarak yayınlanan 2017 yılı için ise %64'ünü oluşturmuşlardır. Konutlarla ilgili sonuç ve öneriler sunulurken bu nokta değerlendirmeye alınmıştır.

3. Tahmini enerji tüketim seviyesinin belirlenmesi

Türkiye'nin 1972-2017 yılları arası toplam ve sektörel enerji tüketimi, Enerji İşleri Genel Müdürlüğü tarafından sunulan veriler değerlendirilerek yıllar içindeki değişim tespit edilmiştir. Buna göre, toplam enerji tüketimi bu süre zarfında 20 milyon ton petrol eşdeğeri (TPE) seviyesinden 111 milyon TPE seviyesine çıkmış, yani 46 yıl içerisinde toplam enerji tüketiminde 5,5 kat artış gerçekleşmiştir. Şekil 1 1972-2017 yılları arası toplam ve sektörel enerji tüketimindeki eğilimleri göstermektedir. Çalışmanın

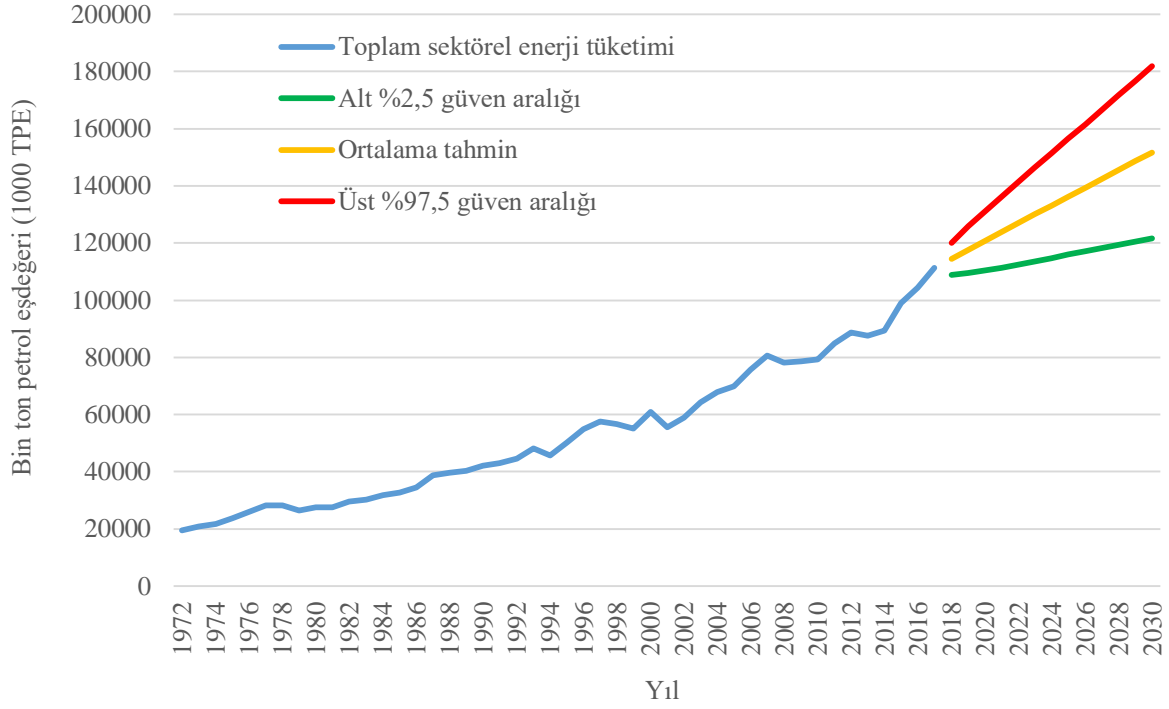
amacına yönelik olarak ve geçmiş verilere ek olarak, ileriye yönelik tüketim tahmin değerlendirmesi gerçekleştirilmiş ve ilgili eğilimler aynı şekil üzerinde belirtilmiştir. Toplam enerji tüketimini eğilim çizgisi ile betimlemeye çalışığımızda doğrusal veya üstel fonksiyonlar kullanmak mümkündür. Fakat şekil üzerinde belirtilen R^2 uygunluk istatistiğine bakarak üstel dağılımın daha uygun olduğu gözlemlenebilir. Konut ve ticari yapıların enerji tüketimi incelendiğinde her iki tip fonksiyon arasında görsel olarak çok fazla fark olmamakla birlikte üstel eğilim çizgisinin $R^2 = 0,958$ uygunluk istatistiğiyle daha uygun olduğu tespit edilmiştir.



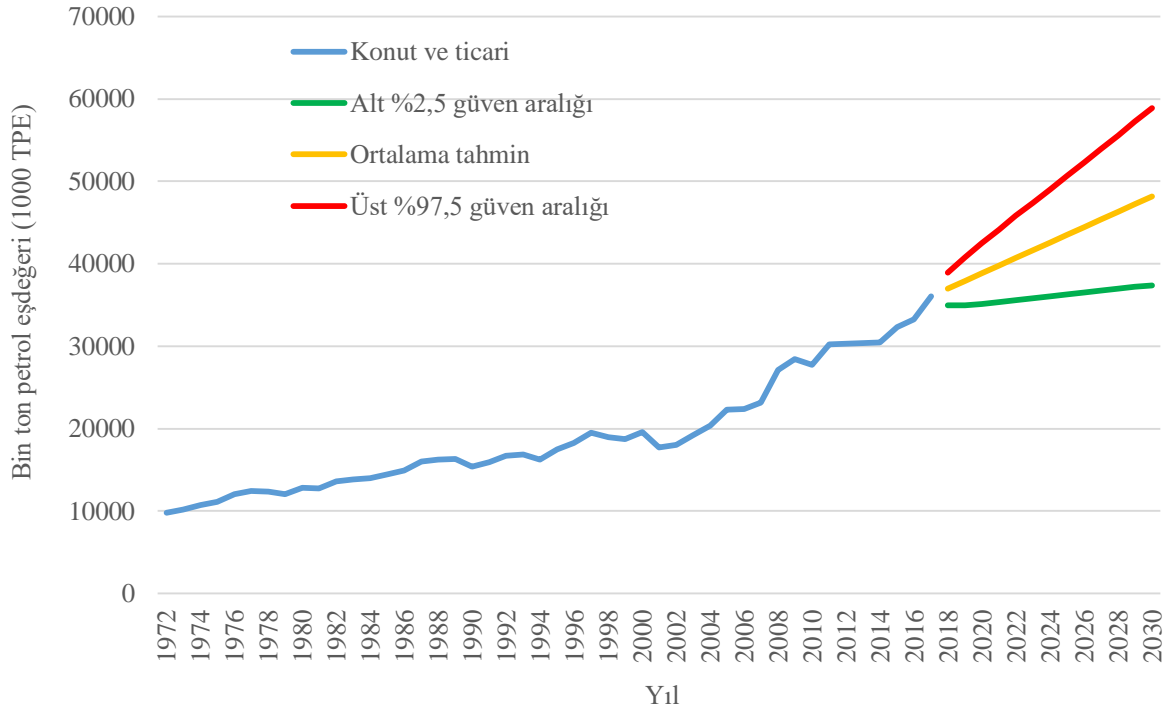
Şekil 1. Türkiye’de 1972-2017 yılları arasında toplam ve sektörel enerji tüketimi [3], ve 2030 yılı enerji tüketim tahminleri

Toplam ve konutların enerji tüketim seviyesinin tahmini olarak belirlenmesini kapsamında istatistiksel yöntemler kullanılarak 2030 yılına kadar tüketim tahminleri belirlenmiştir. Toplam enerji tüketimi değerlendirildiğinde eğilim çizgilerinin belirttiği değerler arasında ciddi farklar olduğu gözlenmiştir. Toplam enerji tüketimi için doğrusal eğilim çizgisi 2030 yılı için yaklaşık 120 milyon TPE öngörmektedir. Üstel eğilim çizgisi ise aynı süre için yaklaşık 170 milyon TPE öngörmektedir. Her ne kadar iki eğilim çizgisinin R^2 değerleri birbirine yakın olsa da iki modelin öngördüğü değerler arasındaki fark oldukça fazladır.

İstatistiksel değerlendirme yazılımı “Crystal Ball” kullanılarak daha ileri istatistiksel değerlendirmeler gerçekleştirilmiştir. Autoregressive integrated moving average (ARIMA) modeli kullanılarak yürütülen tahmin değerlendirmesi sonucunda 2030 yılında beklenen tüketim seviyesiyle beraber %95 güven aralığı da tespit edilmiştir. Bu kapsamda toplam tüketim ve yapılardaki tüketim ayrı ele alınmış ve Şekil 2 ve 3’te sunulmuştur.



Şekil 2. 2030 yılında öngörülen toplam enerji tüketiminin ortalama tahmini değeri ve %95 güven aralığı



Şekil 3. 2030 yılında öngörülen konut ve ticari yapıarda enerji tüketiminin ortalama tahmini değeri ve %95 güven aralığı

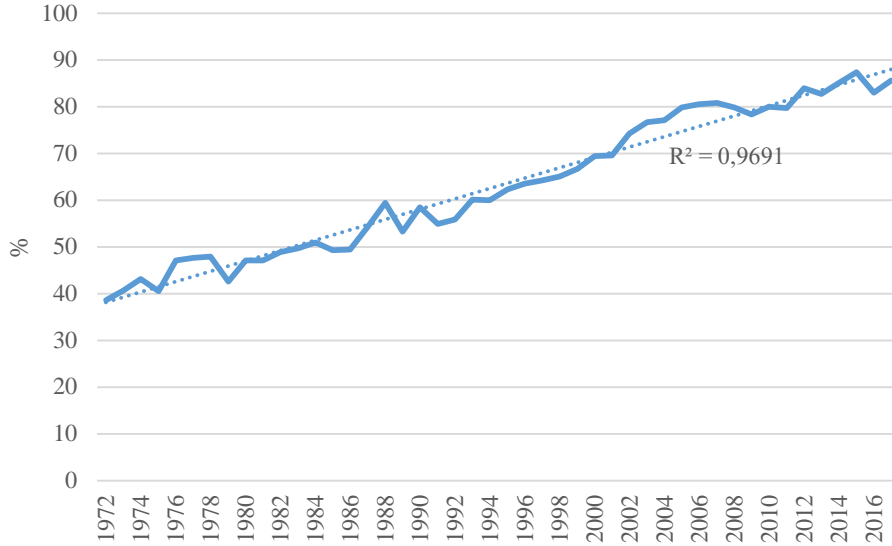
2030 yılında beklenen toplam enerji tüketiminin ortalama değeri 152 milyon TPE seviyesindedir ve %95 olasılıkla tüketimin 122-182 milyon TPE değerleri arasında olması beklenmektedir. Yukarıda sunulan eğilim çizgisi değerleriyle elde edilen sonucun alt ve üst güven aralığı örtüşmektedir. Güven aralığının belirlenen alt limiti Şekil 1’de belirtilen doğrusal eğilim çizgisi ile, güven aralığının üst limiti ise üstel eğilim çizgisi ile belirlenen değerlere oldukça yakındır. Fakat istatistiksel yöntemlerle elde edilen sonuçlar beklenen değer bu ikisinin arasında ve ortasına yakın bir seviyede beklendiğini işaret

etmektedir. Ortalama değer göz önüne alındığında 2017 seviyesine kıyasla yaklaşık %40 artış beklenmektedir. Güven aralığı ele alındığında %95 olasılıkla 2030 yılına kadar %10-65 kadar artış beklenmektedir.

Konut ve ticari yapılar için öngörülen enerji tüketim seviyesinin ortalama değeri 48 milyon TPE seviyesindedir. İlgili tahminin %95 güven aralığı 37-59 milyon TPE seviyelerindedir. Bu değerler, 2017 yılı tüketimi olan 36 milyon TPE seviyesinden ortalama beklenti olarak %33 artacağını, en iyi ihtimalle yatay seyredeceğini ve hızlı artış durumunda ise %64 kadar artacağını göstermektedir.

4. İthalatın toplam enerji arzındaki payı

Mevcut veriler gösteriyor ki, Türkiye'deki birincil enerji arzını yerli kaynaklarla sağlamak en az son 50 yıldır mümkün olmamıştır. Bu süre zarfında toplam enerji ihtiyacı tutarlı bir şekilde artmıştır. İthalatın oranı da aynı şekilde doğrusal bir eğilimle %40 seviyesinden %85 seviyesine çıkmıştır. Bu eğilimde üst limit %100'dür ve bu değer Türkiye'nin tükettiği enerjinin hiçbir miktarını kendisinin üretmediğini simgeler. Enerji ithalatının toplama oranı Şekil 4'te sunulmuştur. Eğilim en iyi R^2 değeri 0,97 olarak doğrusal eğilim çizgisiyle uyumaktadır.

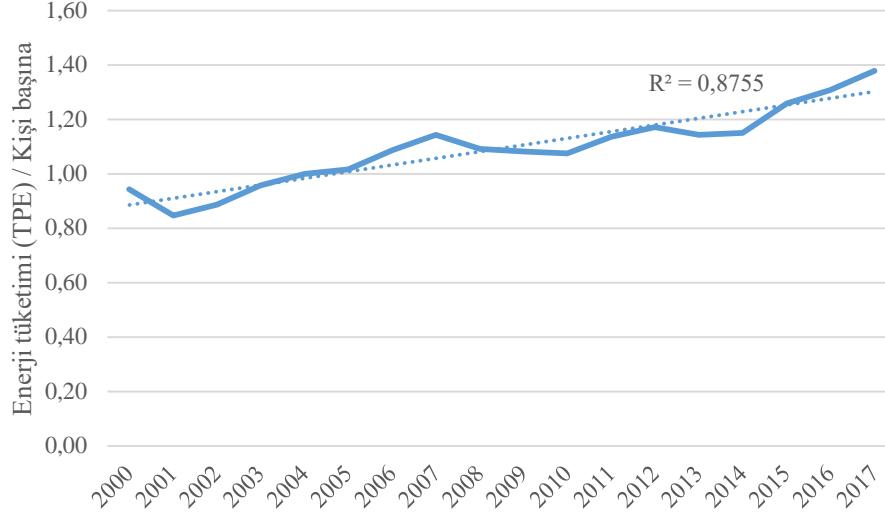


Şekil 4. 1972-2017 yılları arası ithalatın toplam enerji arzındaki oranı

5. Kişi başına düşen enerji tüketimi

Kişi başına düşen enerji tüketimi hem geleceğe yönelik tahminler yapmakta, hem de ülkeler arasında kıyaslama yapabilmek açısından önemlidir. Bu sebeple, Şekil 5'te sunulan kişi başına düşen enerji tüketimi sunulmuştur. 2000 yılı öncesi güvenilir kaynaklardan yıllık nüfus bilgisi temin edilemediğinden değerlendirme 2000-2017 yılları arasıyla sınırlandırılmıştır. Bu tarihten önce 5 veya 10 yıllık nüfus bilgisi mevcuttur fakat yürütülen istatistiksel değerlendirme açısından bu verilerin kullanımı sorunludur. Her ne kadar bu verilerin dahil edilmesi eğilim çizgisinde dikkate değer değişiklikler yaratmamışsa da tutarlılık adına bu veriler çalışmaya dahil edilmemiştir.

Sonuçlar Türkiye nüfusunu artmasına ek olarak, kişi başı enerji toplam enerji tüketiminin de tutarlı olarak arttığını ve 2000-2017 yılları arasında kişi başına enerji tüketiminin %40 kadar arttığını göstermektedir. Belirlenen eğilim çizgisi yakın vadede ciddi değişikliklerin beklenmemesi gerektiğini işaret etmektedir.



Şekil 5. 2000-2017 arası kişi başına düşen enerji tüketimi TPE cinsinden belirtilmiştir [4-6].

6. Toplam ve yapılardaki enerji tüketimine en çok etki eden etkenler

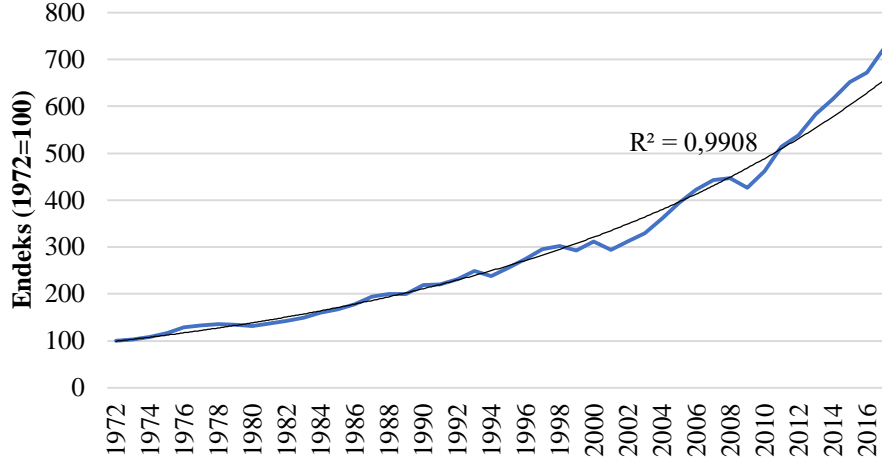
Ülkelerin enerji tüketimi nedensellik çalışmalarında en sık araştırılmış etken gayri safi yurtiçi hasıla (GSYH) olmuştur. Literatürde bu konu üzerine detaylı çalışmalar yürütüldüğü tespit edilmiştir [7,8]. Fakat bu çalışma esnasında sadece GSYH değil, enerji tüketimindeki artış eğrisini açıklayabilecek olası diğer etkenler de araştırılmıştır. Bunlar arasında, GSYH'ye ek olarak toplam ile konut ve ticari yapıların enerji tüketimi arasındaki ilişki ve nüfus, döviz kur endeksi ve petrol fiyat endeksi gibi etkenlerin korelasyonu da değerlendirilmiştir.

Yukarıda belirtilen etkenlerin enerji tüketimiyle olan korelasyonu Pearson korelasyon katsayısı kullanılarak değerlendirilmiş ve sonuçlar Tablo 1'de sunulmuştur. Pearson korelasyon katsayısı iki değişken arasındaki doğrusal korelasyonu belirlemede sıklıkla kullanılan istatistiksel bir yöntemdir. Sonuçlar -1 ve 1 aralığındadır. Değerler arttıkça değişkenler arasındaki korelasyonda kuvvetleniyor demektir. Sonuçların artı veya eksi olması doğrusal veya ters korelasyona işaret etmektedir. Sıfır değeri ise herhangi bir korelasyonun tespit edilemediğini belirtir.

Tablo 1. Toplam sektörel ve yapıların enerji tüketiminin belirlenen etkenlerle olan korelasyon değerleri. Sunulan değerler Pearson korelasyon katsayılarıdır. Değerlendirme için veriler sadece ulusal ve uluslararası resmi kaynaklardan temin edilmiştir [9-12].

	Toplam sektörel enerji tüketimi	Konut ve ticari yapılardaki enerji tüketimi
GSYH endeks (1972=100)	0.989	0.985
Konut ve ticari yapılardaki enerji tüketimi	0.979	-
Nüfus	0.968	0.976
Döviz kur endeksi	0.924	0.912
Petrol fiyat endeksi	0.747	0.780

Değerlendirilen etkenler arasından GSYH endeksinin etkisinin en fazla olduğu tespit edilmiştir, dolayısıyla Şekil 6'da endeksin çalışma süresince ne şekilde arttığı gösterilmiştir. Üstel eğilim çizgisi $R^2=0,99$ değeriyle en uygun eğilim olarak belirlenmiştir.



Şekil 6. Gayri safi yurtiçi hasıla endeksinin 1972-2017 yılları arası değişimi. Endeks değeri 1972 yılında 100 olarak kabul edilmiş ve takip eden yıllardaki endeks değeri buna göreceli olarak belirlenmiştir.

7. Yapı enerji verimliliği hedeflerinin belirlenmesi

Ulusal enerji tüketiminin kontrol altına alınabilmesi için konutlarda gerekli enerji verimliliği hedeflerinin belirlenmesinde yukarıda belirtilen istatistiksel değerler temel alınmıştır. Bu kapsamda hedeflenen, etkin politika ve tekniklerle enerji tüketim seviyesinin mümkün olduğunca aşağı çekilmesidir. Mevcut veriler ve değerlendirmeler Türkiye'nin toplam enerji seviyesini 2017 yılı seviyesinde korumasının sadece yapıların enerji verimliliği ile mümkün olmadığını göstermektedir. Zira toplam enerji tüketimindeki ortalama beklenti, 2017 yılı tüketim seviyesinden 41 milyon TPE daha yüksektir, ki bu rakam aynı yıl için konut, ticari ve hizmet binalarının tükettiği enerji seviyesinden daha yüksektir. Dolayısıyla, toplam enerji tüketiminin kısa vadede sabitlenmesi veya azalması olası gözükmemektedir. Artan nüfus ve kişi başına düşen enerji tüketimi değerleri de bu sonucu desteklemektedir. Yapılması gereken çevresel, sosyal ve ekonomik hedef ve önceliklerin belirlenmesi ve enerji tüketiminin artacağı varsayımıyla bu hedeflere doğru etkin politikalar geliştirilmesi ve uygulanmasıdır.

8. Sonuçlar

Mevcut çalışma, Türkiye'deki enerji tüketiminin istatistiksel tahmini, binaların genel toplamdaki payı ve mevcut tüketim seviyesinin korunması veya azaltılması için yapılarda enerji verimliliği hedeflerinin tespit edilmesini kapsamaktadır. Çalışma yürürlükte olan devlet politikalarını bilimsel olarak desteklemekte ve sonuçlarıyla katkıda bulunmaktadır. Çalışma aynı zamanda sonuçları itibarıyla Türkiye'nin enerji altyapısındaki sistematik esnekliği artırmaya ve mevcut enerji bağımlılık ve güvenlik açıklıklarının belirlenmesi ve nihai olarak azaltılmasını hedeflemektedir. Enerji tüketim seviyesinin istatistiksel değerlendirmesi sonucu elde edilen güven aralığı ulusal enerji politikalarına ve önceliklerine yön verme potansiyeli açısından da son derece önemlidir.

2030 yılında beklenen toplam enerji tüketiminin ortalama değeri 152 milyon TPE seviyesindedir ve %95 olasılıkla tüketimin 122-182 milyon TPE değerleri arasında olması beklenmektedir. Ortalama değer göz önüne alındığında 2017 seviyesine kıyasla 14 yıl içinde yaklaşık %40 artış beklenmektedir. Güven aralığı ele alındığında ise %95 olasılıkla 2030 yılına kadar %10-65 kadar artış beklenmektedir. Sonuçlar, Türkiye nüfusunun artmasına ek olarak, kişi başı toplam enerji tüketiminin de tutarlı olarak arttığını ve 2000-2017 yılları arasında kişi başına enerji tüketiminin %40 kadar arttığını göstermektedir.

Konut ve ticari yapılar için öngörülen enerji tüketim seviyesinin ortalama değeri 48 milyon TPE seviyesindedir. İlgili tahminin %95 güven aralığı 37-59 milyon TPE seviyelerindedir. Bu değerler, 2017 yılı tüketimi olan 36 milyon TPE seviyesinden ortalama beklenti olarak %33 artacağını, en iyi ihtimalle yatay seyredeceğini ve hızlı artış durumunda ise %64 kadar artacağını göstermektedir.

Mevcut veriler gösteriyor ki, Türkiye'deki birincil enerji arzını yerli kaynaklarla sağlamak en az son 50 yıldır mümkün olmamıştır. Bu süre zarfında toplam enerji ihtiyacı tutarlı bir şekilde artmıştır. İthalatın toplama oranı da aynı şekilde doğrusal bir eğilimle %40 seviyesinden %85 seviyesine çıkmıştır.

Enerji tüketimini etkileyen etkenler incelendiğinde, GSYH'ye ek olarak toplam ile konut ve ticari yapıların enerji tüketimi arasındaki ilişki, nüfus, döviz kur endeksi ve petrol fiyat endeksi gibi etkenlerin korelasyonu da değerlendirilmiştir. Değerlendirilen etkenler arasından GSYH endeksinin enerji tüketimine etkisinin en fazla olduğu tespit edilmiştir.

Mevcut veriler ve değerlendirmeler Türkiye'nin toplam enerji seviyesini 2017 yılı seviyesinde korumasının sadece yapıların enerji verimliliği ile mümkün olmadığını göstermektedir. Buna ek olarak, toplam enerji tüketiminin kısa vadede sabitlenmesi veya azalması olası gözükmemektedir. Artan nüfus ve kişi başına düşen enerji tüketimi değerleri de bu sonucu desteklemektedir. Yapılması gereken çevresel, sosyal ve ekonomik hedef ve önceliklerin belirlenmesi ve enerji tüketiminin artacağı varsayımıyla bu hedeflere doğru etkin politikalar geliştirilmesi ve uygulanmasıdır.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 2232 Yurda Dönüş Araştırma Burs Programı kapsamında desteklenmiştir. Bu yazıda dile getirilen herhangi bir görüş, bulgu ve sonuç ya da tavsiye yazarlara aittir ve TÜBİTAK'ın görüşlerini yansıtmayabilir.

Kaynaklar

- [1] UNDP, 2010. Promoting Energy Efficiency in Buildings, United Nations Development Programme, July 2010.
- [2] MFA, 2017. Turkey's Energy Profile and Strategy, Ministry of Foreign Affairs. <http://www.mfa.gov.tr/turkeys-energy-strategy.en.mfa> (Erişim Tarihi: 01.06.2017).
- [3] Enerji İşleri Genel Müdürlüğü. İstatistikler – Denge Tabloları, T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, <http://www.eigm.gov.tr/tr-TR/Denge-Tabloları/Denge-Tabloları?page=1> (Erişim Tarihi: 01.07.2018).
- [4] TÜİK. Temel İstatistikler, Nüfus ve Demografi-Nüfus Projeksiyonları-Yıllara Göre Nüfus, 2018-2080. 2019. Türkiye İstatistik Kurumu, <http://www.tuik.gov.tr/UstMenu.do?metod=temelist> (Erişim Tarihi: 15.02.2019).
- [5] TÜİK. Temel İstatistikler, Nüfus ve Demografi-Nüfus İstatistikleri-Yıllara Göre İl Nüfusları 2000-2018. 2019. Türkiye İstatistik Kurumu, <http://www.tuik.gov.tr/UstMenu.do?metod=temelist> (Erişim Tarihi: 15.02.2019).
- [6] TÜİK. Veritabanları-Genel Nüfus Sayımları. 2019. Türkiye İstatistik Kurumu, http://www.tuik.gov.tr/VeriTabanlari.do?vt_id=27&ust_id=109 (Erişim Tarihi: 15.02.2019).
- [7] Korkmaz Ö., Develi A. 2012. Türkiye'de Birincil Enerji Kullanımı, Üretimi ve Gayri Safi Yurt İçi Hasıla (GSYİH) Arasındaki İlişki, Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 27(2): 1-25.
- [8] Lise W., Van Montfort K. 2005. Energy Consumption and GDP in Turkey: Is there a Co-Integration Relationship?, EcoMod 2005 Interantional Conference on Policy Modeling, Haziran 2005, İstanbul, Türkiye.
- [9] TÜİK. Temel İstatistikler, Ulusal Hesaplar - Harcama Yöntemi ile GSYH - Gayrisafi yurtiçi hasıla, harcama yöntemiyle zincirlenmiş hacim, endeks ve değişim oranları, 1998-2017. Türkiye İstatistik Kurumu, <http://www.tuik.gov.tr/UstMenu.do?metod=temelist> (Erişim Tarihi: 15.02.2019).
- [10] World Bank Open Data. GDP (constant 2010 US\$). World Bank, 2019. <https://data.worldbank.org/indicator/NY.GDP.MKTP.KD?end=2017&locations=TR&start=1972&view=chart> (Erişim Tarihi: 15.02.2019).
- [11] TCMB. Elektronik Veri Dağıtım Sistemi. Kurlar-Döviz kurları. Türkiye Cumhuriyeti Merkez Bankası. https://evds2.tcmb.gov.tr/index.php?/evds/serieMarket/#collapse_2 (Erişim Tarihi: 15.02.2019).
- [12] EIA. Petroleum & Other Liquids-Data, U.S. Energy Information Administration, 2019. <https://www.eia.gov/dnav/pet/hist/RWTCD.htm> (Erişim Tarihi: 15.02.2019).

Araştırma Makalesi / Research Article

Benzen Uçucu Organik Bileşiğinin Badem Kabuğundan Üretilen Char Üzerine Gaz Fazı Adsorpsiyonu: Kinetik, Denge ve Termodinamik

Sinan KUTLUAY*

*Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt, Türkiye
(ORCID: 0000-0002-6340-0752)*

Öz

Uçucu Organik Bileşikler (UOB), soluduğumuz açık ve kapalı ortam hava kirleticilerinin yaygın bileşenleridir. Bu çalışmanın temel amacı, en önemli UOB'ler biri olan benzenin badem kabuklarından üretilen char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyon prosesini incelemektir. Bu bağlamda, gaz-fazı benzen taşıyıcı olarak azot akış hızı (60-150 mL.dk⁻¹), adsorpsiyon sıcaklığı (20-40°C), adsorbent miktarı (40-120 mg) ve giriş akımındaki gaz-fazı benzen konsantrasyonu (9-18 ppm) gibi adsorpsiyon koşullarının hem adsorpsiyon kapasitesi hem de adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri gaz kromatografi yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Bunun yanı sıra, farklı sıcaklıklarda, adsorpsiyon prosesinin kinetiği, izotermi ve termodinamiği araştırılmıştır. Char adsorbentinin karakterizasyonu BET yüzey alanı ve FTIR ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, Langmuir izotermi ve sözde-ikinci dereceden modellerin, diğer modeller ile kıyaslandığında deneysel verileri daha iyi tanımladığını göstermiştir. Char adsorbentinin maksimum tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 25°C için 10.56 mg.g⁻¹ bulunmuştur. Termodinamik analizler ($\Delta G^\circ = -19.460$ kJ.mol⁻¹, $\Delta H^\circ = -26.65$ kJ.mol⁻¹, $\Delta S^\circ = -0.024$ kJ.mol⁻¹.K⁻¹) adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden, ekzotermik ve fiziksel olduğunu göstermiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında, badem kabuğundan üretilen char adsorbentinin, çevre ve insan sağlığına ilişkin riskleri nedeniyle gaz-fazı benzenin adsorpsiyon yöntemiyle çevresel kontrolünü sağlamak için önemli bir potansiyele sahip olduğu söylenebilir.

Anahtar kelimeler: Badem kabukları, Benzen, Gaz fazı adsorpsiyon, Kinetik, İzoterm, Termodinamik

Gas Phase Adsorption of Benzene Volatile Organic Compound onto Char Produced from Almond Shells: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics

Abstract

Volatile Organic Compounds (VOCs) are prevalent components of indoor and outdoor air pollutants that we breathe. The main purpose of this study is to investigate gas phase adsorption process of benzene, which is one of the most important VOCs, onto char adsorbent produced from almond shells. In this context, the effects of the adsorption conditions such as nitrogen (N₂) gas flow rate (60-150 mL.min⁻¹) as the gas phase benzene carrier, adsorbent amount (40-120 mg), concentration of gas phase benzene at the inlet (9-18 ppm) and the adsorption temperature (20-40°C) on both the adsorption capacity and the adsorption efficiency were investigated using gas chromatography method. In addition, the kinetics, isotherms and thermodynamics of the adsorption process were investigated at different temperatures. The characterization of the char adsorbent was performed by BET surface area and FTIR measurements. The results showed that the Langmuir isotherm and pseudo-second-order models described the experimental data better when compared to the other models. The maximum monolayer adsorption capacity (q_{max}) of char adsorbent was found to be 10.56 mg.g⁻¹ for 25°C. Thermodynamic analysis ($\Delta G^\circ = -19.460$ kJ.mol⁻¹, $\Delta H^\circ = -26.65$ kJ.mol⁻¹, $\Delta S^\circ = -0.024$ kJ.mol⁻¹.K⁻¹) showed that the adsorption process was spontaneous, exothermic and physical. In the light of the results obtained, it can be said that char adsorbent produced from almond shell has an important potential for environmental control by the adsorption method of gas-phase benzene due to the risks related to the environment and human health.

Keywords: Almond shells, Benzene, Gas phase Adsorption, Kinetics; Isotherms, Thermodynamics.

*Sorumlu yazar: kutluays2012@gmail.com

Geliş Tarihi: 22.03.2019, Kabul Tarihi: 11.07.2019

1. Giriş

Son yıllarda, Uçucu Organik Bileşiklerin (UOB) büyük bir kısmı (%60), büyük endüstriyel kaynaklardan ve iç mekan malzemelerinden atmosfere yayılmıştır [1]. UOB'ler insan sağlığını, konforu ve üretkenliğini etkileyen nefes aldığımız açık ve kapalı havada en çok bulunan kimyasal kirleticilerdir [2]. Çevredeki yaygınlık ve insan sağlığına ilişkin riskleri nedeniyle, UOB'ler çevresel kontrol alanında büyük ilgi görmüştür [3]. UOB'lerin, uzun süreli maruz kalmada ve solumada, kanser ve kanser riskleri gibi kronik sağlık etkilerine neden olabileceği iyi bir şekilde belgelenmiştir [4]. En yaygın gözlenen UOB'ler, BTEX olarak adlandırılan “benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen” olup, endüstriyel faaliyet ve taşıma sonucu atmosferde bulunabilen tehlikeli UOB'ler arasında en tehlikeli olanlardan biri tekrarlanan düşük konsantrasyonlu (ppb) maruz kalmalarda kanserojen olduğu bilinen benzendir. Benzenin gaz-fazında, çok düşük konsantrasyonlarda bile kapalı ve açık hava kirliliğine neden olduğu bildirilmiştir [5].

Organik çözücülerin geri kazanımı ve endüstriyel atık gazlardan belirli UOB'lerin uzaklaştırılması, hem değerli maddelerin geri kazanımı açısından hem de çevrenin korunması açısından önemlidir [6]. UOB'lerin giderilmesinde, termal ve katalitik yakma, biyofiltrasyon absorpsiyon, kondenzasyon, termal oksidasyon, katalitik oksidasyon ve adsorpsiyon gibi birçok farklı prosesler uygulanabilir. Ancak, UOB'leri uzaklaştırma ve geri kazanma teknikleri arasında, işlem koşulları ve uygulanabilirliği açısından birçok avantaja sahip tahribatsız adsorpsiyon prosesi zararsız, ucuz ve yenilenebilir bir proses olup en çok tercih edilen yöntemlerden biridir [7-9]. Bu teknik, hem düşük hem de yüksek konsantrasyonlarda solventlerin ve UOB'lerin uzaklaştırılmasında yüksek verimlilik sağlar [6]. Adsorpsiyon, genellikle adsorbent ile dolu sabit bir yatak üzerinde gerçekleştirilir. Literatürde sabit yatak modelleme üzerine birçok çalışma mevcuttur [10, 11]. Allen ve diğ. [12], bir gaz akımına enjeksiyonla verilen adsorban parçacıklarında adsorbe edilen için teorik matematiksel denklemler geliştirdiler. Çalışmalarındaki denklemler, farklı gaz akış hızı ve adsorban besleme hızı gibi parametreler kullanılarak çözülmüş ve sonuçlar analiz edilmiştir. Diğer çalışmalarda teorik ve deneysel sonuçlar birlikte değerlendirilmiştir [13, 14]. Adsorpsiyon işleminde adsorban olarak kullanılan çeşitli katı malzemeler gözenekli bir yapıya sahiptir ve iç yüzey alanları dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katmanın iç yüzeyindeki adsorpsiyon, dış yüzeydeki kadar kolay gerçekleşmez. Bunun nedeni, gaz moleküllerinin yüzeylere girerken atomlar, moleküller veya iyonlarla etkileşime girmesidir. Bu olduğunda, yoğunlaşma, kapiler yoğunlaşma adı verilen iç yüzeyde gerçekleşir. Adsorpsiyon, aksi takdirde van der Waals adsorpsiyonu olarak bilinen fiziksel adsorpsiyon veya başka şekilde kimyasal adsorpsiyon olarak bilinen kimyasal adsorpsiyon şeklinde gerçekleşebilir [6, 15, 16]. Çok ve düşük maliyetli atıklar olan badem kabukları, char adsorbentinin hazırlanmasında hammadde olarak kullanılmaya uygundur. Char için materyal, toplam veya kısmi oksijen yokluğunda biyokütle ısıtılarak üretilir. Piroliz, char üretmek için kullanılan en yaygın teknolojidir ve ayrıca yanma ve gazlaştırma proseslerinin erken aşamalarında ortaya çıkar.

Bu çalışmanın temel amacı, en önemli UOB'ler biri olan benzenin badem kabuklarından üretilen char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyon prosesini incelemektir. Bu bağlamda, gaz-fazı benzen taşıyıcı olarak azot akış hızı, adsorpsiyon sıcaklığı, adsorbent miktarı ve giriş akımındaki benzen konsantrasyonu gibi adsorpsiyon koşullarının hem adsorpsiyon kapasitesi hem de adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri gaz kromatografi yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Bunun yanı sıra, farklı sıcaklıklarda, adsorpsiyon prosesinin kinetiği, izotermi ve termodinamiği araştırılmıştır. Char adsorbentinin karakterizasyonu BET yüzey alanı ve FTIR ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Malzemeler

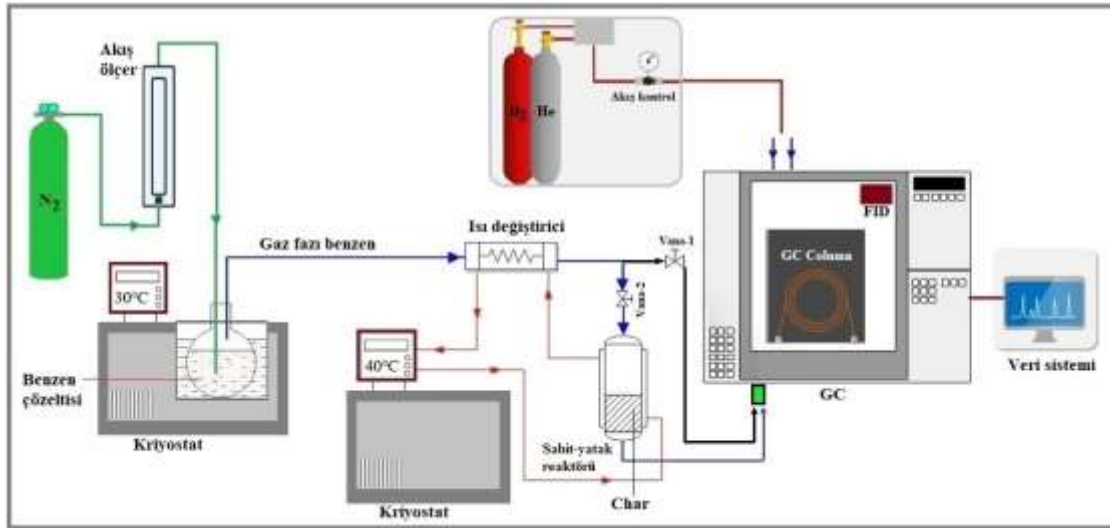
Bu çalışmada, adsorbent üretiminde kullanılan badem kabukları Türkiye'nin Güneydoğusu'ndaki Siirt ilinden temin edilmiştir. Badem kabukları bir havan içinde öğütüldü ve -500+125 µm'lik bir partikül boyutuna elendi. Elde edilen numuneler, char adsorbentinin üretiminde kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklandı. Bu çalışmada kullanılan adsorbat ise analitik derecedeki benzendir (Sigma Aldrich, % 99.0).

2.2. Char Üretimi

Badem kabuklarından elde edilen charın üretimi dikey bir elektrik fırında gerçekleştirilmiştir. Char üretim prosesinde, $-500+125\ \mu\text{m}$ partikül boyutundaki badem kabukları (100 g) bir seramik kroze kabına konuldu ve bir kutu fırında 30 dakika boyunca 350°C 'de pirolize edildi. Oksijenin girmesini önlemek için %99.9 saflıktaki azot gazı fırında bir sürükleyici gaz olarak kullanıldı. Piroliz işleminden sonra, numunenin, sürükleyici gaz olarak azot ile fırında gece boyunca soğumasına izin verildi. Proses sonucunda elde edilen numune, deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir.

2.3. Benzenin Char Adsorbenti Üzerine Gaz Fazı Dinamik Adsorpsiyon Prosesi

Benzenin gaz fazı dinamik adsorpsiyon çalışmaları için kullanılan deney düzeneği Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir. Gaz fazı adsorpsiyon deneyleri, 16 cm yüksekliğinde ve 0.9 cm'lik iç çapa sahip bir pyrex-glas reaktörünün sabit bir yatağında ve atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Optimum adsorpsiyon koşullarını belirlemek için farklı azot akış hızlarında, adsorpsiyon sıcaklıklarında, adsorbent miktarlarında ve giriş akımındaki benzenin gaz fazı konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyon prosesi için kullanılan sistem.

Dinamik adsorpsiyonu gerçekleştirilecek olan benzen çözeltisinden 300 mL alınıp 500 mL'lik cam balon jöjeye konulduktan sonra çalışma sıcaklığına ayarlanan termostat içerisinde konumlandırılmıştır. Elde edilen benzen buharının üzerinden taşıyıcı gaz olarak kullanılan N_2 gazı geçirilerek gaz fazındaki benzennin sürekli bir biçimde char adsorbenti üzerine adsorpsiyonu sağlanmıştır. Benzenin gaz fazı başlangıç konsantrasyonu, vana-2 hattı kapalı ve vana-1 bypass hattı ise açık tutularak analiz edilmiştir. Kararlı hal şartlarına ulaştığı zaman, adsorbere char adsorbenti konulup daha sonra vana-1 hattı kapalı ve vana-2 hattı ise açık pozisyona getirilerek deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Giriş akımındaki benzennin gaz fazı konsantrasyonları (9, 12, 15 ve 18 ppm), sırasıyla 20, 30, 50 ve $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'de bir P.I.D. kontrollü ısıtılmalı kriyostat kullanılarak üretilmiştir. Char partikülleri adsorberin çıkış noktasında mikroelek ile desteklenmiştir. Adsorberin giriş ve çıkışında azot akımı içindeki benzennin gaz fazı konsantrasyonları (sırasıyla C_{in} , ppm ve C_{eff} , ppm), alev iyonlaştırma detektörü ile donatılmış bir gaz kromatografisi (GC-FID) kullanılarak sürekli olarak ölçülmüştür ve bir bilgisayar ile kaydedilmiştir. Dinamik adsorpsiyon deneylerinden sonra, benzenin char üzerine gaz fazı adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon kolonundan geçmeden önce ve sonra gaz akışındaki benzen konsantrasyonları hesaplanarak belirlendi. Bu belirleme için, gaz fazındaki benzen sürekli olarak gaz kromatografisine (GC) enjekte edildi ve her 10 dakikada bir ölçüldü. GC fırınının sıcaklık programlaması $T = 80^\circ\text{C}$ 'de başladı, ardından 200°C 'ye kadar $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ oranında arttırıldı (toplam 15 dakika) ve $T = 200^\circ\text{C}$ 'de kaldı. İşlem süresi, gaz fazındaki benzenin zirvesine en yakın olarak tanımlandı

ve benzenin konsantrasyonlarının belirlenmesi, dört noktalı bir kalibrasyon eğrisi vasıtasıyla gerçekleştirildi. Deneylerdeki analizler üç kez yapıldı ve iyi tekrarlanabilirlik gösterdi.

2.4. Adsorpsiyon Kapasitesi ve Adsorpsiyon Veriminin Ölçülmesi

Char adsorbenti üzerine benzenin gaz fazı adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon verimi, farklı deneysel koşullar altında ölçülmüştür.

Adsorpsiyon kapasitesi, aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır [17]:

$$q_t = \sum_0^n \left[\frac{F}{m} (C_{in} - C_{eff}) \Delta t \right] \quad (1)$$

Burada, q_t (mg g^{-1}), adsorpsiyon kapasitesidir; yani, $t = 0$ ile t (dakika)'ye integre edilen char üzerine adsorbe edilen gaz fazındaki benzen miktarıdır, m (g) adsorbent miktarıdır, F (L.dk^{-1}) gaz akış hızıdır, n örnek alma sayısıdır. Adsorpsiyon prosesinde, denge süresine (t_e) ulaşıldığında $q_t = q_e$ olur ve denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesini ifade eder.

Benzenin gaz fazı adsorpsiyon verimi ise aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\text{Adsorpsiyon verimi (\%)} = \left(\frac{C_{in} - C_e}{C_{in}} \right) \times 100 \quad (2)$$

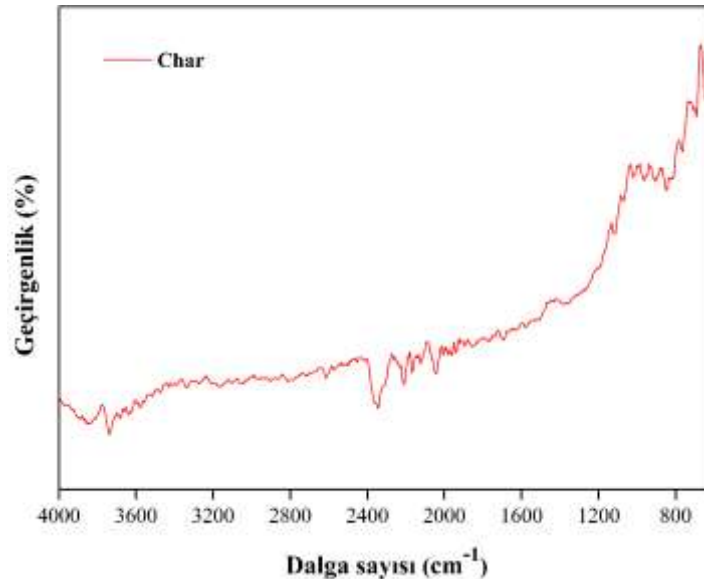
Burada, C_{in} (ppm) ve C_e (ppm) gaz fazındaki benzenin sırasıyla giriş akımı ve denge durumundaki konsantrasyonlarıdır.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada, char adsorbentinin karakterizasyonu BET yüzey alanı ve FTIR ölçümleri ile yapılmıştır. Adsorpsiyon koşullarının adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkileri sürekli bir sistemde belirlenmiştir. Bununla birlikte, adsorpsiyon prosesinin kinetiği, izotermi ve termodinamiği farklı sıcaklıklarda incelenmiştir.

3.1. Char Adsorbentinin Karakterizasyonu

Badem kabuğundan üretilen char adsorbentinin yapısı BET ve FTIR ile karakterize edildi. Üretilen char adsorbentinin fonksiyonel grupları $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında bir Bruker Vertex 70 FTIR cihazı ile belirlendi. Charın FTIR spektrumu $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ aralığında analiz edilmiş ve sonuç Şekil 2'de sunulmuştur.

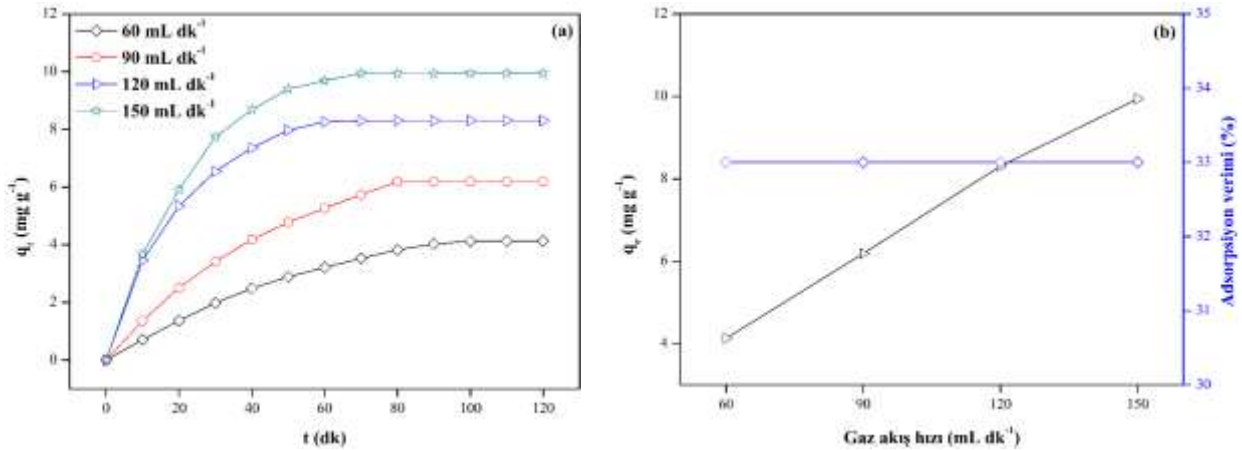


Şekil 2. Badem kabuğundan üretilen char adsorbentinin FTIR spektrumu.

Şekil 2’de görüldüğü gibi, char adsorbentinin yapısında birden fazla fonksiyonel grup mevcuttur. 3700 cm^{-1} dalga sayısındaki pik hidrojen bağlarıyla bağlı OH fonksiyonel grubun varlığını göstermektedir. 2380 cm^{-1} dalga sayısındaki pik C=C bağlarının varlığını göstermektedir. $2250\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki pikler sönük bir şekilde olup -COOH fonksiyonel grubun varlığını göstermektedir. Char adsorbentinin BET yüzey alanı ise 77 K 'de azot adsorpsiyon-desorpsiyonu ile Quantachrome Nova 1200 serisi cihaz kullanılarak belirlendi. Bu çalışmada adsorbent olarak kullanılan charın BET yüzey alanı $463\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

3.2. Adsorpsiyon Prosesine Akış Hızının Etkisi

Gaz akış hızının, adsorpsiyon kapasitesi ve verimliliği üzerindeki etkisini belirlemek için, 60 mg char miktarı, 25°C adsorpsiyon sıcaklığı ve 12 ppm giriş akımındaki gaz fazındaki benzen konsantrasyonu gibi deneysel koşullar altında, farklı akış hızları, $60, 90, 120$ ve $150\text{ mL}.\text{dk}^{-1}$, kullanılmış ve sonuçlar Şekil 3'te gösterilmiştir. Şekil 3a'da görüldüğü gibi, akış hızının artışına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi artmış ve daha kısa sürede maksimum adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Bununla birlikte, Şekil 3b'de, akış hızının artışı ile denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesinin arttığı benzen adsorpsiyon verimliliğinin ise değişmediği görülmektedir. Bu sonuçlar, adsorpsiyon kapasitesinin belirlendiği denklemde (Denklem 1) yer alan akış hızının sahip olduğu sayısal değeri ile orantılı olarak adsorpsiyon kapasitesini değiştirdiği anlamına gelir. Diğer bir ifadeyle, daha büyük akış hızlarında char ile adsorbe edilen benzen miktarının artmadığı söylenebilir.

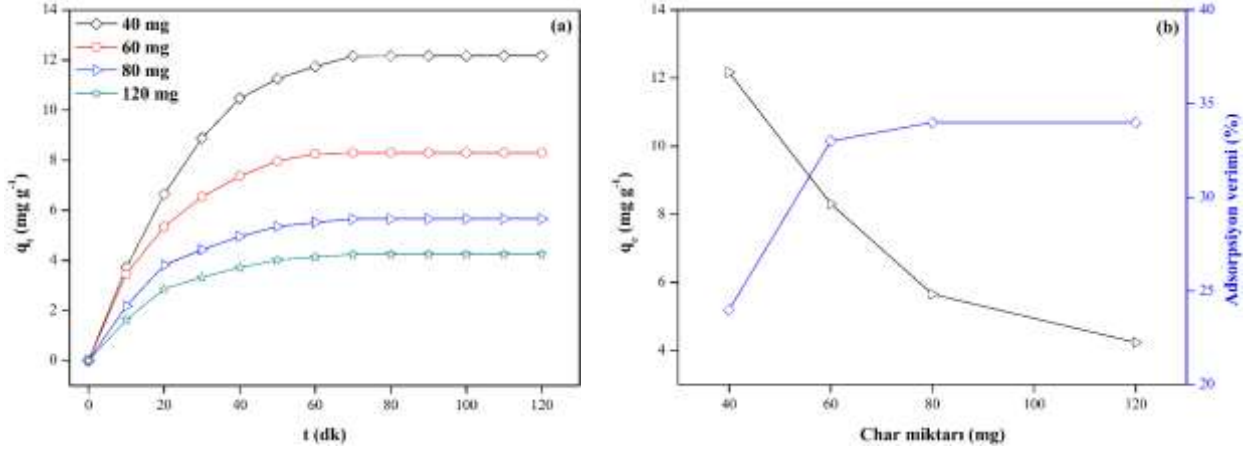


Şekil 3. Akış hızının zamana bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi (a) ve dengedeki adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon verimi (b) üzerindeki etkisi.

3.3. Adsorpsiyon Prosesine Char Miktarının Etkisi

Char miktarı, adsorpsiyon prosesi için önemli parametrelerden birisidir. Char miktarının, adsorpsiyon kapasitesi ve verimliliği üzerindeki etkisini belirlemek için, 25°C adsorpsiyon sıcaklığı, $120\text{ mL}.\text{dk}^{-1}$ akış hızı ve 12 ppm giriş akımındaki benzen buharının konsantrasyonu gibi deneysel koşullar altında, farklı char miktarları, $40, 60, 80$ ve 120 mg , kullanılmış ve sonuçlar Şekil 4'te gösterilmiştir. Adsorpsiyon denge zamanını belirlemek için, benzen adsorpsiyon kapasitesi, zamanın bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır (Şekil 4a). Şekil 4a, char miktarındaki bir artışın, adsorpsiyon kapasitesinde bir azalmaya neden olduğunu göstermektedir. Bu sonucun muhtemel nedenlerinin; char miktarının artması ile kullanılabilir aktif bölge sayısının artması ve bu bölgelerin doymadan kalması [18], benzen buharı ve adsorbent yüzeyindeki aktif bölge oranının artması, ortamda yeteri kadar benzen iyonlarının bulunmaması [19] olduğu söylenebilir. Öte taraftan, Şekil 4b'de görüldüğü gibi, char miktarının artışı ile denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı, benzen buharının adsorpsiyon verimliliğinin ise 60 mg char miktarına kadar arttığı ve daha yüksek char miktarları için ise değişmediği gözlenmiştir. Adsorbent miktarında bir artış, adsorbat adsorpsiyonu için mevcut olan aktif sitelerin sayısını artırır,

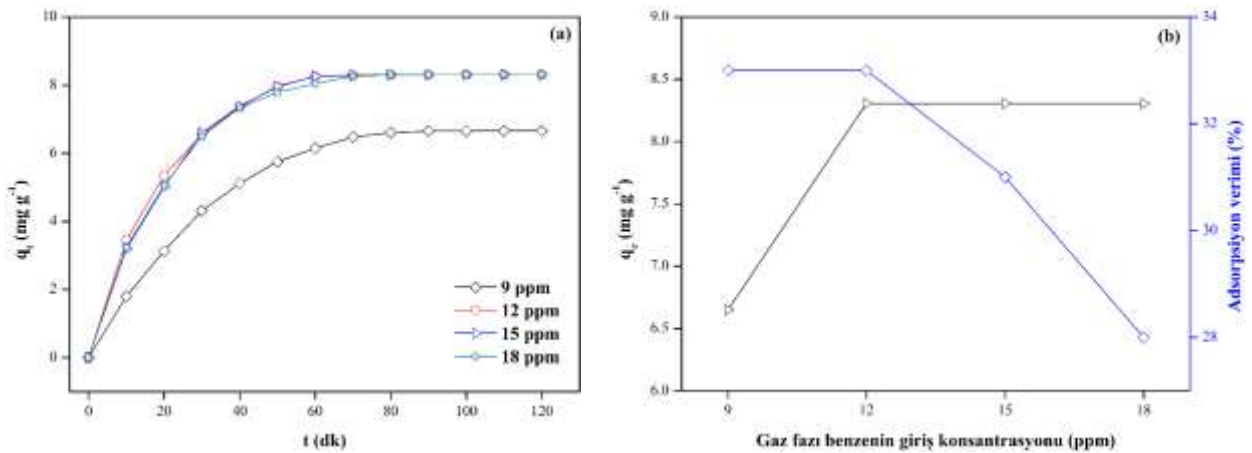
böylece adsorpsiyon verimliliği artar [20]. Bu çalışmada, char için maksimum adsorpsiyona karşılık gelen minimum adsorbent miktarı 60 mg'dır.



Şekil 4. Char miktarının zamana bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi (a) ve dengedeki adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon verimi (b) üzerindeki etkisi.

3.4. Adsorpsiyon Prosesine Giriş Akımındaki Gaz Fazı Benzen Konsantrasyonunun Etkisi

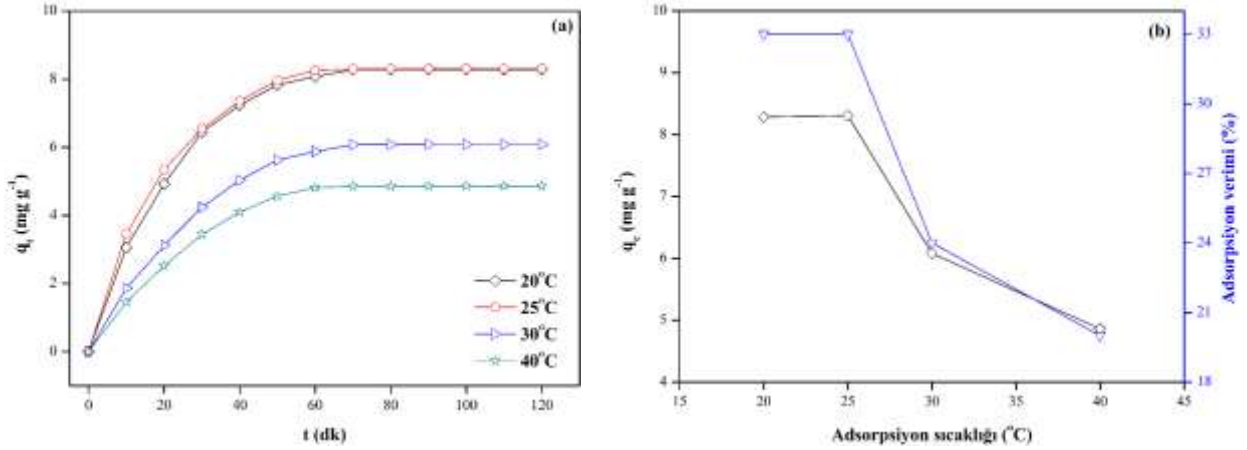
Giriş akımındaki gaz fazı benzen konsantrasyon değişiminin, adsorpsiyon kapasitesi ve verimliliği üzerindeki etkisini araştırmak için, 25°C adsorpsiyon sıcaklığı, 120 mL.dk⁻¹ akış hızı ve 60 mg char miktarı gibi deneysel koşullar altında, farklı giriş akımındaki gaz fazı benzen konsantrasyonları, 9, 12, 15 ve 18 ppm, kullanılmış ve sonuçlar Şekil 5'te gösterilmiştir. Şekil 5a'da görüldüğü gibi, giriş akımındaki benzen buharı konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin 12 ppm'e kadar arttığı ve daha yüksek konsantrasyonlarda ise değişmediği gözlemlenmiştir. Bu eğilimler, mevcut spesifik yüzey alanı ve char yüzeyindeki adsorpsiyon alanlarının sabit olması gerçeğiyle açıklanabilir. Şekil 5b'de, giriş akımındaki benzen buharı konsantrasyonunun artışı ile denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesinin 12 ppm'e kadar arttığı ve daha yüksek konsantrasyonlarda ise değişmediği görülmüştür. Bununla birlikte, benzen adsorpsiyon verimliliğinin, 12 ppm'den daha büyük konsantrasyonlarda düştüğü gözlenmiştir (Şekil 5b). Bu sonuçların muhtemel nedenlerinin; denge konsantrasyonunun bir fonksiyonu olan adsorpsiyon kapasitesinin artan giriş akımındaki benzen buharını konsantrasyonu ile artması [21] adsorbat moleküllerinin sayısının artışının adsorpsiyon denge durumuna erişilmesini hızlandırılması [22] veya adsorbat ile adsorbent arasındaki etkileşimlerin artması [23] ve kütle transferi için yüksek bir itici gücün oluşması [24] olduğu söylenebilir.



Şekil 5. Giriş akımındaki benzen buharı konsantrasyonunun zamana bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi (a) ve dengedeki adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon verimi (b) üzerindeki etkisi.

3.5. Adsorpsiyon Prosesine Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon prosesinde, sıcaklık adsorpsiyon davranışında önemli bir rol oynar. Adsorpsiyon sıcaklığının, adsorpsiyon kapasitesi ve verimliliği üzerindeki etkisini göstermek için, 120 mL.dk⁻¹ taşıyıcı gaz akış hızı, 12 ppm giriş akımındaki benzen buharının konsantrasyonu ve 60 mg char miktarı gibi deneysel koşullar altında, farklı adsorpsiyon sıcaklıkları, 20, 25, 30 ve 40°C, kullanılmış ve sonuçlar Şekil 6'da gösterilmiştir. Şekil 6a, adsorpsiyon sıcaklığının artışına bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin, 25°C'ye kadar değişmediğini ve daha yüksek sıcaklıklarda ise azaldığını göstermektedir. Şekil 6b'de görüldüğü gibi, adsorpsiyon sıcaklığındaki artış ile hem denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesinin hem de adsorpsiyon verimliliğinin, 25°C'ye kadar değişmediği ancak daha yüksek sıcaklıklarında ise azaldığı gözlenmiştir. Gaz adsorpsiyonu ekzotermik bir proses olduğundan, adsorpsiyon kapasitesi artan sıcaklık ile azalır. Bu sonuç, fiziksel adsorpsiyonun, gaz ile adsorbe edilen fazlar arasındaki buharın bölünmesini sağlayan mekanizma olduğunu gösterir [25].



Şekil 6. Sıcaklığın zamana bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi (a) ve dengedeki adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon verimi (b) üzerindeki etkisi.

3.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbat ile adsorbent arasındaki adsorpsiyon dinamiğini anlamak ve kinetik parametreleri belirlemek için incelenmesi gereken önemli bir özelliktir. Zira, kinetik parametrelerin yardımı ile adsorpsiyon işleminin dizaynı ve modellenmesi ile ilgili önemli bilgiler elde edilmektedir [26]. Adsorpsiyon kinetiğini ve mekanizmasını belirlemek için sözde-birinci-dereceden ve sözde-ikinci-dereceden kinetik modelleri kullanılmıştır. Bu modellerin geçerliliği, R^2 , regresyon katsayısı ve normalize edilmiş standart sapma olarak tanımlanan Δq (%) ile değerlendirilmiştir [27]:

$$\Delta q(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum[(q_{deneyse} - q_{model})/q_{deneyse}]^2}{N-1}} \quad (3)$$

Burada N adsorpsiyon izoterm veri noktalarının sayısıdır, $q_{deneyse}$ ve q_{model} (mg.g^{-1}) sırasıyla kinetik deneylerinden ve modellerden elde edilen adsorpsiyon kapasiteleridir.

Sözde-birinci-dereceden kinetik model, adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon hızını açıklayan ilk eşitlik olarak bilinmektedir [28]. Sözde-birinci-dereceden kinetik modelinin [29] lineer olmayan formu aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

$$q_t = q_e [1 - e^{(-k_1 t)}] \quad (4)$$

Burada, q_e (mg.g^{-1}) ve q_t (mg.g^{-1}), denge durumunda ve t zamanındaki adsorpsiyon kapasiteleridir. k_1 (dk^{-1}) sözde-birinci-dereceden adsorpsiyon hız sabitidir, t (dk) adsorpsiyon süresidir.

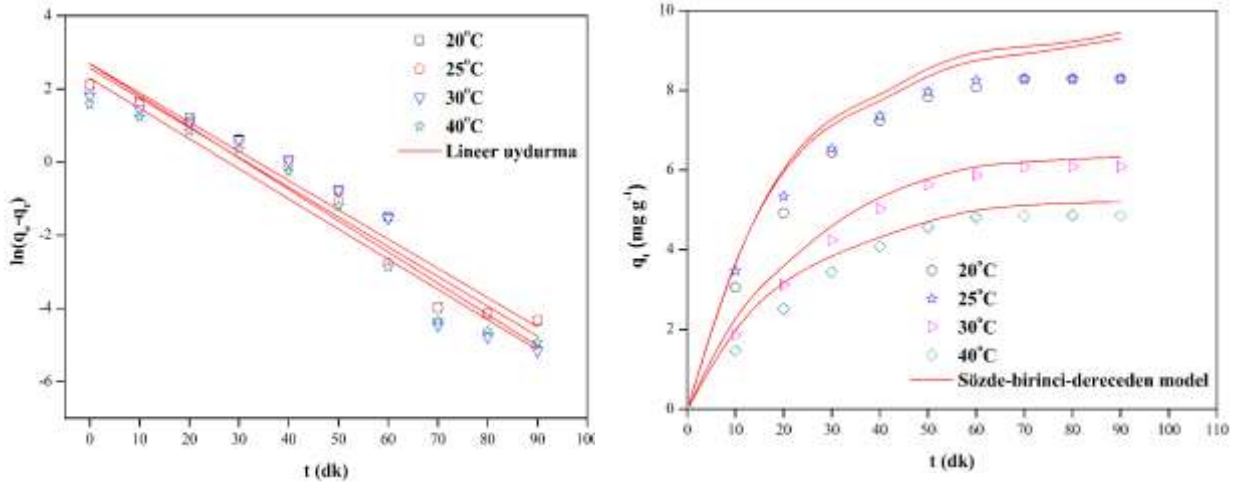
Sözde-ikinci-dereceden kinetik modeli, adsorbat ile adsorbent arasında elektron alışverişini sonucu gerçekleşen adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiğini

göstermektedir [30]. Sözde-ikinci-dereceden kinetik modelinin [31] lineer olmayan formu aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

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

Burada, k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$) sözde-ikinci-dereceden adsorpsiyon hız sabitidir.

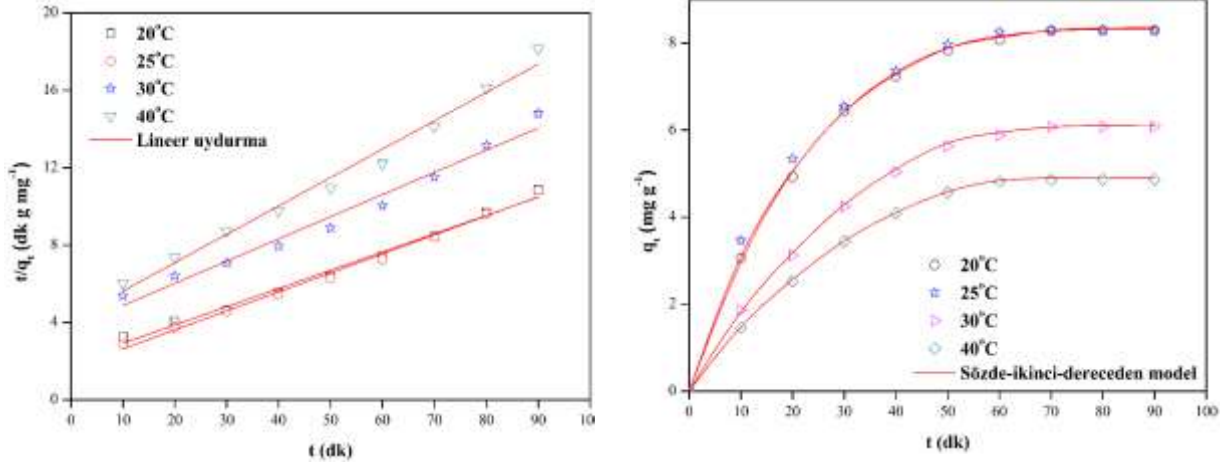
Adsorpsiyon kinetiği modelleri, Mathcad programı kullanılarak gerçekleştirilen doğrusal olmayan regresyon analizi kullanılarak deneysel verilere uyarlanmıştır. Tahmini kinetik parametreler, modellerin doğrusal olmayan değerlendirmelerine göre belirlenmiştir. Char adsorbenti üzerine benzenin gaz fazı adsorpsiyon prosesini anlamak için farklı sıcaklıklarda elde edilen sözde-birinci-dereceden ve sözde-ikinci-dereceden kinetik modellerinin lineer ve lineer olmayan çizimleri sırasıyla Şekil 7(a)-(b) ve Şekil 8(a)-(b)'de sunulmuştur. Farklı sıcaklıklarda hesaplanan kinetik parametreler, korelasyon katsayısı (R^2) ve Δq değerleri Tablo 1'de listelenmiştir. Şekil 7(a)-(b), sözde-birinci-dereceden kinetik modelin, deneysel adsorpsiyon verileri ile iyi bir uyum içinde olmadığını göstermektedir. Buna karşın, Şekil 8(a)-(b), sözde-ikinci-dereceden kinetik modelinin, benzenin char üzerine gaz fazı adsorpsiyonu için iyi sonuçlar verdiğini ve deneysel adsorpsiyon verileri ile iyi bir uyum sergilediğini göstermektedir. Zira, sözde-birinci-dereceden model tarafından hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin ($q_{b,mod}$), deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon kapasitelerine ($q_{b,exp}$) yakın olmadığı, ancak farklı sıcaklıklarda sözde-ikinci-dereceden model tarafından hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin ($q_{b,mod}$) deneysel adsorpsiyon kapasiteleri ($q_{b,exp}$) ile iyi bir uyum içinde olduğu açıktır. Tüm bu sonuçlar, sözde-birinci-dereceden kinetik modeli için R^2 değerlerinin zayıf korelasyonunu ve Δq değerlerinin ise yüksek standart sapmayı göstermesi, buna karşın, sözde-ikinci-dereceden kinetik modelin R^2 değerlerinin 0.98'den daha yüksek ve Δq değerlerinin ise %3'ten daha küçük olması gerçeğiyle de doğrulanmıştır (Tablo 1).



Şekil 7. Benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyonu için lineer (a) ve lineer olmayan (b) yöntemlerde ve deneysel kinetiklerde sözde-birinci-dereceden kinetik model.

Tablo 1. Benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyonu için kinetik model parametreleri.

Kinetik modeller	Parametreler	Sıcaklık (°C)			
		20	25	30	40
Sözde-birinci-dereceden	q_e (mg.g^{-1})	9.625	9.015	6.524	4.123
	k_1 (dk^{-1})	0.0568	0.0501	0.0123	0.0027
	R^2	0.8015	0.8425	0.8245	0.7895
	Δq (%)	15.12	11.42	13.37	19.46
Sözde-ikinci-dereceden	q_e (mg.g^{-1})	12.60	12.45	8.36	7.10
	k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$)	0.0010	0.0041	0.0078	0.0081
	R^2	0.9899	0.9930	0.9890	0.9813
	Δq (%)	2.06	1.82	1.99	2.63



Şekil 8. Benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyonu için lineer (a) ve lineer olmayan (b) yöntemlerde ve deneysel kinetiklerde sözde-ikinci-dereceden kinetik model.

3.7. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında denge adsorpsiyon izotermi önemlidir [32]. Genel olarak, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyonun kapsamını ve mekanizmasını açıklayan ampirik ilişkililerdir. Char üzerine benzen buharının adsorpsiyon prosesini anlamak ve denge izotermi değerlendirmek için, deneysel adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uydurularak modellenmiştir. Bu modellerin geçerliliği, R^2 , regresyon katsayısı ve normalize edilmiş standard sapma olarak tanımlanan Δq (%) ile değerlendirilmiştir. Langmuir izoterm modeli, adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerin dağılımının uniform olduğunu kabul eder [33]. Langmuir izoterm modelinin [34] lineer olmayan formu aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Burada, q_e (ppm) denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesidir. C_e (ppm) denge durumundaki gaz fazı konsantrasyonudur, q_{max} (mg.g⁻¹) adsorbent tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesidir, K_L (L.mg⁻¹) Langmuir adsorpsiyon sabitidir.

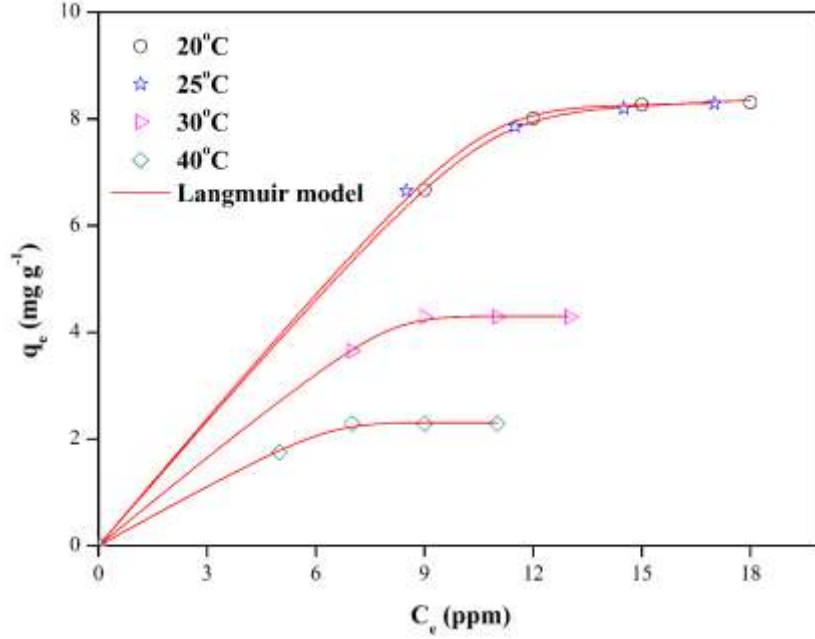
Freundlich izoterm modeli, heterojen yüzeylerde ideal olmayan adsorpsiyon için uygundur. Heterojenite, yüzeydeki farklı fonksiyonel grupların varlığı ve çeşitli adsorbent-adsorbat etkileşimlerinden kaynaklanır [22]. Freundlich izoterm modelinin [35] lineer olmayan formu aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

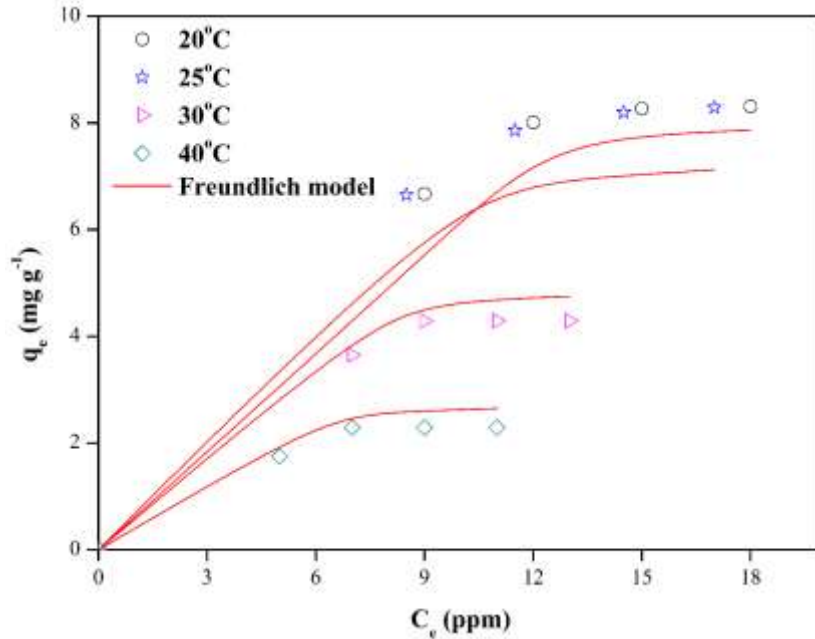
Burada, K_F [(mg.g⁻¹) (L.mg⁻¹)^{1/n}] Freundlich adsorpsiyon sabitidir. $1/n$ terimi, aktif merkezlerin veri dağılımının heterojenliğini gösterir ve adsorpsiyon yoğunluğunun bir ölçüsüdür.

Adsorpsiyon izoterm modelleri, Mathcad programı kullanılarak gerçekleştirilen lineer olmayan regresyon analizi kullanılarak deneysel verilere uyarlanmıştır. Tahmini izoterm parametreleri, modellerin lineer olmayan değerlendirmelerine göre belirlenmiştir. Char üzerine benzen buharının adsorpsiyon prosesini anlamak için farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin çizimleri sırasıyla Şekil 9'da ve Şekil 10'da sunulmuştur. Farklı sıcaklıklarda elde edilen parametreler, korelasyon katsayısı (R^2) ve Δq değerleri Tablo 2'de rapor edilmiştir. Şekil 9 ve Şekil 10'dan görüldüğü gibi, Langmuir izoterm modelin çizimlerinin deneysel verilere çok iyi uyduğu, buna karşın Freundlich izoterm modelin çizimlerinin verilere uymadığı açıktır. Zira, Freundlich modeli tarafından hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ($q_{b,mod}$), deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon kapasitelerine ($q_{b,exp}$) yakın değilken, farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeli tarafından hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ($q_{b,mod}$) deneysel adsorpsiyon kapasiteleri ($q_{b,exp}$) ile iyi bir uyum içindedir. Ayrıca, Tablo 2'den görüldüğü gibi, Langmuir izoterm modelinin R^2 değerleri 0.97'den daha

yüksek ve Δq değerleri ise %4'ten daha küçüktür. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermi ile uyumlu olması, char yüzeyinin homojen yapıda ve birbirine özdeş aktif bölgelere sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bu sonuç, yüzey enerjisinin homojen şekilde dağıldığına ve tek tabaklı adsorpsiyonun gerçekleştiğine işaret etmektedir [36]. Char adsorbentinin maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 25°C için 10.56 mg.g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Freundlich modelinden elde edilen n parametresi, her zaman 1'den büyüktür, böylece benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyonunun fiziksel olduğu doğrulanmaktadır. Tüm deney sıcaklıklarında $1/n$ değerleri 1'den küçük bulunmuştur, bu da iyi adsorpsiyon yoğunluğuna işaret etmektedir [35]. Bunun yanı sıra, her iki Freundlich sabiti, K_F ve n 'nin (yani, $1/n$ 'nin artışı) sıcaklık artışı ile azalması, adsorpsiyonun düşük sıcaklıklarda elverişli olduğunu doğrulamaktadır [37].



Şekil 9. Benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyonu için lineer olmayan yöntemlerde ve deneysel izotermelerde Langmuir izoterm model.



Şekil 10. Benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyonu için lineer olmayan yöntemlerde ve deneysel izotermelerde Freundlich izoterm model.

Tablo 2. Benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyonu için izoterm model parametreleri.

İzoterm modeller	Parametreler	Sıcaklık (°C)			
		20	25	30	40
Langmuir	q_{max} (mg.g ⁻¹)	10.23	10.56	6.98	4.53
	K_L (m ³ .mg ⁻¹)	0.038	0.033	0.026	0.019
	R^2	0.981	0.989	0.978	0.974
	Δq (%)	2.62	2.22	2.88	3.17
Fruendlich	K_F [(mg.g ⁻¹) (m ³ .mg ⁻¹) ^{1/n}]	1.856	1.563	1.348	1.025
	$1/n$	0.1235	0.1285	0.1358	0.1472
	R^2	0.8791	0.8203	0.8652	0.8214
	Δq (%)	10.32	13.84	9.10	13.44

3.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon çalışmasında, adsorpsiyon mekanizmasının (yani kimyasal veya fiziksel) belirlenmesi esastır. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbent ve adsorbat arasındaki elektronların transferi ile daha güçlü kimyasal etkileşimler (kimyasal bağlar) içerirken, fiziksel adsorpsiyon, van der Waals kuvveti gibi nispeten zayıf etkileşimlerden meydana gelmektedir [38]. Hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon, standart gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) içeren termodinamik parametreler aracılığıyla ayırt edilebilir. Genel olarak, ΔH° 'in negatif/pozitif değeri, bir prosesin sırasıyla ekzotermik mi yoksa endotermik mi olduğunu belirler. Genellikle, ΔH° 'in büyüklüğü mutlak fiziksel adsorpsiyon için 20 kJ.mol⁻¹'den daha düşük iken, kimyasal adsorpsiyon için ise bu değer 80-200 kJ.mol⁻¹ aralığındadır [37]. ΔG° , bir prosesin kendiliğindenlik derecesini belirlemek için kritik bir faktördür. Bir proses, kendiliğinden bir proses olarak tanımlanır, yani sistemin toplam serbest enerjisinde bir azalma ile karakterize edilirse, belirli bir sıcaklıkta, uygun olarak ve kendiliğinden olacaktır ($\Delta G^\circ < 0$). Aksi halde ($\Delta G^\circ > 0$), uygun olmayan ve kendiliğinden olmayan olacaktır. ΔS° 'in büyüklüğü ve işareti, adsorpsiyon süreci sırasında adsorbatın katı/gaz arayüzünde düzenlenmesinin daha az rastgele ($\Delta S^\circ < 0$) veya daha fazla rastgele ($\Delta S^\circ > 0$) olup olmadığını gösterir [27]. Literatürde bildirildiği üzere [39], Langmuir izotermelerinden elde edilen deneysel verilerle birleşen termodinamik yasalar, aşağıdaki denklemler aracılığıyla termodinamik parametreleri belirlemek için kullanılabilir [17]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e^\circ \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

Burada, R (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹) evrensel ideal gaz sabitidir ve T (K) mutlak sıcaklıktır. K_e° , boyutsuz termodinamik denge sabitidir.

ΔG° (kJ.mol⁻¹) parametresi Denklem (8)'den doğrudan hesaplanabilir.

İyi-bilinen van't Hoff denklemi, Denklem (8)'in Denklem (9)'a konulmasıyla elde edilebilir:

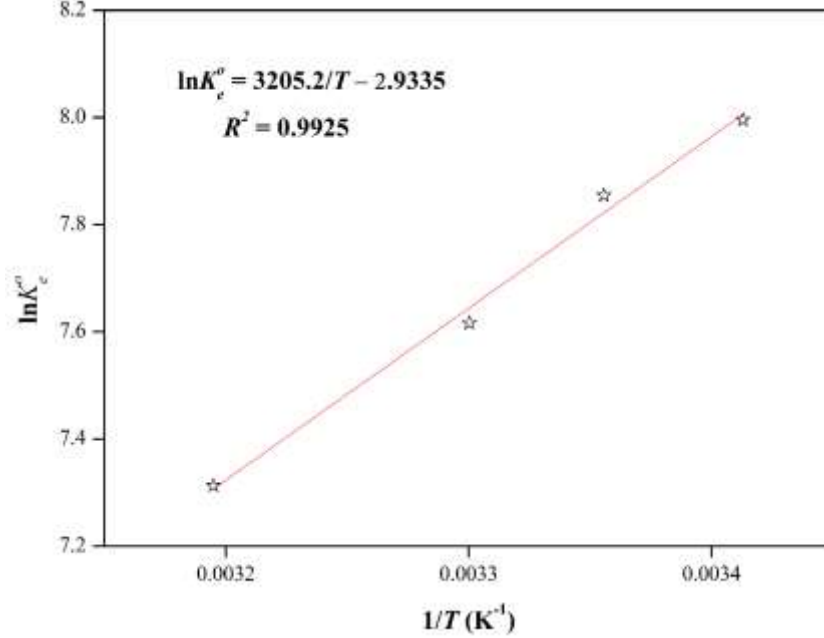
$$\ln K_e^\circ = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad (10)$$

ΔH° (kJ.mol⁻¹) ve ΔS° (kJ.mol⁻¹.K⁻¹) parametreleri, Denklem (10)'a göre $1/T$ 'ye karşı $\ln K_e^\circ$ 'nin doğrusal grafiğinin eğiminden ve kesişiminden hesaplanabilir.

Termodinamik parametreleri belirlemek amacıyla deneyler dört farklı sıcaklıkta (20, 25, 30 ve 40°C) gerçekleştirilmiştir. ΔG° parametresi Denklem (8)'den doğrudan hesaplandı. ΔH° ve ΔS° parametreleri ise Şekil 11'deki doğrusal grafiğin sırasıyla eğiminden ve kesişiminden hesaplandı. Hesaplanan parametrelerin değerleri Tablo 3'te sunulmuştur. Tablo 3'ten, ΔG° 'nin negatif işareti, adsorpsiyon prosesinin uygun ve kendiliğinden oluştuğunu göstermektedir [40]. -20 kJ.mol⁻¹ ile 0 kJ.mol⁻¹ arasında bulunan ΔG° değerleri fiziksel adsorpsiyon aralığına düşmektedir. Hesaplanan ΔH° 'in negatif değeri, adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Ayrıca, ΔH° 'in büyüklüğü (<20 kJ.mol⁻¹) fiziksel adsorpsiyonun olduğunu göstermektedir [37].

Tablo 3. Benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.

T (°C)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
20	-19.478	-26.648	-0.024
25	-19.460		
30	-19.186		
40	-19.031		

**Şekil 11.** Termodinamik parametrelerin değerlendirilmesi için $1/T$ 'ye karşı $\ln K_e^0$ grafiği.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyonu çalışılmıştır. Gaz akış hızı, char miktarı, giriş akımındaki benzenin konsantrasyonu ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi adsorpsiyon koşulları hem adsorpsiyon kapasitesi hem de adsorpsiyon verimi üzerinde önemli rol oynamaktadır. Adsorpsiyon kapasitesinin, sıcaklık ve char miktarı artışı ile azaldığı buna karşın gaz akış debisi ve giriş akımındaki gaz fazı benzen konsantrasyonu artışı ile de arttığı görülmüştür. Pratik açıdan bakıldığında, optimum gaz fazı benzen adsorpsiyon koşullarının, 60 mg char miktarı, 120 mL.dk⁻¹ gaz akış hızı, 25°C adsorpsiyon sıcaklığı ve 12 ppm giriş akımındaki gaz fazı benzen konsantrasyonu olduğu sonucuna varılmıştır. Benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyon prosesi için adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izotermi değerlendirilmiştir. Sonuçlar, Langmuir izotermi ve sözde-ikinci-dereceden modellerin, diğer modeller ile kıyaslandığında deneysel verileri daha iyi tanımladığını göstermiştir. Char adsorbentinin maksimum tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 25°C için 10.56 mg.g⁻¹ olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon davranışını karakterize etmek için, gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler, van't Hoff denklemini kullanılarak hesaplanmıştır. Termodinamik analizler ($\Delta G^\circ = -19.460$ kJ.mol⁻¹, $\Delta H^\circ = -26.65$ kJ.mol⁻¹, $\Delta S^\circ = -0.024$ kJ.mol⁻¹.K⁻¹) adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden, ekzotermik ve fiziksel olduğunu göstermiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ışığında, badem kabuğundan üretilen char adsorbentinin, çevre ve insan sağlığına ilişkin riskleri nedeniyle gaz fazı benzenin adsorpsiyon yöntemiyle çevresel kontrolünü sağlamak için önemli bir potansiyele sahip olduğu söylenebilir.

Kaynaklar

- [1] George I.J., Black R.R., Geron C.D., Aurell J., Hays M.D., Preston W.T., Gullett B.K. 2016. Volatile and Semivolatile Organic Compounds in Laboratory Peat Fire Emissions. Atmospheric Environment, 132: 163-170.

- [2] Mo J., Zhang Y., Xu Q., Lamson J.J., Zhao R. 2009. Photocatalytic Purification of Volatile Organic Compounds in Indoor Air: A Literature Review. *Atmospheric Environment*, 43 (14): 2229-2246.
- [3] Chiang Y.C., Chiang P.C., Huang C.P. 2001. Effects of Pore Structure and Temperature on VOC Adsorption on Activated Carbon. *Carbon*, 39 (4): 523-534.
- [4] Colman Lerner J. E., Sanchez E. Y., Sambeth J.E., Porta A.A. 2012. Characterization and Health Risk Assessment of VOCs in Occupational Environments in Buenos Aires, Argentina. *Atmospheric Environment*, 55: 440-447.
- [5] Jones A.P. 1999. Indoor Air Quality and Health. *Atmospheric Environment*, 33 (28): 4535-4564.
- [6] Roop C.B., Goyal M. 2005. *Activated Carbon Adsorption*. 1st ed., Boca Raton: Taylor & Francis Group, 263-265.
- [7] Gupta V.K., Verma N. 2002. Removal of Volatile Organic Compounds by Cryogenic Condensation Followed by Adsorption. *Chemical Engineering Science*, 57 (14): 2679-2696.
- [8] Hwang K.S., Choi D.K., Gong S.Y., Cho S.Y. 1997. Adsorption and Thermal Regeneration of Methylene Chloride Vapor on an Activated Carbon Bed. *Chemical Engineering Science*, 52 (7): 1111-1123.
- [9] Khan F.I., Ghoshal A.K. 2000. Removal of Volatile Organic Compounds From Polluted Air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13 (6): 527-545.
- [10] Parra M.A., Elustondo D., Bermejo R., Santamaria J.M. 2008. Quantification of Indoor and Outdoor Volatile Organic Compounds (VOCs) in Pubs and Cafés in Pamplona, Spain. *Atmospheric Environment*, 42 (27): 6647-6654.
- [11] Ruthven D.M. 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: John Wiley & Sons, 433-434.
- [12] Allen R.W.K., Archer E.D., MacInnes J. 2001. Adsorption by Particles Injected into a Gas Stream. *Chemical Engineering Journal*, 83 (3): 165-174.
- [13] Allen R.W.K., Archer E.D., MacInnes J. 2001. Theoretical Account of a Dry Sorption Injection Experiment. *AIChE Journal*, 47 (12): 2684-2695.
- [14] Archer E.D., Allen R.W.K., MacInnes J.M. 2000. Measurements of VOC Take-up by Adsorbing Particles in a Gas Stream. *Filtration & Separation*, 37 (10): 32-39.
- [15] Lillo-Ródenas M.A., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. 2005. Behaviour of Activated Carbons with Different Pore Size Distributions and Surface Oxygen Groups for Benzene and Toluene Adsorption at Low Concentrations. *Carbon*, 43 (8): 1758-1767.
- [16] Balathanigaimani M.S., Shim W.G., Lee M. J., Lee J.W., Moon H. 2008. Adsorption Isotherms of Benzene and Toluene on Corn Grain-Based Carbon Monolith at (303.15, 313.15, and 323.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53 (3): 732-736.
- [17] Kutluay S., Baytar O., Şahin Ö. 2019. Equilibrium, Kinetic And Thermodynamic Studies for Dynamic Adsorption of Benzene in Gas Phase onto Activated Carbon Produced from *Elaeagnus Angustifolia* Seeds. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (2): 102947.
- [18] Hassan A.F., Abdel-Mohsen A.M., Fouda M:M:G. 2014. Comparative Study of Calcium Alginate, Activated Carbon, and Their Composite Beads on Methylene Blue Adsorption. *Carbohydrate Polymers*, 102: 192-198.
- [19] Noorimotlagh Z., Darvishi Cheshmeh Soltani R., Khataee A. R., Shahriyar S., Nourmoradi H. 2014. Adsorption of a Textile Dye in Aqueous Phase using Mesoporous Activated Carbon Prepared from Iranian Milk Vetch. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (4): 1783-1791.
- [20] Bazrafshan E., Faridi H., Kord Mostafapour F., Mahvi A. 2013. Arsenic Removal from Aqueous Environments using *Moringa Peregrina* Seed Extract as a Natural Coagulant. *Asian Journal of Chemistry*, 25: 3557-3561.
- [21] de Luna M.D.G., Flores E.D., Genuino D.A.D., Futralan C.M., Wan M.W. 2013. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) Dye using Activated Carbon Prepared From Waste Rice Hulls-Optimization, Isotherm and Kinetic Studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44 (4): 646-653.

- [22] Hameed B.H., El-Khaiary M.I. 2008. Equilibrium, Kinetics and Mechanism of Malachite Green Adsorption on Activated Carbon Prepared from Bamboo by K_2CO_3 Activation and Subsequent Gasification with CO_2 . *Journal of Hazardous Materials*, 157 (2): 344-351.
- [23] Shrestha S., Son G., Lee S. H., Lee T.G. 2013. Isotherm and Thermodynamic Studies of Zn (II) Adsorption on Lignite And Coconut Shell-Based Activated Carbon Fiber. *Chemosphere*, 92 (8): 1053-1061.
- [24] Cherifi H., Fatiha B., Salah H. 2013. Kinetic Studies on the Adsorption of Methylene Blue onto Vegetal Fiber Activated Carbons. *Applied Surface Science*, 282: 52-59.
- [25] Ramirez D., Qi S., Rood M.J., Hay K.J. 2005. Equilibrium and Heat of Adsorption for Organic Vapors and Activated Carbons. *Environmental Science & Technology*, 39 (15): 5864-5871.
- [26] Vargas A.M.M., Cazetta A.L., Kunita M.H., Silva T.L., Almeida V.C. 2011. Adsorption of Methylene Blue on Activated Carbon Produced From Flamboyant Pods (*Delonix Regia*): Study of Adsorption Isotherms and Kinetic Models. *Chemical Engineering Journal*, 168 (2): 722-730.
- [27] Ammendola P., Raganati F., Chirone R. 2017. CO_2 Adsorption on a Fine Activated Carbon in a Sound Assisted Fluidized Bed: Thermodynamics and Kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 322: 302-313.
- [28] Gürses A., Doğar Ç., Yalçın M., Açıkyıldız M., Bayrak R., Karaca S. 2006. The Adsorption Kinetics of the Cationic Dye, Methylene Blue, onto Clay. *Journal of Hazardous Materials*, 131 (1): 217-228.
- [29] Sari A., Tuzen M., Citak D., Soylak M. 2007. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies of Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution onto Turkish Kaolinite Clay. *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2): 83-291.
- [30] Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Ahmad M.N.M., Allen S. 2009. Adsorption Behaviour of Methylene Blue onto Jordanian Diatomite: A Kinetic Study. *Journal of Hazardous Materials*, 165 (1): 589-598.
- [31] Dursun A.Y., Kalayci Ç.S. 2005. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Phenol onto Chitin. *Journal of Hazardous Materials*, 123 (1): 151-157.
- [32] Magdy Y.H., Daifullah A.A.M. 1998. Adsorption of a Basic Dye From Aqueous Solutions onto Sugar-Industry-Mud in Two Modes of Operations. *Waste Management*, 18 (4): 219-226.
- [33] Ayranci E., Hoda N. 2005. Adsorption Kinetics And Isotherms Of Pesticides Onto Activated Carbon-Cloth. *Chemosphere*, 60 (11): 1600-1607.
- [34] Langmuir I. 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, *Jornal of the American Chemical Society*. 40 (9): 1361-1368.
- [35] Freundlich H.M.F. 1906. Over the Adsorption in Solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57: 385-471.
- [36] Liu Q.S., Zheng T., Wang P., Jiang J.P., Li, N. 2010. Adsorption Isotherm, Kinetic and Mechanism Studies of Some Substituted Phenols on Activated Carbon Fibers. *Chemical Engineering Journal*, 157 (2): 348-356.
- [37] Zhou X., Yi H., Tang X., Deng H., Liu H. 2012. Thermodynamics for the Adsorption of SO_2 , NO and CO_2 from Flue Gas on Activated Carbon Fiber. *Chemical Engineering Journal*, 200-202: 399-404.
- [38] Tran H.N., You S.J., Chao H.P. 2016. Thermodynamic Parameters of Cadmium Adsorption Onto Orange Peel Calculated from Various Methods: A Comparison Study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (3): 2671-2682.
- [39] Singh V.K., Kumar E.A. 2016. Measurement and Analysis of Adsorption Isotherms of CO_2 on Activated Carbon. *Applied Thermal Engineering*, 97: 77-86.
- [40] Anandkumar J., Mandal B. 2011. Adsorption of Chromium(VI) and Rhodamine B by Surface Modified Tannery Waste: Kinetic, Mechanistic and Thermodynamic Studies. *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2): 1088-1096.

Araştırma Makalesi / Research Article

Cell-Based Experimental Analysis of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)

Adem Yılmaz^{1*}, Seyfi ŞEVİK², Rifat YAKUT³

¹Energy Systems Engineering, Faculty of Technology, Batman University, Batman, Turkey

²Electrical and Energy, Vocational School of Technical Sciences, Hitit University, Çorum, Turkey

³Machine and Manufacturing Engineering, Faculty of Technology, Batman University, Turkey
(ORCID: 0000-0001-7266-0866) (ORCID: 0000-0003-4063-0456) (ORCID: 0000-0003-0059-378)

Abstract

This study is focused on cell-based experimental analysis of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) with sodium borohydride (NaBH₄). The change in cell-based voltage values of 10-cell PEM fuel cell at two different temperatures was evaluated by keeping at constant load NaBH₄, pure water and citric acid (C₆H₈O₇) which is used as a catalyzer. 3 g NaBH₄, H₂O/NaBH₄: 2 mol/mol (x=0), and C₆H₈O₇ catalyzer/NaBH₄: 0.1 g/g and 250 cm³ of reactor volume production were realized. When the water temperature was raised to 60 °C from 40 °C, total voltage value increased by 6.1%. While, in the experiment of 40 °C, the interchange in voltage values were between 0.53 V and 0.78 V, the mean values in the experiment of 60 °C were between 0.61 V and 0.79 V.

Keywords: PEM fuel cell, Sodium borohydride, Hydrolysis, Performance

Proton Değişim Membran Yakıt Hücresinin (PDMYH) Hücre Bazlı Deneysel Analizi

Öz

Bu çalışma, sodyum borhidür (NaBH₄) kullanılan bir proton değiştirme membranı (PEM) yakıt pilinin hücre bazlı deneysel analizi üzerine odaklanmıştır. NaBH₄, saf su ve katalizör olarak kullanılan sitrik asit (C₆H₈O₇) sabit yükte tutularak iki farklı sıcaklıkta 10 hücreli PEM yakıt pilinin hücre bazlı gerilim değerlerindeki değişim değerlendirilmiştir. 3 g NaBH₄, H₂O/NaBH₄: 2 mol/mol (x=0) ve C₆H₈O₇ katalizörü/NaBH₄: 0.1 g/g ile 250 cm³ reaktör hacminde hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Su sıcaklığı 40 °C'den 60 °C'ye çıkarıldığında toplam gerilim değeri % 6.1 oranında artmıştır. 40 °C deneyinde ortalama gerilim değerleri 0.53 V ila 0.78 V arasında değişirken 60 °C deneyinde ise ortalama değerler 0.61 V ila 0.79 V arasında değişmiştir.

Anahtar kelimeler: PDM yakıt pili, Sodyum borhidür, Hidroliz, performans

1. Introduction

While the whole world embarks on a new quest about alternative energy sources, on the other hand, people make an effort to save and improve available energy sources. Hydraulic, solar and wind energies are seen as the most important renewable resources, and investments are made in them, as well. Mainly, fuel cells are categorized according to the type of electrolyte or fuel. These may be listed as: Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) which is commonly used because of its low operating temperature, direct methanol fuel cell, phosphoric acid fuel cell, alkali fuel cell, solid oxide fuel cell and molten carbonate fuel cell. Although studies on fuel cell technology, which provide productivity by using hydrogen energy, started nearly 200 years ago, full-scale practices have just begun to take place. After all, plenty of studies have been conducted on PEM fuel cells [1-4] and renewable energy resources based on PEM fuel cells [5-8]. Generating hydrogen by sodium borohydride (NaBH₄) is another subject

*Sorumlu yazar: adem.yilmaz@batman.edu.tr

Geliş Tarihi: 25.03.2019, Kabul Tarihi: 06.08.2019

for this study, and there are a lot of studies in this field [9-13]. The characteristics of hydrogen and sodium borohydride are shown in Table 1. Hydrogen gas for fuel cells may be generated by electrolyzing water from natural gas or by using NaBH_4 which is thought as an important hydrogen storage method and a compound of boron which is produced under special conditions in which hydrogen gas can be stored. Hydrogen can be stored in various solid and liquid compounds (metal hydrides, nano carbon structures, alanates, borohydrides, methane, methanol and light hydrocarbon) as a chemical or physicochemical process [1].

Table 1. The characteristics of sodium borohydride and hydrogen

Properties	H_2	NaBH_4
Atomic Weight (g/mol)	1.00794	---
Density (kg/m^3)	0.08988	107000
Bulk Density (kg/m^3)	---	350-500
Theoretical H_2 coverage (weight, %)	---	10.6
Gas constant (kJ/kgK)	4.124	---
Upper heating value (MJ/kg)	140.9	---
Melting point (Under 2-6 atm H_2 pressure) ($^\circ\text{C}$)	---	500
Lower heating value (MJ/kg)	120.7	---
Specific heat (kJ/kgK)	14.309	---
Degradation heat (vacuum) ($^\circ\text{C}$)	---	400
Standard chemical exergy (kJ/kg)	117113.095	---
1 kg H_2 =	2.1 kg gas	---
Capacity heat (25 $^\circ\text{C}$, J/mol K h)	---	86.8

Schelesinger et al. conducted research on using NaBH_4 (as a reducing agent for hydrolysis) in generating hydrogen in 1953 [9]. Moreover, a research and development activity, which was about getting NaBH_4 and its direct usage in fuel cells, was conducted by TUBITAK Marmara Research Center (TÜBİTAK MAM) and National Boron Research Institute (BOREN) [13]. The performance of fuel cells may vary in accordance with materials that are used, catalyzer, humidity and even rate of compression. Xu et al. (2007) stated that when a PEMFC is operated at high temperature, a slippage occurs in the cells [3]. Conformably, the amount of hydrogen that is generated as a result of the reaction varies depending on the volume, concentration and temperature of the sodium borohydride solution [14]. Increasing the temperature and using a catalyzer accelerate the reaction [15].

The Computational Fluid Dynamics (CFD) method was utilized to examine different designs, and the effects of each value of the variable flow rate on pressure decrease were investigated. Different models and designs were prepared [16-17]. Using MATLAB, in the study which was carried out on the general performance and efficiency of PEM fuel cells, program codes were written to create polarization curves for a single stack and a fuel cell consisting of five stacks. As a result, it was concluded that the open circuit voltage that was created was lower. According to the literature review, these results were not good. More water will be produced in the cathode part of the fuel cell, and therefore, it is an effective method to improve the performance of the fuel cell [18]. Models of PEMFC are examined based on the relevant literature in which studies have shown components and functions of PEMFC briefly. The water in a PEMFC may be managed depending on temperature, and it is important to remove the wastewater of a PEMFC quickly to achieve high efficiency and to make sure water management is facilitated. Thus, the water composition rate should be kept higher than the water evaporation rate. In this balance, an operational temperature should be low. The anode and cathode are utilized for the reaction of hydrogen and oxygen (air). Anode and cathode are normally kept in a dry state. The reaction of fuel cell gases should be moist for a good performance. As a result, the efficiency of the PEMFC may be increased at 80 $^\circ\text{C}$ [19]. A study was carried out on a more efficient and innovative prototype of a hydrogen production system using a PEM electrolyzer. A new system that uses hydrogen gas energy to transmit chemical reactions by electrolytic movements and new technology was designed to produce energy from H_2 . Cr-C-coated SS304 bipolar plates were used in the electrolysis. The performance of the electrolysis process was determined based on the parameters of current and voltage. In the system, production of hydrogen gas (1 MW) was calculated as $6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, and the simple payback period (SPP) was found as 2.32 y [20].

In PEM fuel cells, it is aimed to reach the optimal water conditions as well as fuel cell performance. In another study, platinum-plated catalyzed anode performance was shown for a process of micro-scale modeling experimentally in a study on PEM fuel cells. Hence, the authors observed time-dependent voltage and current parameter changes for the performance analysis in their research. Their study aimed to find the optimal values of a few parameters (pressure, flow rate, voltage) for evaluating the performance of the fuel cell. They found the mean value of 2.62×10^{-7} [kg/s] for water production and generated an energy level of 42.5 [kJ] H_2 . Consequently conclusion, they reached a performance efficiency value of approximately 52% [21]. In an experimental analysis of electricity generation with sodium borohydride ($NaBH_4$) assisted hydrogen/air PEMFC, it has been observed that $NaBH_4$ hydrolysis produces hydrogen gas even at low temperatures and the reaction rate continues stable for a long time [22]. Experiments started with the measurement of the voltage value 5.6 V DC and the current value 0.3 A, and they continued almost constant until the 64th min however, they decreased rapidly in values between 64 and 81 mins.

The present study investigates the experimental performance of PEM fuel cell. In study, the temperature at the hydrolysis reactor and voltage generation of each cell were analyzed on a system that was created by combining H_2 and PEM fuel cells with 10 cells that were generated in the hydrolysis reactor.

2. Material and Method

Experimental setup: $H_{2(g)}$ generation tank, $H_{2(g)}$ humidification unit, a PEM fuel cell with 10 cells, led light unit with fan and microcontroller. The experimental setup of a $NaBH_4$ supported hydrogen/air fuel cell is shown in Fig. 1. Power generation was achieved by burning H_2 , which was generated in fuel cell in the system.

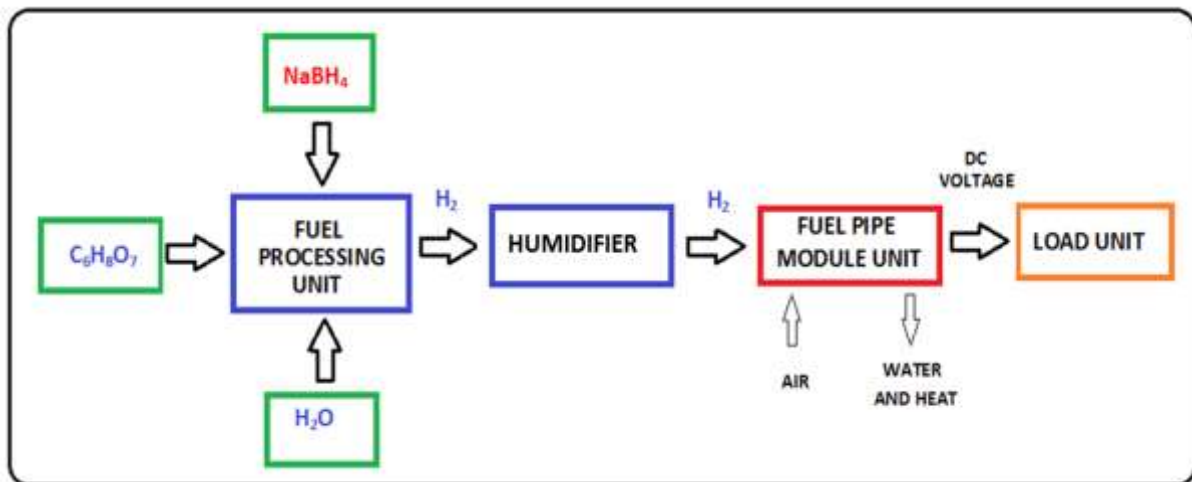


Figure 1. The experimental setup of a $NaBH_4$ supported hydrogen/air fuel cell

The PEM fuel cell in the system consisted of bipolar plates, electrodes, a catalyzer, a membrane, current collectors and seals. The fuel in the fuel cell could generate electric energy as long as it was input to the system. Fig. 2 shows the block diagram of a fuel cell that transmits protons.

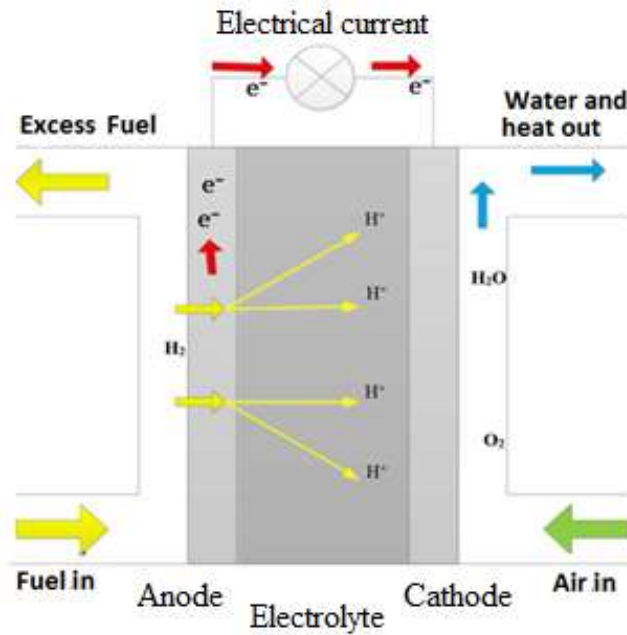


Figure 2. The block diagram of a fuel cell that transmits protons [4]

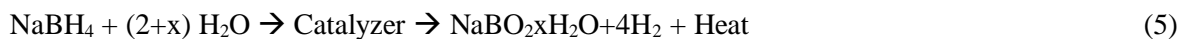
The fundamental reactions that were facilitated in the fuel cell are shown in the equations below;



NaBH_4 , which is used to generate H_2 , is a product that has a high-level hydrogen storage density in weight and volume. By using this product, hydrogen generation can be achieved with a high-level purity.



Because of the reason that NaBH_4 concretely reacts, a catalyzer is necessary for controlling and activation of generation of H_2 gas. Catalyzers such as Co, Ni, Pt-TiO₂, Pt-CoO, and Pt-LiCoO₂ have been used in other studies. The reaction shown in Eq. 5 makes it possible to store hydrogen in aqueous solutions with high weight density. As it is in Eq. 1, Hydrolysis of NaBH_4 is an exothermic reaction which releases hydrogen gas [9]:



Here, x is a hydration factor, and it is obtained for x=0, which is the ideal hydrolysis condition [23]. To release 4 mol of H_2 , 1 mol is necessary. Moreover, to react with NaBH_4 , 2 mol of H_2O is necessary. In practice, the excess of water is necessary to be able to explain that a solid by-product ($\text{NaBO}_{2,x}\text{H}_2\text{O}$) can exist on different hydration levels.

Pure NaBH_4 contains 10.6% hydrogen by weight, but to be able to obtain hydrogen in gas form, there must be a catalytic hydrolysis reaction with water. When it reacts with water, total amount of H_2 that is obtained from NaBH_4 increases and reaches 21.2% by weight. In the experimental setup, different temperatures were created in the hydrolysis tank, and an analysis was conducted on the cell-based power generation of the fuel cell. 25 ml of water was added into the humidifier. For each experiment, at 40 and 60 °C, 120 ml of water was filled into hydrolysis tank, and 3 g of NaBH_4 was added. To increase the rate of reaction in a perceivable way, as a catalyzer, 0.3g of citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) was added to control

and activate H₂ generation. The generated H₂ goes out from the humidifier as bubbles and into the fuel cell by using the H₂ entrance channel of the PEM fuel cell. After a little while, it generates power in the fuel cells.

3. Theoretical Analysis of the System

In the experimental study, the voltage at the output of the fuel cell can be measured by using the Fluke 43B measuring device with three minutes of intervals. A power calculation can be made by using the received value as it is shown below.

$$\text{Power (P)} = \text{Voltage (V)} \times \text{Current (I)} \quad (6)$$

Unloaded Voltage (E); activation (V_{act}), ohmic (V_{ohm}) and concentration (V_{conc}) are reduced by overvoltage. Cell Voltage (V_{cell});

$$V_{cell} = E - V_{act} - V_{ohm} - V_{conc} \quad (7)$$

The real cell voltage can be written like the following;

$$V_{cell} = V_{eq} - \mu \quad (8)$$

Here, at the experimental cell voltage from the V_{cell} polarization curve, V_{eq} is the theoretical cell equilibrium potential (it equals the difference between cathode equilibrium potential and anode equilibrium potential), and μ is the total overvoltage.

The stack voltage of series of cells (V_{stack});

$$V_{stack} = V_{cell} \times \text{number of cells} \quad (9)$$

Depending on Gibbs free energy, the maximum electrical energy value that can be generated in a fuel cell is calculated like the following;

$$W_{el} = - \Delta G \quad (10)$$

Theoretical potential of fuel cell:

$$E = - \Delta G / nF \quad (11)$$

Here, n and F are constants, n is the number of transmitted electrons during the reaction, and F is Faraday's constant (96.485 coulomb/electron mol). According to this, under atmospheric pressure and a temperature of 25 °C, the theoretical hydrogen/oxygen fuel cell potential [24]:

$$V_{teo} = -\Delta G/nF = (237.340 \text{ J/mol}) / (2 \times 96.485 \text{ As/mol}) = 1.23 \text{ Volt} \quad (12)$$

In theory, 1.229 V can be obtained from a fuel cell. However, because of the polarization in fuel cells, this value cannot be obtained, and actually, this voltage falls under 1V because of polarization. A typical PEM fuel cell can generate a voltage between 0.6 V and 0.7 V. The decrease in voltage occurs based on activation loss, cell components, resistance of inner links and volume polarization. So, the real value is lower than the theoretical value. The increase in the number of cells in a stack increases the voltage. Nevertheless, if the surface area is increased, the current increases.

If all the Gibbs free energy is transmitted into electrical energy, the maximum theoretical fuel cell efficiency is [24];

$$\eta = \Delta G / \Delta H = 237.34 / 286.02 = 83\% \quad (13)$$

The rate of the operating voltage to the ideal voltage is formulized as follows:

$$\eta_v = -V_g/V_i \quad (14)$$

4. Experimental Studies and Methods

The experiments were carried out at the Energy Systems Engineering Laboratory at the Faculty of Technology at Batman University. The experiments were conducted by utilizing hydrogen gas obtained by using NaBH₄ in a small PEMFC. Instead of pure oxygen, the air coming from the fan that was used for cooling was utilized as an oxygen source. The gas that was obtained as a result of separation of hydrogen absorbed into NaBH₄ was used. Various temperature values were used in the degradation of NaBH₄. The experiments started with water at the ambient temperature of 20 °C. The experiments continued up to the temperature of 90 °C. The ideal power was reached at 40 °C and 60 °C on average.

5. Results and Discussion

The experimental setup was prepared as it was mentioned in the previous part, and it was operated to generate H₂ and DC voltage. In the NaBH₄ hydrolysis experiments, the temperature of mixing in the hydrolysis tank was determined as 40 °C and 60 °C, and the experiments were then started. For 30 minutes of the experiment, the effect of temperature on yield was observed. While the experimental setup was operating, weight loss, voltage and heat values were measured. 3 g NaBH₄, H₂O/NaBH₄: 2 mol/mol (x=0) and C₆H₈O₇ catalyzer/NaBH₄: generates hydrogen 0.1 g/g and 250 cm³. At 40 °C and 60 °C, distilled water was added to hydrolysis tank. In Fig. 3, the change (depending on time) in the temperature of the hydrolysis tank is displayed.

When the water was mixed with NaBH₄, temperature increase started. During the experiments, the temperature reached the highest level in the 6th minute. Later, a gradual decrease was observed in the temperature values. In the 40 °C experiment, the mixing temperature reached 55 °C and started to decrease in the 12th minute. However, in the 30th minute, it decreased till 49 °C. In the 60 °C experiment, it reached the maximum of 71 °C. Again, the temperature decrease was realized in the 12th minute and resulted in the value of 56 °C value. Indeed, when the temperature value was high in the hydrolysis tank, it allowed an easier decomposition for hydrolysis temperature in high values during the experiment. In the 40 °C experiment, while an increase of 15 °C was observed the mixing temperature according to the first temperature, the increasing rate was 11 °C for the 60 °C experiment. The 40 °C and 60 °C experimental values are compared in Fig. 3 and having a high mixing temperature means that hydrogen is effective in the decomposition process. While the mixing temperature increased in the hydrolysis tank, it was seen that the decomposition was faster and longer.

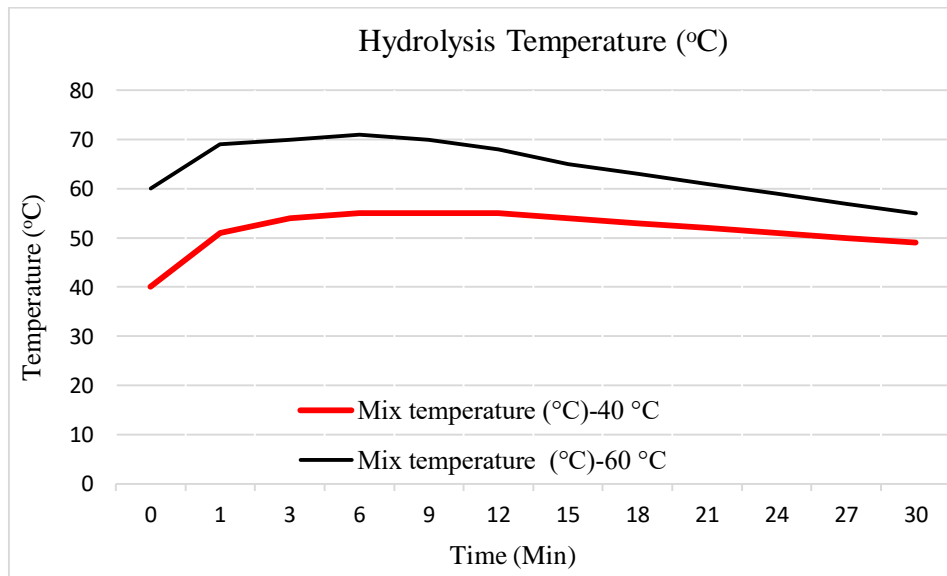


Figure 3. The change of temperature in hydrolysis depending on time

Fig. 4 shows the change in the weight loss of the hydrolysis tank depending on time. At both temperatures, weight loss was nearly the same, but the loss at 40 °C was 0.6 lower than the other. Even though there was 20 °C temperature difference between the experiments, realizing a little weight loss between the two experiments revealed the effect of temperature increase on weight. While having a high mixing temperature in the hydrolysis tank provides more decomposition for NaBH₄ hydrolysis inside water, this loss shows the increase of hydrogen formation in 60 °C. So, this increase provides a fair amount rise for the energy production values.

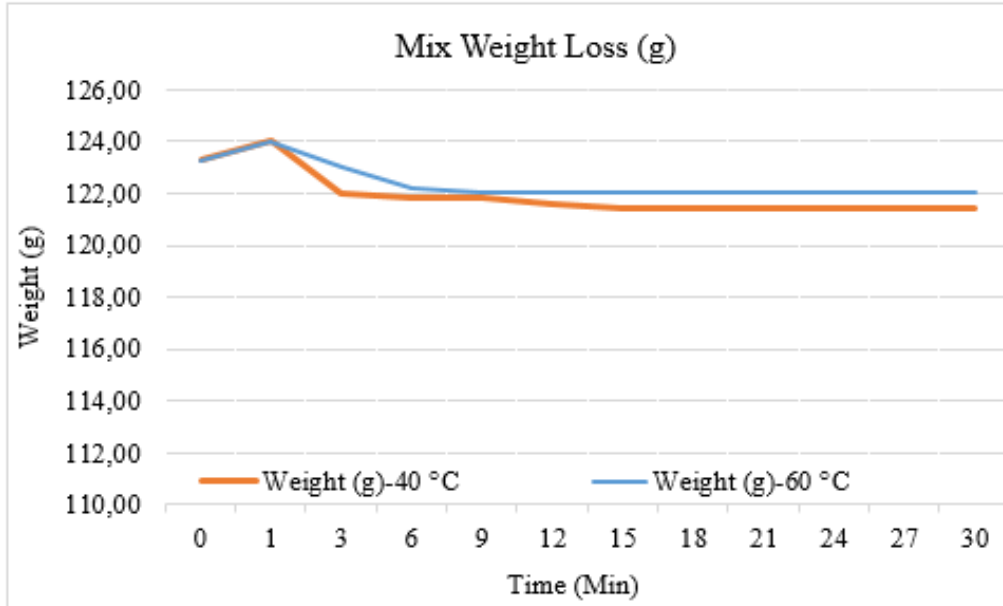


Figure 4. The weight loss in hydrolysis tank

In Fig. 5, a cell-based voltage rating in stack is given, and this value also depended on time. The values were by the minimum 0.37 V and the maximum 0.86 V for the 40 °C experiment and minimum 0.45 V and maximum 0.83 V for the 60 °C experiment. When the voltage values each cell produced in a stack are examined in Fig. 5, a rapid increase in the first minute was observed. However, in the 3rd minute of the experiment, while a decrease was realized in the voltage values, which were produced in the former cells, it is seen that voltage values in the final cells kept increasing. The reason is that, as hydrogen combines completely with oxygen in the former cells, it generates the maximum values, and it may be considered that a maximum combination has not been realized in the final cells yet. During the experiments, oscillations in voltage values attracted attention. This oscillation meant that there was no complete combination inside the cell, and the water that was formed in combination could not be thrown out from the cell. Between the 15th and 24th mins, a stable situation in cells was observed except for the first cell. Because hydrogen access is achieved from the first cell, a complete transformation does not occur with the effect of hydrogen access speed, and in turn, this disables the generation in the cell.

Figs. 6 and 7 show the cell-based increase values for the 40 °C and 60 °C experiments. Figs. 6 and 7 provide the voltage values obtained from the experiments at 40 °C and 60 °C. As seen in the figure, there was an increase or decrease in the voltage values obtained from the experiments at different intervals. The effect of each cell on total voltage may be clearly seen in the figure. While some cells were substantially effective on total voltage, some cells were less effective. In general, as the total voltage was under 6 V in the 40 °C experiment, the total voltage was above 6 V in the 60 °C experiment.

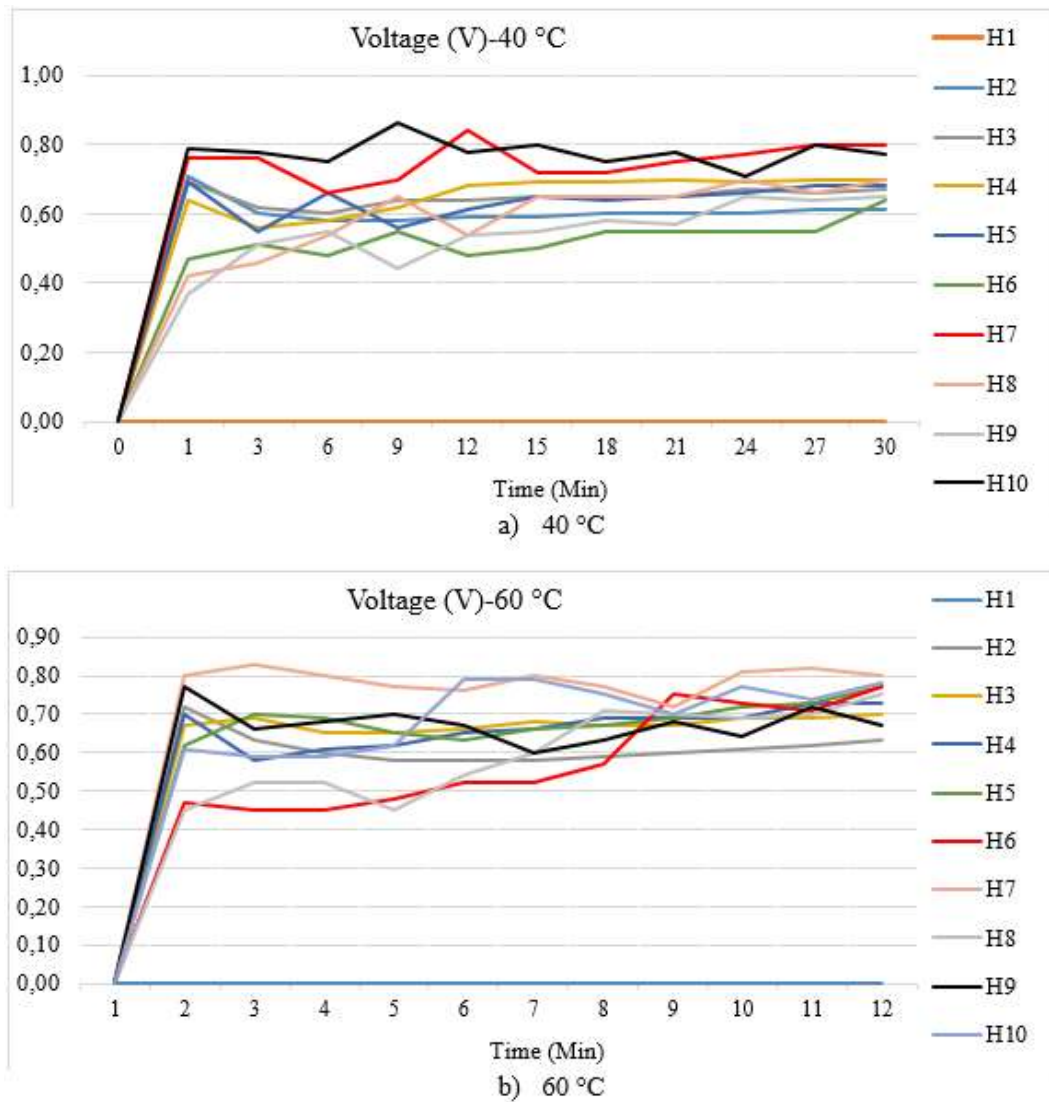


Figure 5. The cell-based voltage rating in the stack depending on time

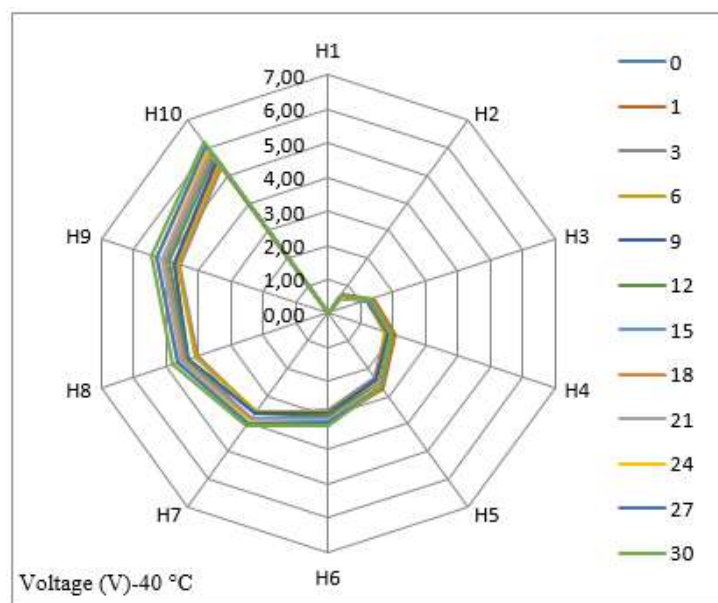


Figure 6. Increase in cell-based voltage rating in the stack for 40 °C experiment

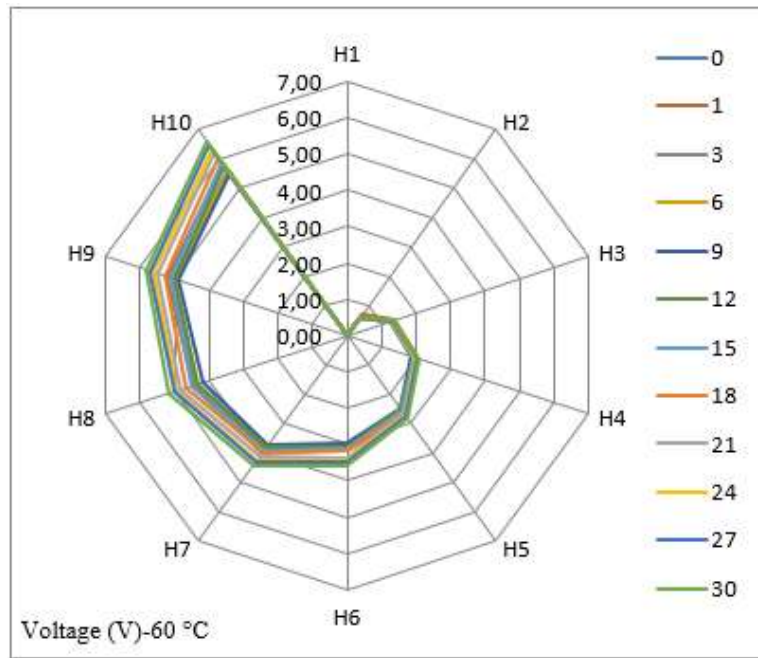


Figure 7. Increase in cell-based voltage rating in the stack for 60 °C experiment

Figs. 8 and 9 show the total voltage rating of fuel cells. At the beginning of the experiment, the voltage values were high, and then, they decreased by a little. After this, they increased again. In the 60 °C experiment, when the total voltage rating was raised, there was a 6.1% increase.

Based on the total voltage values which were produced by PEMFC depending on time belonging to the 40 °C and 60 °C experiments, an increase in the voltage values in time may be observed, and this increase was clearly seen in the 40 °C experiment. As expected, the data obtained from the 60 °C experiment were higher than those obtained from the 40 °C experiment. The reason for this is that transformation in cells is more effective with the increase of hydrogen speed. Sometimes, voltages increase or decrease during experiments. The reasons for a voltage decrease are not being able to evacuate the water during transformation and lack of efficiency in transformation.

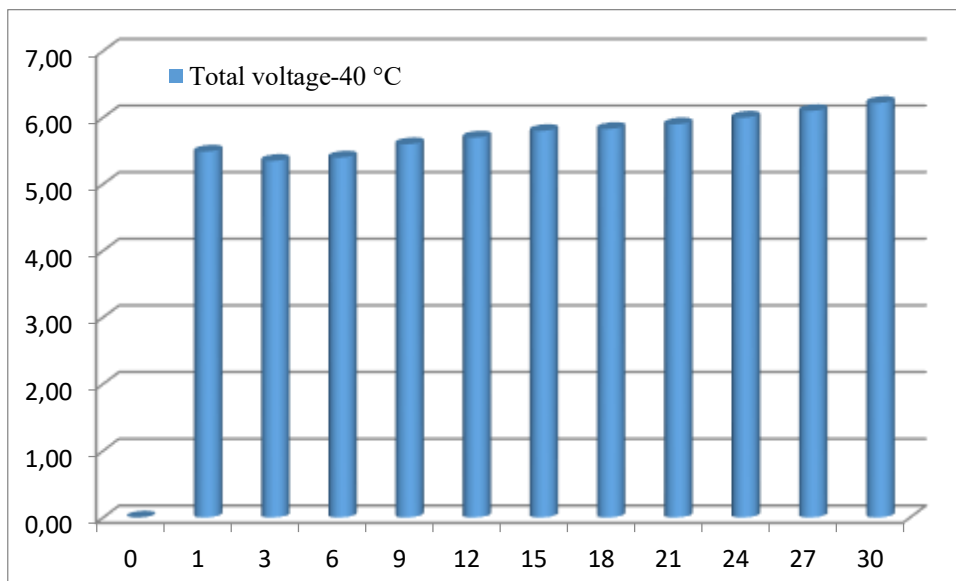


Figure 8. 40 °C experiment, total voltage rating in fuel cell stack

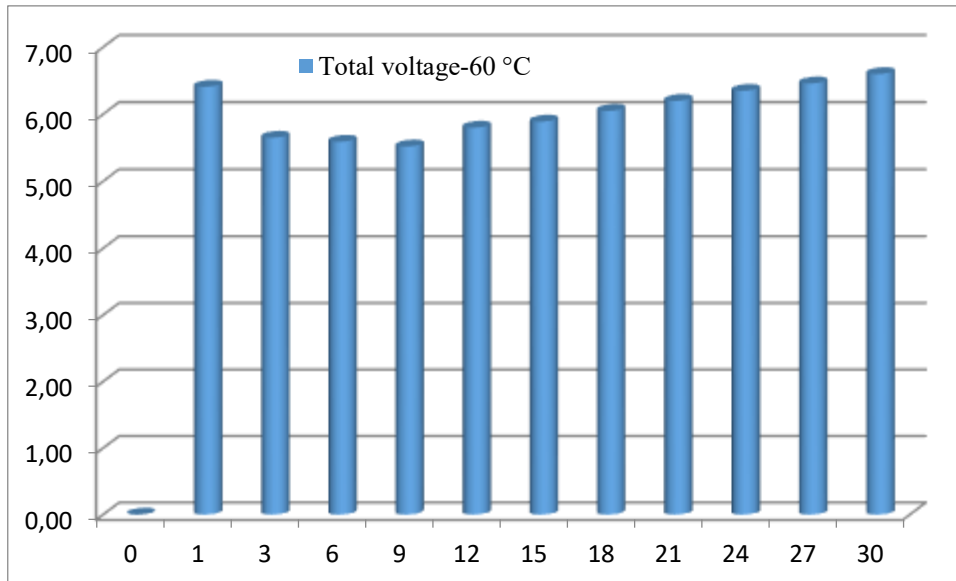


Figure 9. 60 °C experiment, total voltage rating in fuel cell stack

Figs.10 and 11 display the mean voltage values per cell. When the cell-based mean values were raised, the cells that had the numbers 7 and 10 had higher values, and the cell with the number 6 had the lowest value. Nevertheless, we could not get a value from the cell number 1. In the 40 °C experiment, the mean voltage values varied from 0.53 V to 0.78 V. In the 60 °C experiment, the values were between 0.61V and 0.79 V.

As seen in Figs 10 and 11, the mean values at 60 °C were higher than those at 40 °C. Because of some reasons such as changes in hydrogen speed inside the cell and inability to evacuate the water that formed in the cells, fluctuations in generation were observed. It was seen in every figure that the first cell did not generate a current. The reason for this may be providing oxygen from upper fuel cell's plate as the fuel cell used in the experiment gets oxygen from its environment with the help of the cooling fan. When hydrogen hits the first plate, the oxygen comes up with the help of the fan. In this part, hydrogen probably passes through from first cell and but is not able to contact oxygen. Moreover, instead of oxygen gas, it was aerated air, and we made use of the oxygen inside the air.

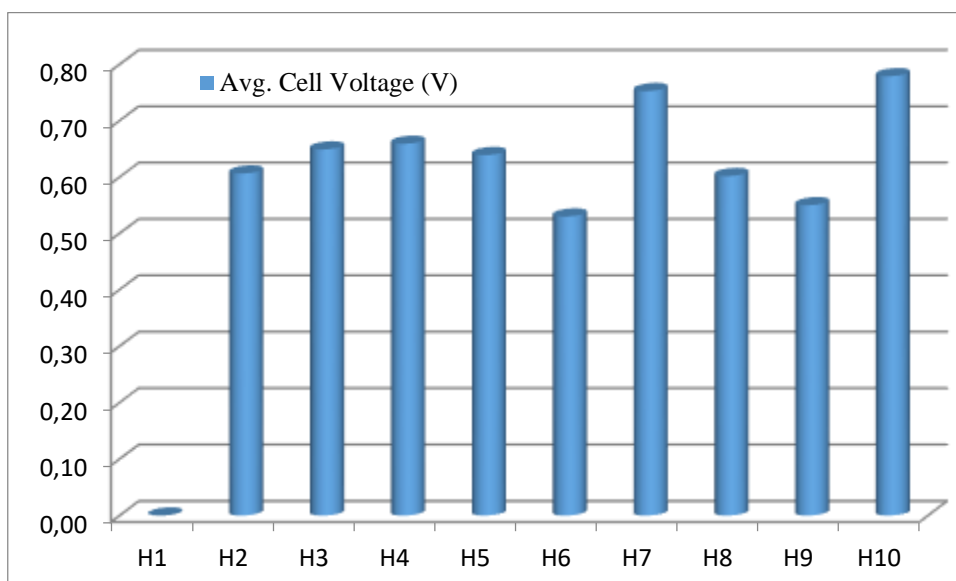


Figure 10. In 40 °C experiment, mean voltage values per cell

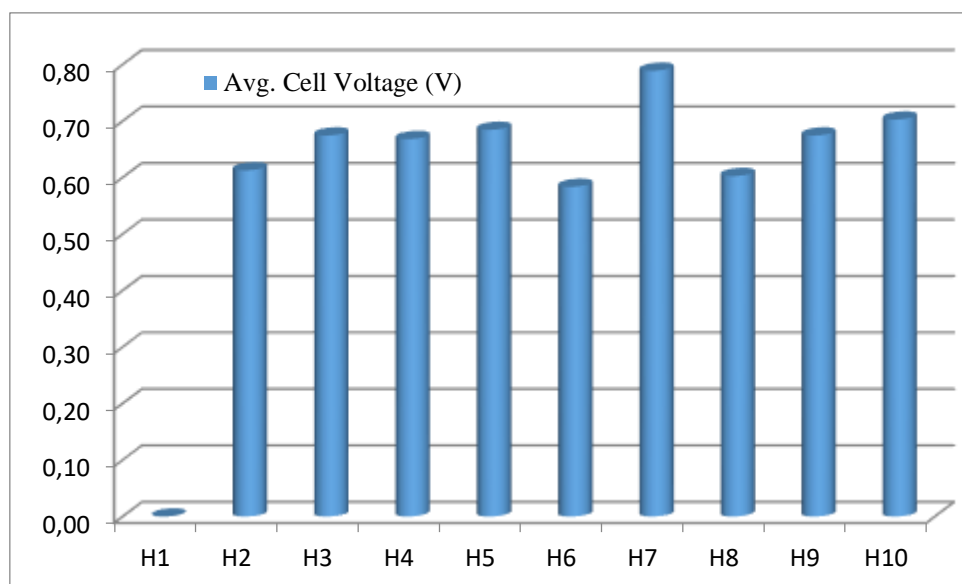


Figure 11. In 60 °C experiment, mean voltage values per cell

As specified in reference [22], hydrogen gas was generated even at low temperatures however as specified in reference [3], PEMFC should not be operated at high temperature because of slippages in the cells. As specified in references [14,15,22], increasing the temperature and using a catalyzer accelerated the reaction and also the amount of hydrogen that is generated as a result of the reaction varied depending on the volume of NaBH_4 .

6. Conclusion

The effect of the temperature in a hydrolysis reactor on power generation and the performance of each cell were analyzed by using a NaBH_4 hydrolysis reactor-supported PEMFC system. Although hydrogen gas generation was realized in NaBH_4 hydrolysis with low temperatures, at higher temperatures, it was seen that NaBH_4 could be decomposed in water easier, and there was an increase in the rate of the reaction. When the temperature was increased from 40 °C to 60 °C, and when the total voltage rating was constant, 6.1% higher voltages were obtained, but it was observed that the temperature did not have an effect on power generation time. In the 40 °C experiment, the values were by the minimum 0.37V and the maximum 0.86 V. In the 60 °C experiment, the values were by the minimum 0.61 V and the maximum 0.79 V. The cost of production and the marketing price of sodium borohydride need to decrease to be able to compete with fuels that are currently being used. If this happens, these kinds of products may become popular. In addition to this, if the cost of the membrane in fuel cells decreases, cell usage increases.

References

- [1] Ma J., Su Y., Zhou Y., Zhang Z. 2003. Simulation and prediction on the performance of a vehicle's hydrogen engine. *Int. J. Hydrogen Energy*, 28: 77-83.
- [2] Williams M.V., Russell Kunz H., Fenton J.M. 2005. Analysis of polarization curves to evaluate polarization sources in hydrogen/air PEM fuel cells. *Electrochem. Soc.*, 152 (3): A635-A644.
- [3] Xu H., Russell Kunz H.R., Fenton J.M. 2007. Analysis of proton exchange membrane fuel cell polarization losses at elevated temperature 120 °C and reduced relative humidity. *Electrochim Acta*, 52: 3525-33.
- [4] Das V., Padmanaban S., Venkitesamy K., Selvamuthukumar R., Blaabjerg F., Siano P. 2017. Recent advances and challenges of fuel cell based power system architectures and control-A review. *Renewable and Sustainable Energy Review*, 73: 10-18.
- [5] Zoulias EI., Lymberopoulos N. 2007. Techno-economic analysis of the integration of hydrogen energy technologies in renewable energy-based stand-alone power systems. *Renewable Energy*, 32 (4): 680-696.

- [6] Dursun E., Kilic O. 2012. Comparative evaluation of different power management strategies of a stand-alone PV/Wind/PEMFC hybrid power system. *Electrical Power and Energy Syst*, 34 (1): 81–89.
- [7] Bezmalinović D., Barbir F., Tolj I. 2013. Techno-economic analysis of PEM fuel cells role in photovoltaic-based systems for the remote base stations. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (1): 417-425.
- [8] Hosseini M., Dincer I., Rosen M.A. 2013. Hybrid solar-fuel cell combined heat and power systems for residential applications: Energy and exergy analyses. *J. Power Sources*, 221: 372-380.
- [9] Schlesinger H.I., Brown H.C., Finholt A. E., Gilbreath J.R., Hoekstra H.R., Hyde E.K. 1953. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. *J. Am. Chem. Soc.*, 1: 215-219.
- [10] Wu Y., Moring R.M. 2003. Sodium borohydride for hydrogen storage. *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, 48: 940.
- [11] Hua D., Hanxi Y., Xinping A., Chuansin C. 2003. Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 28: 1095-1100.
- [12] Richardson B.S., Birdwell J.F., Pin F.G., Jansen J.F., Lind R.F. 2005. Sodium borohydride based hybrid power system. *J. Power Sources*, 145: 21-29.
- [13] İnger E., Özdemir Z., Yaşar İ., Tırıs M., Bahar T., San F.G.B. 2006. Sodyum borhidrür üretimi ve doğrudan sodyum borhidrürü yakıt pili üretimi ve entegrasyonu, Türkiye 10. Enerji Kongresi, 27-30 Kasım, İstanbul.
- [14] Kojima Y., Suzuki K., Kawai Y. 2006. Hydrogen generation from lithium borohydride solution over nano-sized platinum dispersed on LiCoO₂. *J. Power Sources*, 155: 325-328.
- [15] Wee J.H., Lee K.Y., Kim S.H. 2006. Sodium borohydride as the hydrogen supplier for proton exchange membrane fuelcell systems. *Fuel Processing Technology*, 87: 811-819.
- [16] Taner T. 2018. Energy and exergy analyze of PEM fuel cell: A case study of modeling and simulations. *Energy*, 143: 284-294.
- [17] Wilberforce T., El-Hassan Z., Khatib F.N., Al Makky A., Mooney J., Barouaji A., Carton J.G., Olabi A.G. 2017. Development of Bi-polar plate design of PEM fuel cell using CFD techniques. *Int. J. Hydrogen Energy*, 42: 25663-25685.
- [18] Wilberforce T., El-Hassan Z., Khatib F.N., Al Makky A., Mooney J., Barouaji A., Carton J.G., Thompson A., Olabi A.G. 2017. Modelling and simulation of proton exchange membrane fuel cell with serpentine bipolar plate using MATLAB. *Int. J. Hydrogen Energy*, 42: 25639-25662.
- [19] Taner T. 2015. Alternative energy of the future: A technical note of PEM fuel cell water management. *J. Fundamentals of Renewable Energy and Applications*, 5(3): 1-4.
- [20] Taner T., Naqvi S.A.H., Özkaymak M. 2017. Techno-economic analysis of a more efficient hydrogen generation system prototype: A case study of PEM electrolyzer with Cr-C coated SS304 bipolar plates. *Fuel Cell*, 1: 19-26.
- [21] Taner T. 2017. The micro-scale modeling by experimental study in PEM fuel cell, *J. Thermal Engineering*. Yıldız Technical University Press, 3(6): 1515-1526.
- [22] Yılmaz A., Şevik S. 2017. Experimental analysis of electricity generation with sodium borohydride (NaBH₄) assisted hydrogen/air PEM fuel cell. *Batman University J. Life Sciences*, 7(2/2): 216-227.
- [23] Marrero-Alfonso E.Y., Gray J.R., Davis T.A., Matthews M.A. 2007. Minimizing water utilization in hydrolysis of sodium borohydride, the role of sodium metaborate hydrates. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32: 4723-4730.
- [24] Sammes N. 2005. Fuel cell technology—reaching towards commercialization. *British Library Cataloguing in Publication Data*, UK.

Araştırma Makalesi / Research Article

Kompozit Fren Balatasında Bakır Oranının Frenleme Karakteristiğine Etkisi

İlker SUGÖZÜ*

*Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Mersin
(ORCID: 0000-0001-8340-8121)*

Öz

Taşıtların durması veya yavaşlatılması için fren sistemi kullanılmaktadır. Fren sisteminde yer alan balatalar diske sürtünerek aracın durmasını veya yavaşlamasını sağlamaktadır. Balatalar birden fazla malzemenin karışımından oluşmaktadır. Bakır, fren balatalarında metalik sürtünme malzemesi olarak kullanılmaktadır. Fren balatalarında kullanılan bakır termal iletkenliğinin yanında iyi bir fren performansı da sağlamaktadır. Bu çalışmada, fren balatalarında kullanılan bakırın frenleme performansına etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan balata karışımı içerisinde %5, %10 ve %15 oranlarında bakır ilave edilerek üç farklı balata üretilmiştir. Balata numunelerinin sürtünme katsayısı, aşınma, yoğunluk, sertlik gibi fiziksel ve mekanik özellikleri belirlenmiştir. Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile morfolojik özellikleri incelenmiştir. Bakır oranı arttıkça balata performansının iyileştiği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Balata, sürtünme, aşınma.

The Effect of Copper Ratio on Braking Characteristics of Composite Brake Pads

Abstract

The brake system is used to stop or slow down the vehicles. The brake linings in the brake system rub against the disc and allow the vehicle to stop or slow down. The brake linings consist of mixture of more than one material. Copper is used as metallic friction material in brake pads. The copper used in the brake linings provides good braking performance as well as thermal conductivity. In this study, the effect to braking performance of copper is used in the brake pad was investigated. Three different brake lining were produced by adding 5%, 10% and 15% copper to the prepared brake lining mix. The physical and mechanical properties such as friction coefficient, wear, density and hardness of brake lining samples were determined. Morphological properties were examined by Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) and Scanning Electron Microscopy (SEM). It has been observed that the performance of brake lining has improved as the copper ratio increases.

Keywords: Brake lining, friction, wear.

1. Giriş

Taşıtlarda kullanılan fren sistemi, hareket enerjisini sürtünme yoluyla ısı enerjisine dönüştürerek taşıtın yavaşlamasını veya durmasını sağlamaktadır. Balata, disk ve kaliper fren sisteminin önemli parçaları arasındadır.

Fren sisteminde kullanılan disk ve balata frenleme performansında önemli rol oynamaktadır. Fren diskinin balata ile verimli bir şekilde çalışabilmesi için mekanik ve ısı zorlamalara karşı dayanıklı olması gerekir. Sürtünmeye bağlı olarak sıcaklık artışı nedeni ile fren diskinin deformasyona uğramaması için ısı genleşme katsayısının düşük olması istenir. Ayrıca frenleme esnasında fren diskinde ortaya çıkacak ısının çabuk atılabilmesi için diskin ısı iletim katsayısının yüksek olması

*Sorumlu yazar: ilkersugozu@mersin.edu.tr

Geliş Tarihi: 30.03.2019, Kabul Tarihi: 11.10.2019

gerekmektedir. Fren balatasının verimli bir şekilde çalışabilmesi için zorlanma ve yüksek sıcaklıklarda sürtünme katsayısının yüksek ve stabil olması, aşınma miktarının minimum olması istenir. Ayrıca fren diskini çizip hasara uğratmaması gerekir.

Balatalar, birden fazla malzemenin bir araya getirilerek üretilmesinden oluşmaktadır. Balata malzemesi olarak; balata bileşenlerini bir arada tutmak için bağlayıcılar, balataya dayanım kazandırmak için takviye malzemeleri, istenilen sürtünme performansını bozmadan balatayı geliştirmek, maliyeti düşürmek ve hacim doldurmak amacıyla dolgu maddeleri ve sürtünme katsayısını artırmak için sürtünme ayarlayıcılar kullanılır.

Balataya dayanım kazandırmak için kullanılan asbestin yasaklanmasından sonra asbeste alternatif malzeme arayışları başlamıştır [1-5]. Literatürde yapılmış çalışmalar incelendiğinde son zamanlarda taşıt fren balatası kompozisyonunda değişimler yaşanmış, bunun etkisi doğrultusunda balataların sürtünme katsayısı, aşınma direnci ve ısıya dayanımı iyileşmiştir [6-9].

Balata ile disk arasında sürtünmeden dolayı oluşan ısının iletilmesi için bakır, pirinç, demir, alüminyum gibi metalik bileşenler kullanılmaktadır. Metalik bileşenler arasında bakır, en yüksek termal iletkenliği (TC) ve çevresel etkilerden dolayı avantajları vardır [9]. Ju ve arkadaşları çelik, pirinç, seramik ve bakır gibi metalik bileşenleri kullanarak balata üretmiş ve balatanın mekanik ve tribolojik özelliklerini etkilerini incelemiştir. Balatada yüksek oranlarda çelik, pirinç, seramik ve bakır kullanılması aşınma direncini artırmıştır [10]. Handa ve Kato çalışmalarında, bakır ve barit oranının balatanın sürtünme ve aşınma üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Bakır tozu eklenmesinin balatanın kayma direncini artırdığını ve aşınma miktarının azalmasına neden olduğunu belirtmişlerdir [11].

Bu çalışmada, fren balatalarında kullanılan bakırın frenleme performansına etkisini araştırmak için balata karışımı içerisine %5 (B5), %10 (B10) ve %15 (B15) oranlarında bakır ilave edilerek üç farklı balata üretilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Taşıt fren balatalarında kullanılan bakırın frenleme performansına etkisini araştırmak için %5, %10 ve %15 oranlarında bakır içerikli balata üretilmiştir. Balataların sürtünme katsayısı, aşınma, yoğunluk, sertlik testleri yapılarak sem görüntüleri alınmıştır.

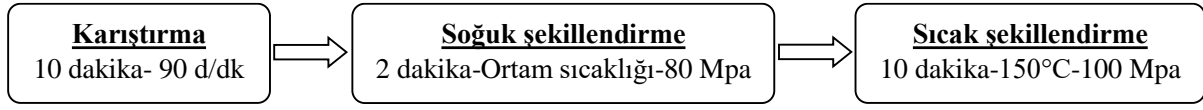
Balata performans testleri TSE 555 standartlarında belirtilen kriterler dikkate alınarak yapılmıştır [12]. Balata kompozisyonu içerisinde balata bileşenlerini bir arada tutmak için bağlayıcı olarak reçine, balataya dayanım kazandırmak için takviye malzemeleri olarak çelik yünü, istenilen sürtünme performansını sağlamak, hacim doldurmak ve maliyeti azaltmak amacıyla dolgu maddesi olarak barit, sürtünme katsayısını artırmak için sürtünme ayarlayıcı olarak pirinç talaşı, alümina, maun cevizi tozu, yağlayıcı olarak grafit kullanılmıştır. Tablo 1 balata içeriğinde yer alan malzeme ve oranlarını göstermektedir. Balata içeriğini oluşturan malzeme oranları kütleli olarak alınmıştır.

Tablo 1. Balata içeriği (% Kütleli)

İçerik	B5	B10	B15
Reçine	20	20	20
Çelik yünü	8	8	8
Maun cevizi tozu	10	10	10
Pirinç talaşı	5	5	5
Grafit	5	5	5
Alümina	8	8	8
Barit	39	34	29
Bakır	5	10	15

Üretim işleminden önce Tablo 1'de miktarları verilen toz malzemeler 0.001 g hassasiyetindeki terazi kullanılarak belirlenmiştir. Tartılan malzemeler toz karıştırma cihazının haznesine aktarılmıştır. Karışımın homojenliğini sağlamak için numune içeriği, özel olarak imal üretilmiş toz karıştırma cihazında 90 d/dk karıştırma hızında 10 dk süre ile karıştırılmıştır. Soğuk şekillendirme işlemi 25,4×25,4mm ebatlarında bir kalıpta yapılmıştır. Soğuk şekillendirme işlemi 80 MPa basınçta ve 2 dakika sürede gerçekleştirilmiştir. Balataların dayanımını artırmak için sıcak şekillendirme işlemi

yapılmıştır. Sıcak şekillendirme 100 MPa basınçta, 150°C sıcaklıkta ve 10 dakika sürede gerçekleştirilmiştir. Şekil 1 balata üretim akış şemasını göstermektedir.



Şekil 1. Balata üretim akış şeması

Şekil 2 balataların sürtünme katsayısı ve aşınma testlerinin yapıldığı test cihazını göstermektedir. Test cihazı elektronik bir sistem olup sürtünme katsayısı, hidrolik sistem basıncı, fren kuvveti ve disk yüzey sıcaklığı parametrelerini deney esnasında kaydetmektedir. Test cihazı ile ilgili detaylı bilgi yazarın diğer çalışmalarında detaylı olarak verilmiştir [2].



Şekil 2. Balata test cihazı

Deney işlemlerinde 280 mm çapında gri dökme demirden üretilmiş ve 116 HB (41.86 HRA) sertlikte fren diski kullanılmıştır. Balataların performans deneyleri; 1,05 MPa basınç, 6 m/s hız, 10 dakika süre ve 3,6 km yol yaptırılarak belirlenmiştir. Balataların aşınma testleri, deney öncesi ve deney sonrası ağırlıkları ölçülerek TSE 555 standardında belirtilen özgül aşınma denklemine (1) göre yapılmıştır [12].

$$V = \frac{m_1 - m_2}{2 \cdot \pi \cdot R_d \cdot n \cdot f_m \cdot \rho} \quad (1)$$

Denklem (1)'de; V özgül aşınma miktarını, R_d balatanın merkezi ile diskin merkezi arasındaki mesafeyi, n test boyunca diskin toplam dönme sayısını, m_1 balatanın test öncesi kütlesini, m_2 balatanın test sonrası kütlesini, f_m ortalama sürtünme kuvvetini, ρ balatanın yoğunluğunu göstermektedir.

Balataların yoğunlukları Arşimet prensibine (2) göre belirlenmiştir.

$$\rho = \frac{G_k}{G_k - G_s} \rho_{su} \quad (2)$$

Denklem (2)'de; ρ balatanın yoğunluğunu, G_k numunenin havadaki ağırlığını, G_s numunenin sudaki ağırlığını, ρ_{su} suyun yoğunluğunu göstermektedir.

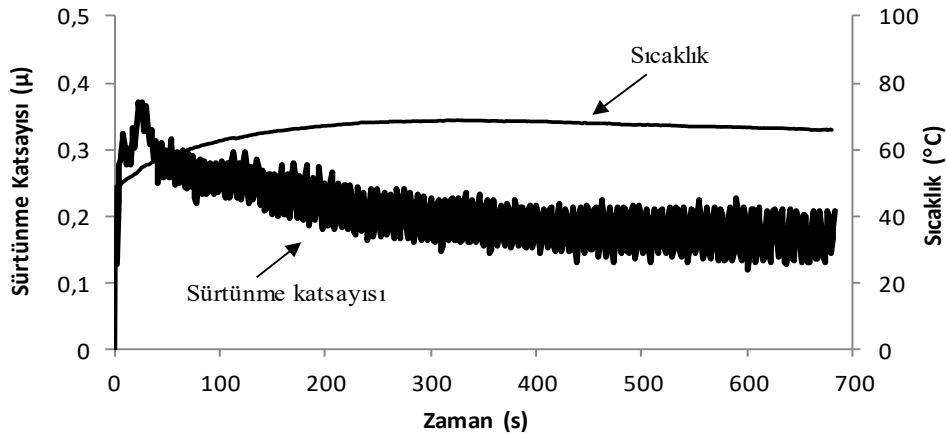
Sertlik ölçümleri Brinell sertlik ölçüm cihazı kullanılarak 2,5 mm bilye çapı, 62.5 kgf yük uygulanarak yapılmıştır. Balataların aşınan yüzeylerinden ve beş farklı noktadan sertlik ölçümleri yapılarak ortalaması alınmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

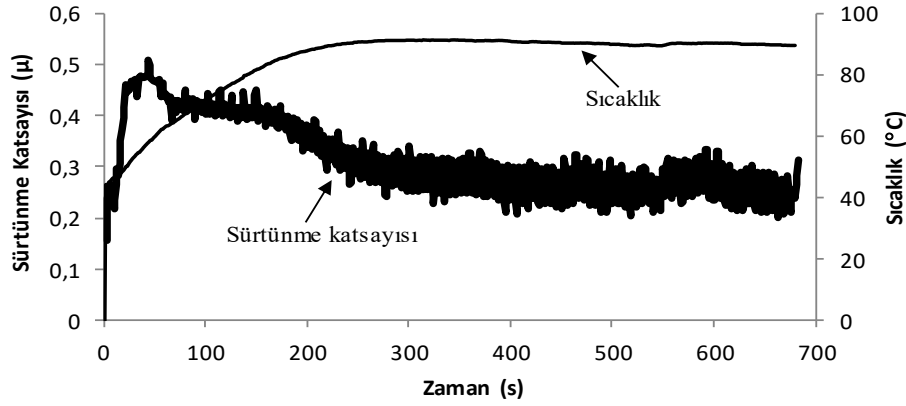
Fren balatalarında bakır etkisini araştırmak için %5 içerikli B5 kodlu, %10 içerikli B10 kodlu ve %15 içerikli B15 kodlu balatalar üretilmiştir. Balataların tribolojik performansları, TSE 555 standartlarına uygun olarak özel imal edilmiş sürtünme test cihazında yer alan 280 mm çapında dökme demir diske karşı 25,4 mm çapında üretilen balataların aşındırılmasıyla değerlendirilmiştir. Her balatadan üç tane üretilmiş ve üç deney sonucunun ortalaması alınmıştır. Testler literatüre uygun olarak yapılmıştır [12].

Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5 balataların zamana bağlı olarak sürtünme katsayısı sıcaklık grafiklerini göstermektedir. Fren balatalarında, frenleme sırasında sürtünme nedeniyle ısı üretilir. Bu ısı, arayüz sıcaklığını artırır ve bu durum, sürtünme katsayısını azaltır. Bu nedenle, etkili bir frenleme için sürtünme katsayısındaki azalma minimum olmalıdır [13, 14]. Şekiller incelendiğinde bakır oranı arttıkça sürtünme katsayısının arttığı görülmektedir. Ayrıca bakır oranının artması sürtünme katsayısının daha stabil bir durum almasına neden olmuştur. Şekil 5 incelendiğinde %15 oranında bakır ilaveli balata deneylerinin sürtünme katsayısının en yüksek olduğu ve %5 ile %10 bakır içerikli balata örneklerine göre daha stabil olduğu görülmektedir. Fren balatasının sürtünme katsayısının fren süresi boyunca stabil kalması istenilen bir durumdur [8]. Şekiller incelendiğinde sürtünme katsayısının dalgalanmalı bir şekilde ilerlemesinin nedeni olarak dökme demirden imal edilen diskin yapısının homojen olmamasından kaynaklandığı literatürde belirtilmiştir [15]. Ayrıca Anderson [16] bu dalgalanmaları balata temas yüzeyindeki homojen olmayan ısı yükünden kaynaklandığını belirtmiştir. Bunun nedeni, test süresi boyunca temas yüzeylerinden diskin merkezine doğru ısının değişmesidir. Bu nedenle, sürtünme katsayısı bu etki nedeniyle sürekli değişmektedir. Stachowiak ve Batchelor [17], bu durumu sürtünme yüzeylerindeki yapışma olarak açıklamıştır. Yapışma yüzeyi bir süre sonra nispi hareket nedeniyle kayar ve bu durum sürtünme katsayısında değişikliklere neden olur.

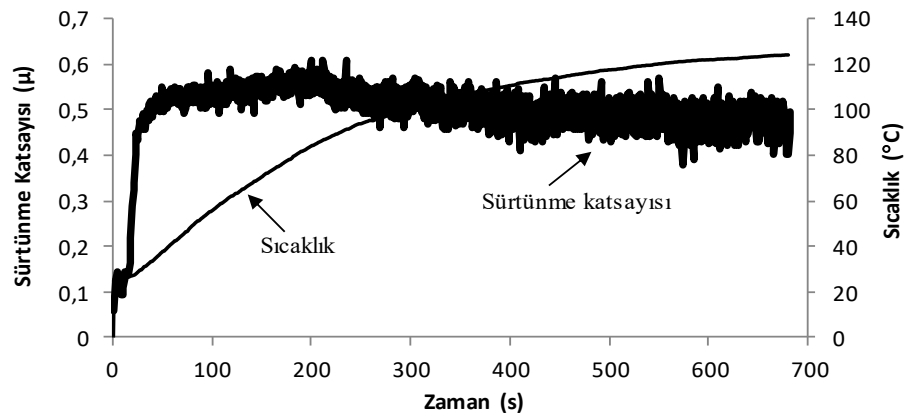
Şekiller incelendiğinde balata testlerinin 300. saniyesinden sonra daha stabil bir durum aldığı görülmektedir. Sürtünme stabilitesinin, ticari fren balatası için önemli bir özellik olduğu bilinmektedir [18]. İyi sürtünme stabilitesini sağlamak için, fren balatasının bileşenleri dikkatli seçilmelidir. Sürtünme katsayısı, fren balatası için 0,3–0,45 arası endüstriyel standart aralığına girmektedir [19]. Literatürde sürtünme katsayısının (μ) sürtünme kuvveti ve disk kaplama arayüzü sıcaklığına bağlı olarak genellikle 0,1 ile 0,7 arasında değiştiği belirtilmektedir [20]. Şekillerde görülen yüksek sıcaklıklarda sürtünme katsayısındaki azalma, balatada bağlayıcı olarak kullanılan fenolik reçinenin termal ayrışmasından kaynaklanır, bu durum matris ve bileşenler arasındaki yapışma etkisini zayıflatır [21].



Şekil 3. B5 kodlu balata numunesinin zamana bağlı olarak sürtünme katsayısı-sıcaklık değişimi



Şekil 4. B10 kodlu balata numunesinin zamana bağlı olarak sürtünme katsayısı-sıcaklık değişimi



Şekil 5. B15 kodlu balata numunesinin zamana bağlı olarak sürtünme katsayısı-sıcaklık değişimi

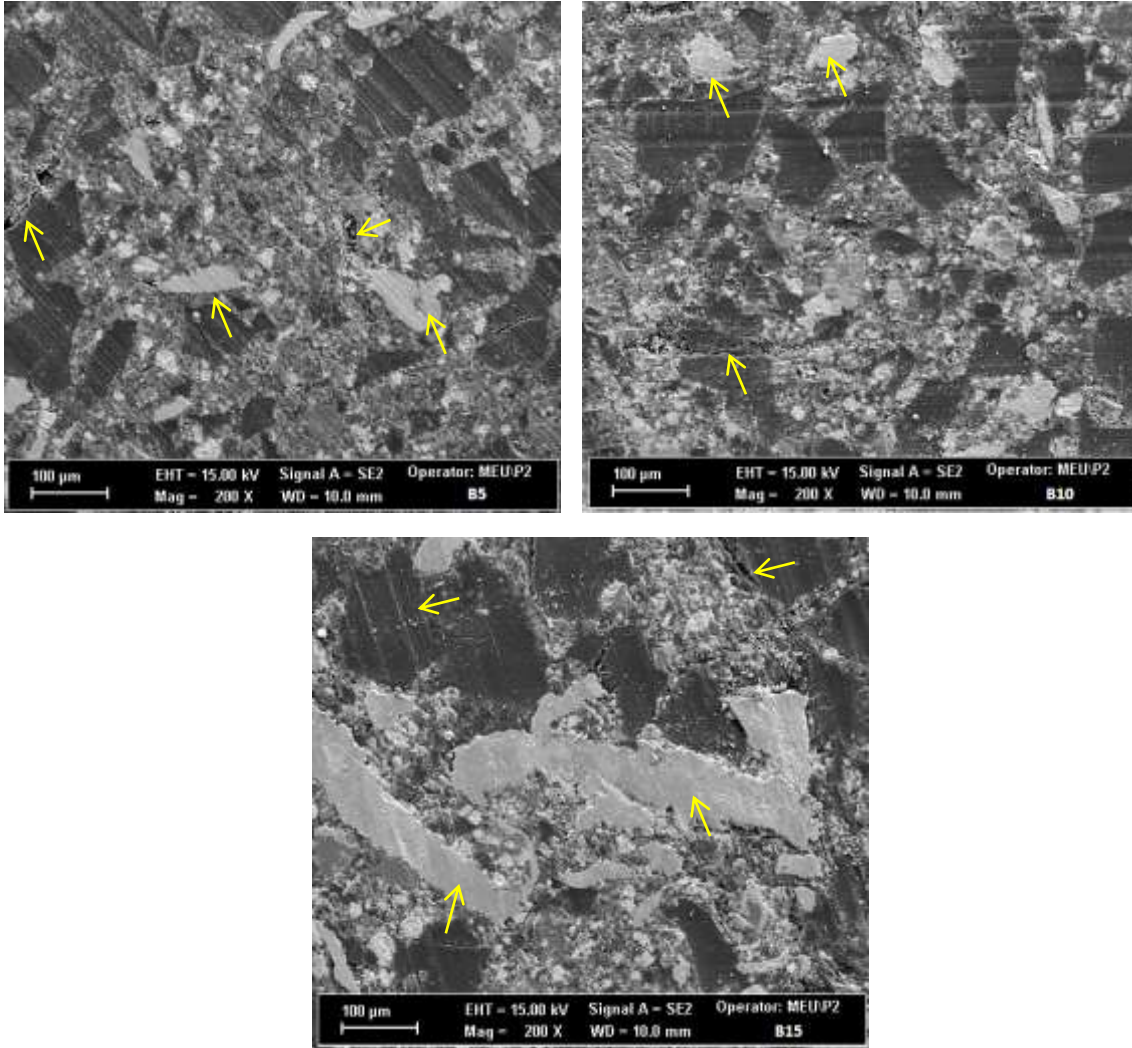
Fren balatalarında sıfır aşınma beklenemez. Balata içeriğinde aşınmayı önlemek için çok yüksek dayanıklı malzemeler kullanılsa bile bu karşı yüzeyin aşınmasına neden olacaktır. Bu nedenle, aşındırıcıların seçimi, aşınma direncini arttırmak için bir balata formülasyonundaki en önemli hususlardan biridir. Sürtünme malzemelerinin aşınma mekanizmaları son derece karmaşıktır, çünkü disk ve balata yüzeyinden frenleme sırasında çeşitli etkileşimler ve mekanizmalar aynı anda çalışır. Bu dinamik süreçler, yük, hız ve özellikle arayüz sıcaklığı gibi çalışma parametrelerine bağlı olmak üzere temas eden yüzeylerin bileşimine bağlıdır. Tablo 2, %5 (B5), %10 (B10) ve %15 (B15) bakır içeren balata numunelerine ait özgül aşınma, ortalama sürtünme katsayısı, yoğunluk, sertlik ve sürtünme kararlılığını göstermektedir. Aşınma miktarı sürtünme katsayısı ile orantılı bir şekilde artmıştır. Balata içeriğinde kullanılan bakır oranı yoğunluk ve sertlik değerlerini artırmıştır. Elde edilen yoğunluk seviyeleri, fren balatası uygulaması için önerilen değerler arasındadır [22]. Bakır oranı arttıkça sürtünme kararlılığında iyileşmeler görülmüştür. Sürtünme kararlılığının yüksek olması balatanın sürtünme katsayısının yüksek olduğunun göstergesidir.

Tablo 2. Balataların test sonuçları

Numune kodu	Özgül aşınma oranı (cm ³ /Nm)	Ortalama sürtünme katsayısı (μ)	Yoğunluk (g/cm ³)	Sertlik (HB)	Sürtünme kararlılığı (%)
B5	0.413 x 10 ⁻⁶	0.272	1.894	17	0,59
B10	0.493 x 10 ⁻⁶	0.314	2.071	20	0,66
B15	0.589 x 10 ⁻⁶	0.496	2.164	23	0,80

Fren sürtünme malzemeleri aşındırıcı, yapıştırıcı, yorulma ve sürünme gibi birçok karmaşık aşınma mekanizmasına maruz kalır. Sürtünme malzemelerinin aşınması sırasında aşınma mekanizmaları son derece karmaşıktır, çünkü birçok etkileşim ve mekanizma her iki yüzeyde de sürtünme işlemi sırasında eşzamanlı olarak çalışır. Literatürde aşınma korelasyonları çoğunlukla

mekanik veya fiziksel özelliklerden ziyade SEM ve EDS ile çalışılan yüzey topografyası ile belirlenmektedir [6,11]. Balataların aşınmış yüzeylerinin SEM mikro yapıları Şekil 6'da gösterilmektedir.

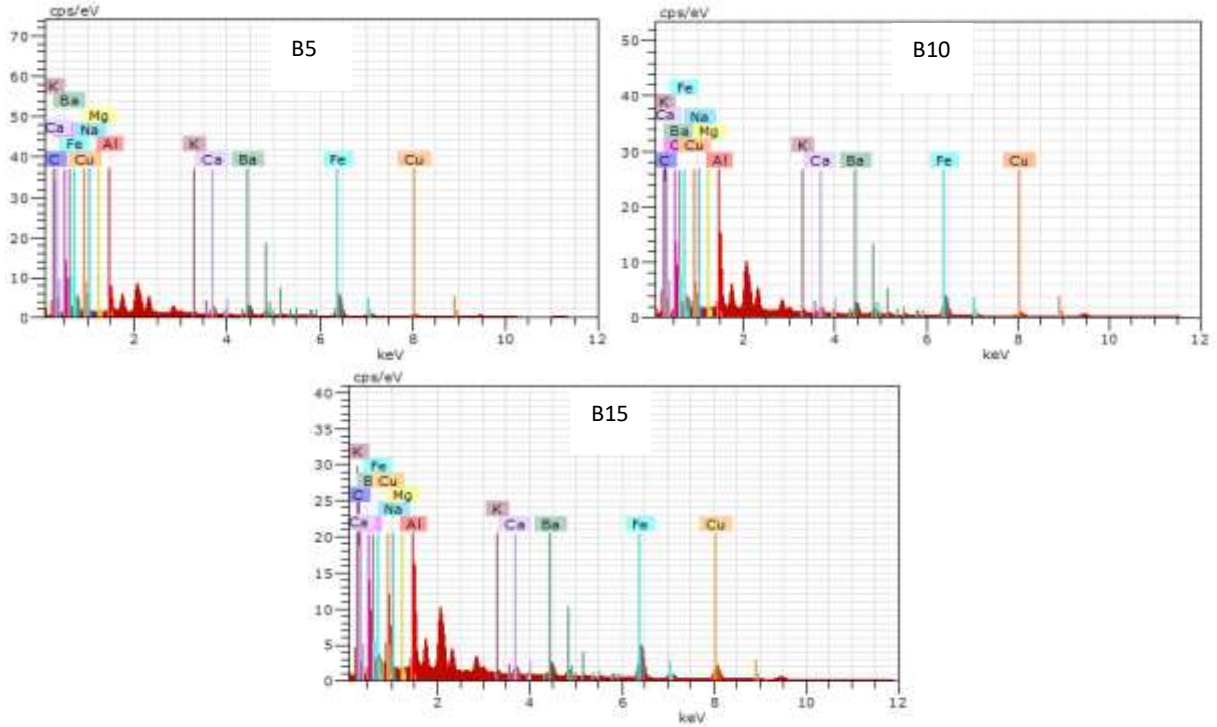


Şekil 6. Balataların aşınan yüzeylerine ait SEM resimleri

Sürtünme yüzeylerinin SEM görüntüleri incelendiğinde mikro çatlaklar, mikro ve makro boşluklar, adhezif aşınmayı gösteren üzeri kaplanmış sürtünme tabakaları ile abrasif aşınmayı gösteren çizikli sürtünme izleri olduğu görülmektedir. Sürtünme yüzeyinde oluşan aşınma kalıntılarının sıkışması sürtünme filmi oluşumunun nedenidir [21]. Balata yüzeyinde kayma yönünde bulunan çizgiler sürtünme filminin varlığını göstermektedir. Ayrıca sürtünme yüzeylerinde balata içeriğini oluşturan malzemelerin sürtünmeye aktif olarak katıldıkları anlaşılmaktadır. Disk yüzeyinde tutunma sağlayacak sert ve büyük parçacıkların sürtünme tabakasında fazla bulunmaması sonucu %5 bakır içerikli balata numunesinin (B5) düşük sürtünme katsayısı sergilediği, %15 bakır içerikli balatanın SEM görüntülerinde aşınma tabakalarının miktarının fazla olması sürtünme tabakası oluşumunu etkilediği ve sürtünme katsayısının %49 gibi yüksek değerlere çıkmasını neden olduğu sonucuna varılmıştır. Bakır miktarının artmasına bağlı olarak sürtünme tabakası oluşumunu sağlayan adhezif aşınma artmıştır.

Şekil 7 incelendiğinde balata içeriğindeki bakır oranının artışına bağlı olarak EDS grafiklerinde bakır miktarının artışına paralel bir şekilde artış olduğu görülmektedir. EDS analizinde numune içindeki elementlerin yüzdeleri, elementlerin piklerinin altındaki alanlarla orantılıdır. Balata numunelerinde karbon, potasyum, kalsiyum, sodyum, baryum, magnezyum ve demir elementleri görülmüştür. EDS analizlerinde, kullanılan malzemelerin hepsinin numunenin yüzeyinde görülmesi homojen bir karışımın elde edildiğini göstermektedir. Balatayı oluşturan malzemelerde novalak tip (bakalit B) fenolik reçene,

formaldehit (CH_2O) ve fenolün ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) asidik ortam veya katalizör etkisiyle reaksiyona girmesiyle oluşur. Çelik yünü, demir-karbon alaşımı, pirinç ise bakır-çinko alaşımıdır. Pirinç içinde bulunabilen diğer bazı elementler kalay, kurşun, nikel, mangan, demir, alüminyum, arsenik, antimon ve fosfordur. Balata kompozisyonu içinde bulunan maun cevizi (cashew) tozunun ise kimyasal bileşimi tam olarak bilinmemektedir. Balata içeriğinde bulunmayan fakat EDS görüntülerinde çıkan kalsiyum ve magnezyum elementleri maun cevizi içeriğinden gelmektedir [11].



Şekil 7. Balataların aşınan yüzeylerine ait EDS analizleri

4. Sonuç ve Öneriler

Farklı oranlarda bakır içeren kompozit fren balatası geliştirilmiş ve endüstriyel standartlara göre mekanik ve tribolojik performansları değerlendirilmiştir. Deneysel sonuçlara dayanarak aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

Bakır miktarının artması, sürtünme katsayısının büyüklüğünde kayda değer bir artışa yol açmıştır. Numunelerin aşınma direnci bakır miktarının artmasıyla azalmıştır. Artan bakır miktarına bağlı olarak balataların yoğunluk ve sertliği artmıştır. Bakır miktarının artmasına bağlı olarak sürtünme tabakası oluşumu artmış ve sürtünme katsayısı daha stabil bir durum sergilemiştir. Geliştirilen %10 ve %15 bakır içerikli balatalar endüstriyel uygulamaya göre istenen sürtünme katsayısı aralığında (0.30-0.50) çıkmıştır.

Teşekkür

Bu çalışma Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimince 2016-2-AP4-1945 proje numarası ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Yawas D.S., Aku S.Y., Amaren S.G. 2016. Morphology and Properties of Periwinkle Shell Asbestos-Free Brake Pad. Journal of King Saud University Engineering Sciences, 28 (1): 103-109.

- [2] Sugožu I., Mutlu I., Sugožu B. 2018. The Effect of Ulexite to The Tribological Properties of Brake Lining Materials. *Polymer Composites*, 39 (1): 55-62.
- [3] Mahale V., Bijwe J., Sinha S. 2017. Influence of Nano-Potassium Titanate Particles on The Performance of Nao Brake-Pads. *Wear*, 376–377: 727-737.
- [4] Li Z., He M., Dong H., Shu Z., Wang X. 2018. Friction Performance Assessment of Non-Asbestos Organic (Nao) Composite to Steel Interface and Polytetrafluoroethylene (PTFE) Composite to Steel Interface: Experimental Evaluation and Application in Seismic Resistant Structures. *Construction and Building Materials*, 174: 272-283.
- [5] Kumar M., Bijwe J. 2011. Non-Asbestos Organic (NAO) Friction Composites: Role of Copper; Its Shape and Amount. *Wear*, 270 (3–4): 269-280.
- [6] Sugözü B. 2018. Tribological Properties of Brake Friction Materials Containing Fly Ash. *Industrial Lubrication and Tribology*, 70 (5): 902-906.
- [7] Ikpambese K.K., Gundu D.T., Tuleun L.T. 2016. Evaluation of Palm Kernel Fibers (PKFs) For Production of Asbestos-Free Automotive Brake Pads. *Journal of King Saud University Engineering Sciences*, 28 (1): 110-118.
- [8] Sugožu B., Daghan B., Akdemir A., Ataberk N. 2016. Friction and Wear Properties of Friction Materials Containing Nano/Micro-Sized SiO₂ Particles. *Industrial Lubrication and Tribology*, 68 (2): 259-266.
- [9] Kukutschowa J., Roubicek V., Malachova K., Pavlickova Z., Holusa R., Kubackova J., Micka V., MacCrimmon D., Filip P. 2009. Wear Mechanism in Automotive Brake Materials, Wear Debris and its Potential Environmental Impact. *Wear*, 267: 807–817.
- [10] Ho S.C., Lin J.H.C., Ju C.P. 2005. Effect of Fiber Addition on Mechanical and Tribological Properties of A Copper/Phenolic Based Friction Material. *Wear*, 258: 861–869.
- [11] Handa Y., Kato T. 1996. Effects of Cu Powder BaSO₄ and Cashew Dust on The Wear and Friction Characteristics of Automotive Brake Pads. *Tribology Transactions*, 39 (2): 346-353.
- [12] TS 555 (Turkish Standard), 1992. Highway vehicles, brake systems, brake pads for frictional brake, Turkey.
- [13] Nesrine H., Cristol A.L., Najjar D., Elleuch R., Desplanques Y. 2014. Influence of Hot Molding Parameters on Tribological and Wear Properties of a Friction Material. *Tribology Transactions*, 57 (3): 387-395.
- [14] Tabor D. 1996. Friction as a Dissipated Process. *Friction of Organic Polymers in Fundamentals of Friction. Macroscopic and Microscopic Processes*, 220 (3).
- [15] Jang H., KO K., Kim S.J., Basch R.H., Fash J.W. 2004. The Effect of Metal Fibers on The Friction Performance of Automotive Brake Friction Materials. *Wear*, 256 (3/4): 406–414.
- [16] Anderson A.E. 1992. Friction, Lubrication and Wear technology. *ASM Handbook*, 18: 569-577.
- [17] Stachowiak G.W., Batchelor A.W. 2001. *Engineering Tribology*. Heineman, Boston, 1: 36-44.
- [18] Sugožu I., Mutlu I., Sugožu B. 2016. The Effect of Colemanite on The Friction Performance of Automotive Brake Friction Materials. *Industrial Lubrication and Tribology*, 68 (1): 92-98.
- [19] Leonardi M., Menapace C., Matějka V., Gialanella S., Straffelini G. 2018. Pin-on-Disc Investigation on Copper-Free Friction Materials Dry Sliding Against Cast Iron. *Tribology International*, 119: 73-81.
- [20] Ravikiran A., Jahanmir S. 2001. Effect of Contact Pressure and Load on Wear of Alumina. *Wear*, 251 (1–12): 980-984
- [21] Shin M.W., Cho K.H., Lee W.K., Jang H., 2010. Tribological Characteristics of Binder Resins for Brake Friction Materials at Elevated Temperatures. *Tribology Letters*, 38 (2): 161-168.
- [22] Hooton N.A. 1969. Metal-Ceramic Composites in High-Energy Friction Applications. *Bendix Technical Journal*, 55-61.

Araştırma Makalesi / Research Article

Farklı İş Yükleri Altında NoSQL Sistemlerinin Performans Analizi

Yaşar DAŞDEMİR^{1*}, Burak Cem KARA²

¹Erzurum Teknik Üniversitesi, Bilgisayar Mühendisliği, Erzurum, Türkiye

²İskenderun Teknik Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği, Hatay, Türkiye
(ORCID: 0000-0002-9141-0229) (ORCID: 0000-0002-1843-6182)

Öz

NoSQL veritabanı sistemleri gün geçtikçe daha hızlı bir şekilde büyük veri uygulamaları için yaygın olarak kullanılan bir veri platformu haline gelmektedir. Farklı NoSQL çözümleri arasında en iyi seçimi yapabilmek için belirli parametreler ışığında düşük veya yüksek veri yüküne sahip iş yükleri kullanılarak, bu sistemlerin zayıf ve güçlü yönlerinin analiz edilmesi gerekmektedir. Bu analiz için çalışmamızda Yahoo Bulut Hizmet Kıyaslama Aracının sunduğu 6 farklı iş yüklerini kullandık. Çalışmamızda MongoDB ve CassandraDB veritabanı sistemlerinin güncel sürümlerini kullandık. Ayrıca literatür araştırmalarımızda da sıklıkla karşılaştığımız bu iki NoSQL sisteminin son geliştirmelerle beraber kazandıkları yeni yeteneklerin performans analizlerini ortaya koyduk. Bununla beraber popülerliği Çizge (Graph) veri tabanları dünyasında günden güne artan OrientDB'yi, MongoDB ve CassandraDB gibi iki öncü sistemle karşılaştırıp, bu yeni veri tabanı sisteminin NoSQL dünyasına katkılarını gözler önüne serdik. Elde edilen sonuçlara göre, MongoDB ve Orient DB'nin düşük yükler altında saniye de gerçekleştirdiği iş miktarında CassandraDB'ye göre çok iyi performans gösterdiği, gecikme sürelerinde ise OrientDB'nin, MongoDB'nin de üzerinde bir performans sergilediğini gözlemledik.

Anahtar kelimeler: Büyük Veri, NoSQL, YCSB, MongoDB, CassandraDB, OrientDB.

Performance Analysis of NoSQL Systems Under Different Workloads

Abstract

NoSQL database systems are becoming a widely used data platform for big data applications. In order to make the best choice among different NoSQL solutions, it is necessary to analyze the weaknesses and strengths of these systems by using workloads with low or high data load in the light of certain parameters. In this study, we used 6 different workloads of the Yahoo Cloud Service Benchmark Tool. We used current versions of MongoDB and CassandraDB database systems in our study. In addition, we have introduced the performance analyzes of these two NoSQL systems, which we frequently encounter in our literature research, with the latest developments. However, we have shown that the popularity of OrientDB, which increases day by day in the world of graphical databases, is compared with two leading systems such as MongoDB and CassandraDB, and this system is added to the world of NoSQL. According to the results, we observed that MongoDB and Orient DB performed very well in terms of CassandraDB in the amount of work carried out under low loads, while OrientDB performed well above MongoDB in latency periods.

Keywords: Big Data, NoSQL, YCSB, MongoDB, CassandraDB, OrientDB.

1. Giriş

Endüstri 4.0 ile birlikte günlük hayatımıza hızlı giriş yapan siber ekosistemindeki veri sirkülasyonu, büyük miktarda veri işlenmesinin zorluklarını beraberinde getirmiştir. Bu dönemde organizasyonların dijital ortamdaki bilgi ve verilere ulaşabilme ihtiyacı ve çabası her geçen gün katlanarak artmaktadır. Bu gelişim ve değişimler beraberinde bazı yapısal sorun ve karmaşaları da meydana getirmişlerdir. Siber

*Sorumlu yazar: yasar.dasdemir@erzurum.edu.tr

Geliş Tarihi: 01.04.2019, Kabul Tarihi: 23.09.2019

ortamdaki aygıtlar arasında yaşanan bu değişim ve gelişim, verilerin modellenerek saklanmasını ve dolayısıyla veritabanı kullanımını zorunlu kılmaktadır. Son yıllarda teknolojinin gelişmesiyle birlikte ortaya çıkan büyük veri kavramı depolama sistemlerinin altyapısının geliştirilmesi ihtiyacını ortaya çıkarmıştır [1]. Bu ihtiyaç sonucunda karar verme ve bilgi keşif faaliyetlerini desteklemek için büyük miktarlarda veriyi etkin bir şekilde kullanmayı amaçlayan teknolojilerin ve yöntemlerin geliştirilmesi ve uygulanması gerekmektedir [2-4]. Son iki yılda, Twitter, Facebook, vb. Gibi sosyal medyanın yaygın kullanımı bugün mevcut toplam verinin yaklaşık %90'ını oluşturuyor ve bu büyük miktarda potansiyel olarak önemli veriler çeşitli dağıtılmış yerlerde heterojen biçimlerde saklanıyor [5]. Sugam Sharma ve arkadaşları büyük veriyi bir petabyte büyüklüğünden öteye taşıyabildiğini iddia eden altı veri modelini ve sorgulama sistemlerinin mimarilerini test ederek, incelenen veri modellerinin yüksek kullanılabilirlik, yüksek ölçeklenebilirlik, sorgu dili gibi vs özelliklerini karşılaştırıp, bir tabloda anlatmıştır [5]. NoSQL veritabanları, geleneksel ilişkisel veritabanları tarafından ele alınamayan web tabanlı uygulamanın performans ve ölçeklenebilirlik gereksinimlerini karşılamak için tasarlanmıştır. Dynamo, Google Dosya Sistemi (Google File System, GFS), Bigtable ve Hadoop gibi büyük ölçekli NoSQL'e odaklanan NoSQL veritabanlarının BASE özelliklerinin analitik incelemesinde yapılmıştır [6]. Büyük verileri Hadoop benzeri yazılımlar ile birden fazla bilgisayarda saklayabiliriz ve yönetebiliriz [7,8]. Hadoop teknolojisinin performansını değerlendirmek için geliştirilen HiBench teknolojisi detaylı analizlerde kullanılmaktadır. Colaso ve arkadaşları detaylı bir kıyaslama çalışması yaparak NoSQL teknolojilerini karşılaştırmışlardır [9].

MongoDB, Cassandra, Hbase, OrientDB ve çok daha fazlası dâhil olmak üzere birçok NoSQL veri tabanı sistemi çözümleri mevcuttur. Bu sistemlerden hangisinin sizin uygulamanız için uygun olduğuna karar vermek zor olabilir[10]. Veri artışına bağlı olarak geliştirilen teknolojilerin ne ölçüde başarılı olduğu belirli analizler yapılarak değerlendirilmektedir, Yahoo Cloud Serving Benchmark (YCSB) projesinin amacı, farklı mimari ve sisteme sahip olan bu veritabanlarının performanslarını kıyaslamak ve karşılaştırmak için bir çerçeve (framework) ve ortak bir iş yükü seti geliştirmektir. Brian F. Cooper ve arkadaşları, YCSB kıyaslama aracını testlerinde kullanma sebebi olarak, iş yüklerinin sistemlere kolay uyarlanması ve genişletilebilir bir yapıya sahip olması olarak anlatmaktadır [11]. NoSQL sistemler sürekli olarak gelişmekte ve dolayısıyla kısa zaman dilimleri içerisinde NoSQL ve Büyük Veri kavramları üzerine yazılan makalelerin, yayınların ve araştırmaların sonuçları ve yazarların değerlendirmeleri geçerliliğini yitirmektedir. 2015 yılında yapılan bir çalışmada, bazı NoSQL sistemlerin performansları test edilmiş ve sürekli olarak gelişen ve yeni sürümleri yayınlanan NoSQL veritabanı sistemleri ile ilgili geçmişte yapılan değerlendirmelerin eskimiş olduğunu vurgulayarak, o dönem için NoSQL sistemlerinin yeni ve güncel bir değerlendirmelerini ortaya koymuşlardır [12-15]. Sonuç olarak incelenen tüm bu çalışmalardan yola çıkarak, bu çalışmada sürekli olarak değişen ve gelişen NoSQL ve Büyük Veri kavramlarına yeni bir bakış açısı katabilmek ve güncel NoSQL veritabanı sistemlerinin performans analizlerini YCSB kıyaslama aracı ile ortaya koyarak, bilişim dünyasının görüşüne sunulmuştur.

1.1. Büyük Veri

Meta Group (şimdiki adı “Gartner Group”) analisti DougLaney, 2001 yılındaki bir araştırma raporunda büyük veriyi 3 boyutlu olarak 3V ile tanımlamıştır. Bu 3V: hacim (volume), hız (velocity) ve çeşitlilik (variety).

Hacim: Büyük verideki veri kümelerinin boyutlarını tanımlamakta kullanılmaktadır. 1.0×10^{100} değerine googol denmektedir.

Hız: Hız, verinin elde edilme hızını göstermektedir. Örneğin Twitter üzerinden her dakika da atılan twit’lerin gerçek-zamanlı işlenmesi ve depolanması için hız önemli bir faktördür.

Çeşitlilik: Çeşitlilik, büyük veri içerisindeki veri yapısı çeşitliliğini göstermektedir. Bu çeşitlilik videolardan, müzik kliplerinden, e-posta mesajlarından oluşmaktadır.

Daha sonraları bu “V” grupları 4V (3V’ye ek olarak Gerçeklik-Veracity), 5V(4V’ye ek olarak Değer-Value) [12], 7V (5V’ye ek olarak Değişkenlik-Variability, Görselleştirme-Visualization), 10V (7V’ye ek olarak Geçerlik-Validity, Mekansal-Venue, Sözcüksel-Vocabulary, Belirsizlik-Vagueness) olarak farklı sayıda V özellikleri ile kullanılmıştır.

Büyük Veri (Big Data) terimi nispeten son yıllarda ortaya çıksa da, detaylı veri analizi için büyük miktarlarda bilgi toplama ve depolama eylemi uzun yıllardır kullanılmaktadır. Büyük verinin kullanılabilmesi belirli bir ölçeklendirmeye ihtiyaç duymaktadır. Bu bilgiler ışığında, ölçeklendirilemeyen veri yönetimi zorlaştırmaktadır[1,16].

1.2. NoSQL veritabanı yönetim sistemleri

Yıllar içerisinde bilgisayar ağlarının daha da büyüyerek karmaşıklaşması ve iletişim teknolojilerinin gelişimi veri depolama sistemleri için bazı ihtiyaçlar ortaya çıkartmaktadır. Bu hızlı gelişim ile Sensör Ağları, Sosyal Medya Ağları, Dijital Kütüphaneler ve Arşivler, Multimedya Koleksiyonları ve Web Veri Hizmetleri gibi kullanılan çeşitli bilgisayar sistemleri ürettikleri bilgiler ile ortaya büyük bir veri oluşturmaktadır [2]. Bu durum çok büyük verilerin üretildiği, bu verilerin saklanması, işlenmesinin ve yönetilmesinin çok önemli olduğu bir tasarıma ihtiyaç duymaktadır. Performans ve esneklik ihtiyacının giderek arttığı bu veri ortamında ilişkisel veritabanı yerine yeni bir veritabanı tasarımı ortaya çıkmaktadır. Bu yeni mimarinin ismi Not-Only SQL (NoSQL) olarak adlandırılmaktadır. NoSQL yani ilişkisel olmayan veritabanları bu açığı kapatmaktadır[1-3]. Ayrıca Büyük Veri yapısını yöneterek ağ yapısındaki işleri kolaylaştırmaktadır.

Veritabanı sistemleri bilgisayar sistemi üzerinde veri tutarlılığını koruyarak sistemi maliyet ve hız açısından dengelerler [9]. Ancak ağ sistemimizde artan çok yönlü veri akışı ile ilişkisel veritabanları daha sınırlayıcı ve esneklikten uzak bir yapı içerisinde olduğu anlaşılmıştır. Bu açıdan, büyük verileri işleyen ve geniş ağa sahip veri bilimcileri büyük veri kavramında ihtiyaç duyulan yapıyı ilişkisel olmayan veri tabanları ile çözüme ulaştırmışlardır. İlişkisel veri tabanlarında bölünmezlik, tutarlılık, izolasyon ve dayanıklılık kavramları temel özelliklerdir [11]. Ancak çoklu yönlü veri akışı bu klasik özelliklerin geliştirilmesi ve yeni veritabanı ortaya çıkartılması ihtiyacı doğmuştur. Ayrıca Büyük Veri patlaması ilişkisel olmayan veri tabanlarının popülerliğinin arkasında asıl katalizördür. Geleneksel veritabanı yönetim sistemleri (Database Management System, DBMS), önceden tanımlanmış şema ile yapılandırılmış veriler için tasarlanmıştır. Dolayısıyla, ilişkisel model (Relational DBMS, RDBMS), yaygın olarak büyük veri olarak bilinen yarı yapılandırılmış, yapılandırılmamış (unstructured) veya diğer veri formlarıyla uğraşmayı çok zor bulmaktadır. Böylece verilerin ölçeklenememesi, esneklik dışı durumlar, düşük performans ve maliyet açısından eksiklikleri bulunan ilişkisel veri tabanlarının yerini NoSQL olarak adlandırılan ilişkisel olmayan veri tabanları almıştır.

NoSQL, modern uygulamaların oluşturulmasında sunulan taleplere cevap olarak geliştirilen çok çeşitli farklı veritabanı teknolojilerini kapsamaktadır. Bir zamanlar sınırlı bir izleyici kitlesine hizmet veren bilgisayar uygulamaları, artık her zaman ulaşılabilir olması gereken, birçok farklı cihazdan erişilebilen ve dünya çapında milyonlarca kullanıcıya ölçeklendirilmiş hizmetler olarak kullanılmaktadır. Kurumlar artık büyük sunucular ve depolama altyapısı yerine açık kaynaklı yazılım ve bulut bilişim kullanarak büyük ölçekli mimarilere yönelmektedir.

Veri yapısına göre NoSQL türleri doküman tabanlı, Anahtar-Değer tabanlı, Çizge tabanlı ve Sütun tabanlı veritabanı olarak dört kısımdan oluşmaktadır. Doküman tabanlı veri tabanları esnekler. Doküman olarak adlandırılan nesnelere saklanan veriler bir anahtara karşılık gelirler. Dokümanveritabanlarının, her anahtarı bir dokümana karşılık gelir [17]. Belgeler birçok farklı anahtar değer çiftini, anahtar dizisi çiftlerini veya iç içe geçmiş belgeleri içerebilir. Grafik tabanlı sistemde ise, sosyal medya bağlantıları gibi veri ağları hakkında bilgi depolamak için kullanılmaktadır. Anahtar değer tabanlı sistemler en basit NoSQL veri tabanlarıdır. Veri tabanındaki her bir öge, değeriyle birlikte anahtar bir sembol olarak birlikte depolanır.

Bu çalışmada doküman yönelimli veri modelini kullanan MongoDB, geniş-sütun yönelimli veri modelini kullanan CassandraDB ve grafik yönelimli veri modeline sahip OrientDB kullanılmıştır (Tablo 1).

Tablo 1. NoSQL Veritabanlarının Özellikleri [18]

	Performans (Performance)	Ölçeklenebilirlik (Scalability)	Esneklik (Flexibility)	Karmaşıklık (Complexity)	İşlevsellik (Functionality)
MongoDB	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Düşük	Düşük
CassandraDB	Yüksek	Yüksek	Orta	Düşük	Çok Az
OrientDB	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Çizge teorisi ile tanımlanır

MongoDB, NoSQL Verilerini doküman (belge) biçiminde saklayabilmek için kullanabileceğimiz ölçeklenebilir (scalable) bir veritabanı biçimidir [19,20]. MongoDB bize kendisini, geliştirme ve ölçekleme kolaylığı için tasarlanmış açık kaynak, belge-yönelimli(document-oriented) veritabanı olarak tanıtmaktadır. MongoDB’de her kayıt, aslında bir dokümandır. Dokümanlar MongoDB’de JavaScript Object Notation (JSON) benzeri Binary JSON(BSON) formatında saklanır. BSON belgeleri, sakladıkları elemanların sıralı bir listesini içeren nesnelere dir. Her bir eleman, bir alan adı ve belirli tipte bir değerden oluşur. NoSQL verilerini saklayıp, son kullanıcının anlık olarak sorgulayabileceği bir sistem için MongoDB tercih nedeni olabilir. Örnek verirsek 500 milyon kaydı olan bir veri kümesi düşünelim. Bu veri kümesinde son kullanıcı tarafından anlık sorgulama ihtiyacı olduğu durumlarda MongoDB gibi bir NoSQL veritabanını kullanabiliriz. Genel olarak anlık sorgulamalarda MongoDB tercih edilen bir sistemdir. Son yıllarda binlerce şirket, yeni uygulamalar geliştirmek, müşteri deneyimini iyileştirmek, hızlı pazarlama sürelerini kısaltmak ve maliyetleri en aza indirmek için MongoDB’yi kullanmaktadır [21].

Apache CassandraDB en yaygın kullanılan geniş-sütun (wide-column) depolama yapısına sahip veritabanıdır. Kendi sorgu dilini (CassandraDB Query Language, CQL) kullanmaktadır. NoSQL sistemleri için ortak sorgu işletim katmanı üzerinde çalışmalarda yapılmıştır[20]. Ayrıca Hadoop (Map-Reduce desteği ile) entegrasyonuna da sahiptir. Günümüzde büyük şirketlerin (Microsoft, IBM, Facebook, Apple gibi) çoğu CassandraDB yazılımını kullanmaktadır.

Popülerliği günden güne artan Çizge veri tabanları dünyasında OrientDB yetenekleri ile öne çıkıyor. Piyasada en çok bilinen Neo4J’den farklı olarak, OrientDB açık kaynaklı. Ayrıca destek almak istediğinizde Orient Technologies firması tarafından desteklenen kurumsal bir sürümü de mevcuttur. OrientDBşirketi, IBM ve Tokyo Institute of Technology tarafından yapılan bağımsız bir kıyaslama çalışmasında, OrientDB’nin tüm iş yükleri arasındaki grafik işlemlerinde Neo4J’den 10 kat daha hızlı olduğunu gösterdiği bilgisini paylaşmaktadır. OrientDB aslında sadece bir Çizge veritabanı değil, aynı zamanda doküman tabanlı bir NoSQLveritabanıdır. OrientDB’nin,TinkerpopGremlin dilini desteklemesi, ACID, Multi-Master yineleme, REST API ve en önemlisi SQL desteği olması bizlere NoSQL veritabanı sistemleri dünyasında ciddi bir yeri olduğunu göstermektedir. OrientDB’yi sevmemizin bir başka nedeni de dağıtık çalışabilmek için arka tarafta Hazelcast’den faydalanmasıdır.

2. Materyal ve Metot

Teknolojinin ilerlemesi ve hızlı gelişmesiyle internet dünyasının gün geçtikçe artan verisini depolayabilmek ve Büyük Veri’yi anlamlı ve yönetilebilir bir yapıya kavuşturmak için ortaya birçokNoSQL uygulaması çıkmıştır. Bu kadar çok NoSQL uygulamasından hangisini senin uygulaman için uygun olduğuna karar vermek zor olabilir, çünkü sistemler arasındaki özellikler farklılıklar gösterebilmektedir. Bu farklılıkları karşılaştırmak ve bir sistemin diğerine göre performansını tespit ederek, hangi NoSQL sistemini kullanacağına karar vermek kolay bir süreç değildir. İşte bu noktada YahooCloudServingBenchmark (YCSB) gibi kıyaslama araçları devreye girmektedir[11,22]. Yahoo tarafından tasarlanan bir framework olan YCSBçeşitli tiplerdeki NoSQL veritabanı sistemlerinin performansını ölçmek ve karşılaştırmak için kullanılan açık kaynaklı bir yazılım paketidir. YCSB projesinin amacı, farklı "anahtar-değer" ve "bulut" hizmet mağazalarının performansını değerlendirmek için bir framework ve ortak bir iş yükü seti geliştirmektir. Bu kıyaslama aracı ile MongoDB, CassandraDB,Hbase ve çok daha fazlası dâhil olmak üzere birçok NoSQL veritabanı sistemlerinin performansını ölçmek ve karşılaştırmak mümkün olabilmektedir. YCSB, okuma, yazma, güncelleme ve arama gibi farklı senaryoları birleştiren altı standart iş yüküyle birlikte gelir[16]. YCSB, günlük hayattaki ihtiyaçların kullanım durumlarını simüle etmek için çeşitli oranlarda CRUD (Oluşturma, Okuma, Güncelleme, Silme) işlemlerini gerçekleştirmek üzere tasarlanmıştır [16,23]. Bu çalışmada, YCSB, düşük veri yükleri altında, gecikme süresi ve saniyede yapılan işlem miktarlarını değerlendirerekbulut hizmet sistemlerinin performansını ölçmek için kullanılmıştır. Tablo 2’de NoSQL sistemlerini karşılaştırırken kullandığımız iş yüklerinin, kullanım parametre oranları ve açıklamaları mevcuttur.

Tablo 2. Kıyaslama (benchmark) parametreleri

No	YCSB	Kıyaslama parametreleri
1	Workload A: Ağır iş yükü güncelleme	%50 okuma ve %50 güncelleme. Bu iş yükü 50/50 oranında okunup yazılmıştır. Örneğin, en son eylemleri kaydeden bir kayıt günlükleri gibi.
2	Workload B: İş yükünü çoğunlukla okuma	%95 oku ve %5 güncelle. Bu iş yükü %95 okuma ve %5 yazma yapmaktadır. Örneğin; fotoğraf etiketleme ve etiket ekleme güncelleme olarak, etiketleri okumak ise okuma olarak kullanılır.
3	Workload C: Sadece okuma	%100 okuma işlemleri. Bu iş yükü %100 okuma yapar. Örneğin herhangi bir yerde üretilen kullanıcı profillerini önyükleme
4	Workload D: Son iş yükünü okuma	%95 okuma ve %5 ekleme. Bu iş yükünde yeni kayıtlar eklenir ve çoğunlukla eklenen kayıtlar kullanılmaktadır. Örneğin, kullanıcı durum güncellemeleri gibi.
5	Workload E: Kısa aralıklar	%95 tarama ve %5 ekleme. Bu iş yükünde bireysel kayıtlar yerine kısa kayıt aralıkları sorgulanır. Örneğin her bir taramanın verilen bir iş parçacığındaki yazıları taraması.
6	Workload F: Oku-değiştir-yaz	%50 oku ve %50 oku-değiştir-yaz. Bu iş yükünde istemci bir kayıt okuyacak, onu değiştirecek ve değişiklikleri tekrar geri yazacak. Örneğin; kullanıcı kayıtlarını okumak, değiştirmek ve kullanıcı aktivitelerini kaydetmek.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada NoSQL veritabanı sistemleri uygulamalarından MongoDB sürüm 3.6.3, CassandraDBsürüm3.11.2 ve OrientDBsürüm 2.04 programları kıyaslama aracı YCSB-0.12.0 sürümünün Workloads testlerine tabi tutulmuş olup, elde ettiğimiz performans sonuçlarının detaylı karşılaştırılması yapılmıştır. Her bir veritabanına 1.000.000 kayıt yüklenmiştir. Ayrıca her bir veritabanından 1.000.000 operasyon gerçekleştirilmesi istenmiş olup, bu operasyonları gerçekleştirirken 500, 2000, 4000, 6000, 8000 ve 10000'e ayarlanan hedef iş hacimleriyle, her bir veritabanından hedeflenen bu iş hacimlerini gerçekleştirilmesi istenmiştir.

Bu çalışmada, 16 GB RAM, Intel Core i7-6700HQ CPU @ 2.60Hz (8 CPUs) bilgisayar konfigürasyonu kullanılmıştır. Depolama alanı olarak 128 GB 540 MB/s okuma, 130 MB/s yazma hızına sahip ssd disk kullanılmıştır. İşletim sistemi olarak Windows 10, 64 bit-lik sistem kullanılmıştır. İş yüklerini veri tabanlarına uygularken, kullanılan 6 iş yüküde benzer veri kümesine sahip olduğu için, veritabanı boyutunu tutarlı tutmak ve daha verimli ve düzgün karşılaştırmalar elde etmek için, çalışma sırasında aşağıdaki adımlar kullanılmıştır:

1. Workload A parametre dosyasını kullanarak verileri, veritabanına yükle;
./bin/ycsb load basic -P workloads/workloada
2. Veriler, veritabanına yüklendikten sonra aşağıda belirtilen sırayla iş yüklerini çalıştır.
 - 2.1. Workload A iş yükünü çalıştır.
./bin/ycsb run basic -P workloads/workloada
 - 2.2. Workload B iş yükünü çalıştır.
./bin/ycsb run basic -P workloads/workloadb
 - 2.3. Workload C iş yükünü çalıştır.
./bin/ycsb run basic -P workloads/workloadc
 - 2.4. Workload F iş yükünü çalıştır.
./bin/ycsb run basic -P workloads/workloadf
 - 2.5. Workload D iş yükünü çalıştır.
./bin/ycsb run basic -P workloads/workloadd
3. Workload D iş yükünü de çalıştırdıktan sonra Workload E iş yüküne geçmeden veritabanındaki veriler silinir.
4. Veritabanı yeniden başlatıldıktan sonra, Workload E parametre dosyası kullanılarak veriler, veritabanına yüklenir.
./bin/ycsb load basic -P workloads/workloade
5. Veriler, veritabanına yüklendikten sonra Workload E iş yükünü çalıştır.
./bin/ycsb run basic -P workloads/workloade

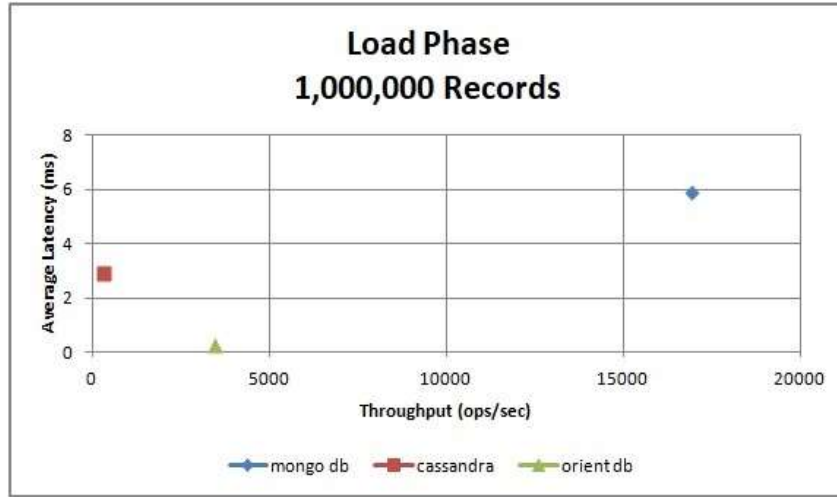
Workload İş yüklerini veritabanlarında çalıştırmak için 5 adım uygulanır.

1. Test edilecek veritabanı sisteme yüklenir.

2. Veri, test edilecek veritabanına yüklenir.
3. İş yükleri çalıştırılırken hangi parametreler kullanılacak ise bunlar belirlenir (threads, target, record count vs.).
4. Parametrelerde belirledikten sonra hangi iş yükünde veritabanı test edilecekse, o iş yükü belirlenir.
5. Seçilen iş yükü belirlenen parametrelerle birlikte çalıştırılır ve test sonuçları alınır.

3.1. Yükleme Evresi (Load Phase)

Yükleme evresinde eklenecek veriler tanımlanır. Altı iş yükünün hepsinin benzer bir veri kümesi olduğundan veritabanı boyutunu tutarlı tutmak istediğimizden dolayı bu aşamada Workload-A iş yükü veri tabanlarına yüklenmiştir. Daha sonra belirli bir sıralama düzeniyle her iş yükü için veritabanı sistemleri teste tabi tutulmuştur. Çalışmamız da her bir veritabanının performansını gözlemleyebilmek için 1 milyon veri yükledik. Şekil 1'de eklediğimiz bu 1 milyon verinin karşısında veritabanı sistemlerinin gösterdiği performans değerlerini ortaya koyduk. En iyi yükleme süresine MongoDB ulaşırken, MongoDB'yi OrientDB ve ardından CassandraDB takip etti, saniyede gerçekleştirilen işlem sayısında da yine MongoDB diğer iki veritabanını sistemine oranla ciddi bir performans farkı ortaya koyduğunu grafik de gözlemliyoruz. Yine grafiği incelediğimiz de bu evrede en düşük ve en tutarlı gecikme sürelerini OrientDB'nin yakaladığını gözlemliyoruz, bunun yanında MongoDB'nin ise bu alanda en kötü performansı ortaya koyduğunu gözlemliyoruz (Şekil 1).



Şekil 1. Yükleme Evresi (1 Milyon kayıt)

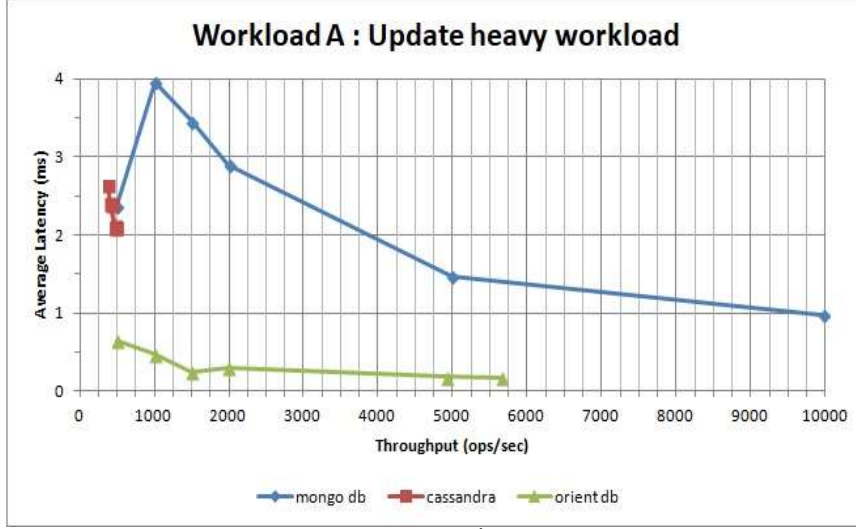
3.2. İşlemsel Evre (Transaction Phase)

Bu evrede bir önceki yükleme evresinde gerçekleşen veri kümelerinin yükleme işlemi sonrasında iş yüklerinin yürütme aşaması gerçekleştirilir. İşlemsel evrede sıralı algoritmamızın kendi içerisinde tutarlı performanslarını yakalayabilmek için YCSB'nin oluşturduğu sıralama algoritmasıyla her bir sistem gerekli testlere tabi tutulmaktadır. Ayrıca yine bu evrede sistemlerin performanslarını daha iyi gözlemleyebilmek adına, sistemlerin saniye de gerçekleştirdiği işlem sayılarına hedefler konularak testler yapılmıştır.

3.2.1. Workload A: Ağır İş Yükü Güncelleme

Workload A, yüzde 50 oranında okuma ve yüzde 50 oranında yazma karışımı içeren yoğun güncelleme işlemlerinin gerçekleştiği bir senaryodur. Bir kullanıcı oturum açtığı anda (örneğin bir web uygulamasında), kullanıcı oturumu kapatana kadar veya oturum zaman aşımına uğrayana kadar geçen sürede oluşan oturumla ilgili tüm Oturum verilerini (kullanıcı profili bilgilerini, mesajları, kişiselleştirilmiş verileri ve temaları, önerileri, hedefli promosyonları ve indirimleri) ana bellekte veya oturum deposunda saklar. Workload A iş yükünde, bir kullanıcının son eylemlerini kaydeden bir oturum

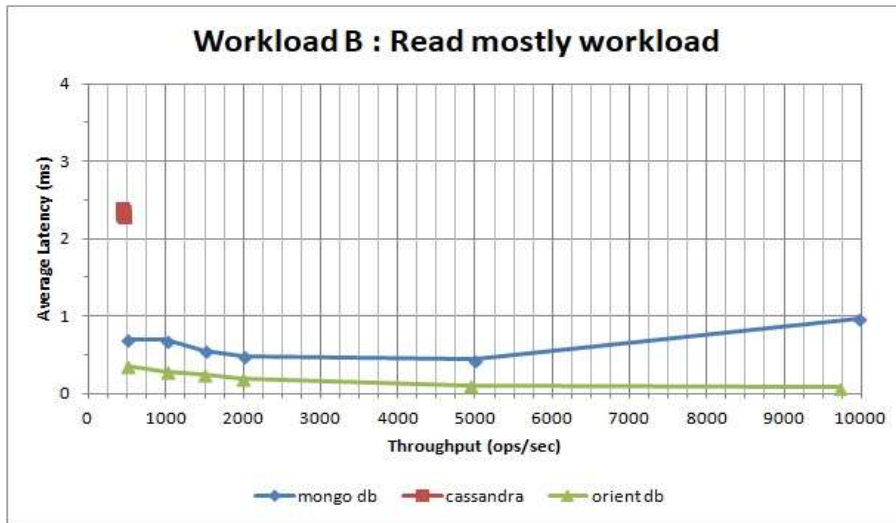
deposudur. Şekil 2'deki WorkloadA test sonuçlarının incelediğimiz de, ağır güncelleme senaryoları altında OrientDB'nin ortalama gecikme süresi bakımından en iyi performansı gösterdiği açıkça görülmektedir. MongoDB'nin ise gecikme süresi bakımında her ne kadar CassandraDB ve OrientDB'ye kıyasla başarılı bir performans gösteremese de saniye yapılan iş miktarlarında, koyulan 6 hedefi de büyük oranda tutturduğunu gözlemlemekteyiz. CassandraDB'nin ise saniye yapılması istenen iş miktarları hedeflerinin tutturmak da kötü bir performans gösterdiğine tanık olduk (Şekil 2).



Şekil 2. Workload A: Ağır İş Yükü Güncelleme

3.2.2. Workload B: İş Yükünü Çoğunlukla Okuma

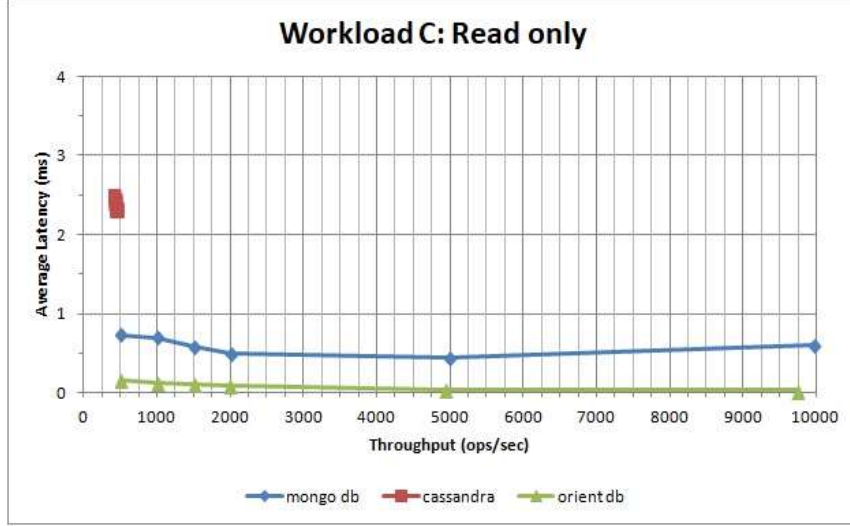
Workload B iş yükü % 95 oranında okuma ve % 5 oranında güncelleme işlemlerinden oluşur. Fotoğraf etiketleme olayını bu iş yüküne örnek verebiliriz. Etiketleme bir güncelleme işlemidir fakat işlemin çoğu etiketlerin okunmasıdır. Workload B iş yükü sonuçlarını incelediğimiz de, OrientDB ve MongoDB'nin, saniyede gerçekleştirilmesi istenen iş hacimlerini başarılı bir şekilde tuttuklarını ve ayrıca, gecikme sürelerinde de yine birbirine yakın ve başarılı performanslar yakaladıklarını gözlemlemekteyiz. CassandraDB ise Workload A'dakine benzer vasat bir performans gösterdiğini gözlemlemekteyiz. (Şekil 3).



Şekil 3. Workload B: İş Yükünü Çoğunlukla Okuma

3.2.3. Workload C: Sadece Okuma

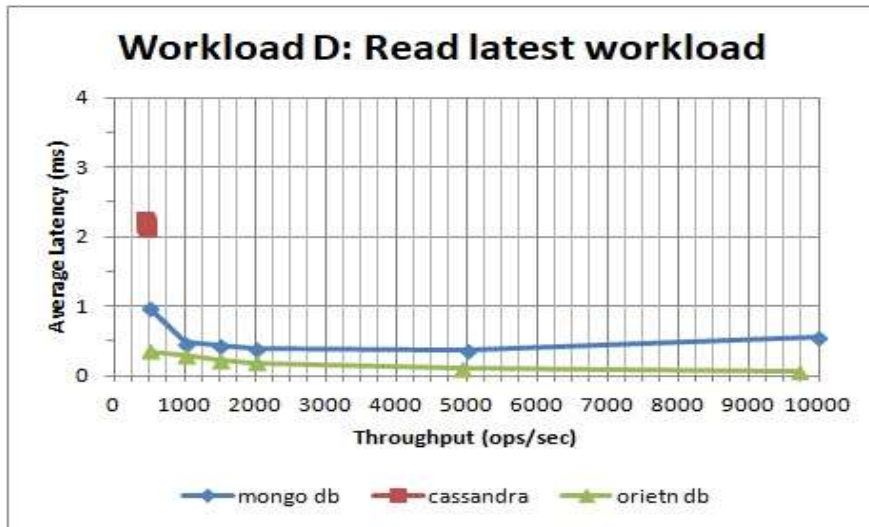
Workload C, %100 oranında okuma işlemine sahiptir. Profillerin başka yerlerde oluşturulduğu kullanıcı profili önbelleği (ör. Hadoop) bu iş yüküne örnek olarak verilebilir. Workload C sonuçları, bize Workload B sonuçlarının birkaç istisnayla tutarlı olduğunu gösterir (Şekil 4). Bu iş yükünde de OrientDB ve MongoDB'nin gerçekleştirilmesi istenen iş hacimlerini başarılı bir şekilde tutturdıklarını ve CassandraDB'nin ise yine ilk 2 iş yükündekine yakın bir performans sergileyerek iş hacminin hedefini arttırırken daha yüksek verim veya düşük gecikme sürelerini elde edemedik.



Şekil 4. Workload C: Sadece Okuma

3.2.4. Workload D: Son İş Yükünü Okuma

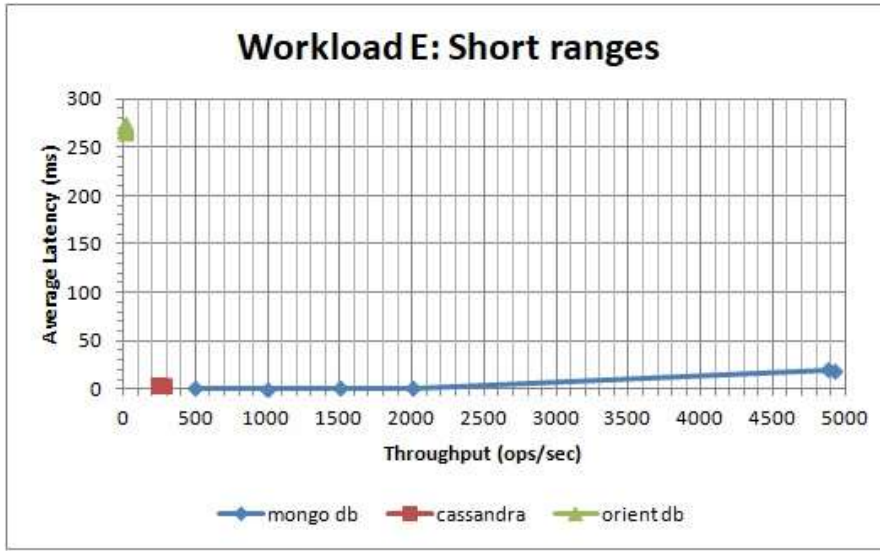
Workload D, %95 oranında okuma ve %5 oranında ekleme işleminin gerçekleştirildiği bir iş yüküdür. Günümüzde popülerlikleri git gide artan sosyal medya platformlarındaki, kullanıcıların profillerinde paylaştıkları metin, fotoğraf, video ve animasyonlu GIF vs. gibi paylaşımlarına sürekli veya belirli periyotlarla yenilerini eklemektedirler. Her zaman en son eklenen kayıtlar en popüler olanıdır. Bu iş yükü senaryosu, kullanıcı durumu güncellemelerini veya en son yayını okumak isteyen kullanıcıları simüle eder. OrientDB ve MongoDB'nin bu iş yükündeki CassandraDB'ye oranla daha yüksek verimle çalıştığını görmekteyiz (Şekil 5). OrientDB gecikme sürelerinden 0,5 ms altında kalarak gayet başarılı bir performansa imza attığını gözlemlemekteyiz.



Şekil 5. Workload D: Son İş Yükünü Okuma

3.2.5. Workload E: Kısa Aralıklar

Workload E iş yükü %95 oranında tarama ve %5 oranında ekleme işlemlerinden oluşur. Bu iş yükünde, bireysel kayıtlar yerine kısa kayıtlar sorgulanır ve işlemlerin % 95'i, kayıt aralıkları üzerinde Arama / Sorgulama gerçekleştiren tarama işlemleridir. Bu iş yüküne, online bir forum da yapılan çevrimiçi bir konuşmadan sonra, iş parçacığı kimliği tarafından kümelenmiş belirli bir iş parçacığındaki iletileri alan tarama işlemlerinin yapıldığı senaryoları örnek olarak verebiliriz. Şekil 6'daki tabloyu incelediğimizde, üç veritabanında bu iş yükünde verimlerinin düşük kaldığını gözlemliyoruz. MongoDB'nin saniyede gerçekleştirilmesi istenen 2000 hedefine kadar verimli çalışabildiği fakat 5000 ve 10000 hedeflerinde çok yüksek gecikme sürelerine çıktığını görmekteyiz. Diğer iş yüklerinde başarılı performanslar sergileyen OrientDB'nin ise bu iş yükünde hem gecikme süreleri olarak hem de saniyede yaptığı işlem sayılarında çok kötü bir performans sergilediğini görüyoruz, CassandraDB'nin ise diğer iş yüklerinde sergilediği performansların altında bir görüntü çizdiğini grafiğimizde gözlemliyoruz.

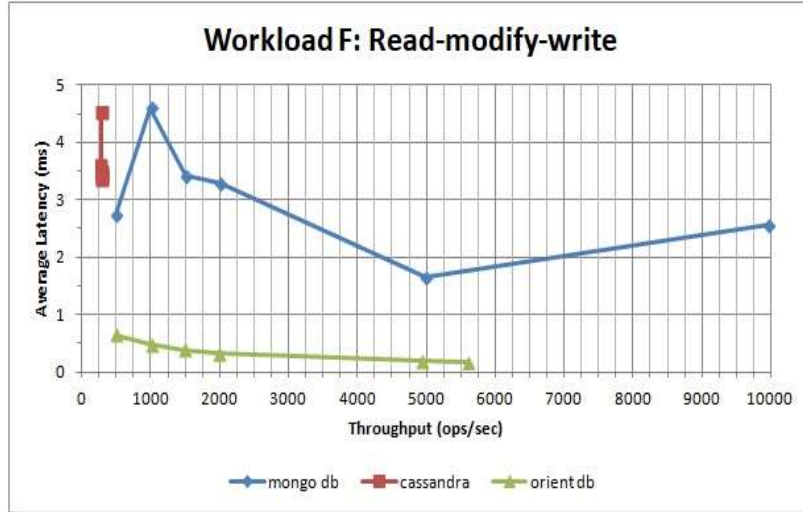


Şekil 6. Workload E: Kısa Aralıklar

3.2.6. Workload F: Oku-Değiştir-Yaz

Workload F iş yükünde, istemcinin bir kaydı okuduğu, değiştirdiği ve değişiklikleri geri yazdığı senaryo ele alınmaktadır. Kullanıcı kayıtlarının kullanıcı tarafından okunup değiştirildiği veya kullanıcının etkinliğini kaydettiği, kullanıcı veri tabanları işlemlerini bu iş yüküne örnek olarak verebiliriz. MongoDB ve OrientDB'nin bu iş yükünde de saniye de yapılması hedeflenen iş hacmini tuturmada en tutarlı performansları gösterdiğini görmekteyiz. Sadece OrientDB'nin 10000 hedefini tutturamadığını fakat gecikme sürelerinde hemen hemen bütün hedeflerde 0.5 ms'nin altında kalarak müthiş bir verimlikle çalıştığını söyleyebiliriz (Şekil 7).

A, B ve C iş yüklerinin genel sonuçları Tablo 3 ile D, E ve F iş yüklerinin genel sonuçları Tablo 4 ile sunulmuştur.



Şekil 7. Workload F: Oku-Değiştir-Yaz

Tablo 3. İş Yükleri Genel Sonuçları (A,B,C)

(T:Throughput, Avg: AverageLatency, -t: hedef iş hacmi, m1 :min,m2:maks,sd:standart sapma)

DB	(-t)	WORKLOAD A					WORKLOAD B					WORKLOAD C				
		T	Avg	m1	m2	sd	T	Avg	m1	m2	sd	T	Avg	m1	m2	sd
MongoDB	500	499,85	2,38	0,98	3,96	1,14	499,86	0,7	0,44	0,97	0,19	499,85	0,74	0,44	0,74	0,11
	1000	999,54	3,96				999,51	0,69				999,52	0,69			
	1500	1499,19	3,46				1499,03	0,55				1499,03	0,58			
	2000	1998,26	2,90				1998,18	0,48				1998,23	0,49			
	5000	4989,84	1,48				4991,53	0,44				4989,42	0,44			
	10000	9961,64	0,98				9963,93	0,97				9959,86	0,60			
CassandraDB	500	376,60	2,64	2,10	2,41	0,22	418,89	2,37	2,28	2,4	0,04	429,71	2,31	2,31	2,49	0,07
	1000	417,70	2,38				427,07	2,31				406,96	2,44			
	1500	467,69	2,12				424,40	2,32				428,55	2,32			
	2000	471,14	2,10				433,67	2,28				415,12	2,40			
	5000	473,53	2,10				418,57	2,36				399,54	2,49			
	10000	411,67	2,41				412,56	2,4				431,24	2,31			
OrientDB	500	499,28	0,65	0,17	0,65	0,18	499,27	0,35	0,08	0,35	0,10	499,22	0,16	0,03	0,16	0,05
	1000	997,00	0,48				997,01	0,28				997,20	0,13			
	1500	1492,78	0,25				1493,27	0,24				1493,77	0,11			
	2000	1988,73	0,30				1987,71	0,2				1988,86	0,09			
	5000	4921,79	0,18				4922,61	0,10				4930,65	0,04			
	10000	5648,85	0,17				9704,30	0,08				9726,46	0,03			

Tablo 4. İş Yükleri Genel Sonuçları (D,E,F)

(T:Throughput, Avg: AverageLatency, -t: hedef iş hacmi, m1 :min,m2:maks,sd:standart sapma)

DB	(-t)	WORKLOAD D					WORKLOAD E					WORKLOAD F				
		T	Avg	m1	m2	sd	T	Avg	m1	m2	sd	T	Avg	m1	m2	sd
MongoDB	500	499,84	0,98	0,37	0,98	0,22	499,87	1,29	1,17	20,44	9,84	499,87	2,74	1,66	4,60	0,98
	1000	999,54	0,48				999,55	1,17				999,51	4,60			
	1500	1499,14	0,44				1499,04	1,27				1498,95	3,43			
	2000	1998,21	0,40				1998,58	1,42				1998,25	3,29			
	5000	4994,05	0,37				4925,76	20,27				4990,79	1,66			
	10000	9969,39	0,56				4881,54	20,44				9959,56	2,56			
CassandraDB	500	454,72	2,18	2,13	2,27	0,05	237,73	4,19	3,60	4,19	0,20	283,45	3,51	3,37	4,53	0,43
	1000	465,94	2,13				276,23	3,60				287,23	3,46			
	1500	464,31	2,14				248,15	4,02				279,70	4,53			
	2000	452,87	2,19				251,59	3,95				274,61	3,62			
	5000	436,52	2,27				241,12	4,13				292,69	3,37			
	10000	442,81	2,24				249,06	4,01				289,65	3,43			
OrientDB	500	499,21	0,35	0,06	0,35	0,11	3,64	273,63	265,09	273,65	3,50	499,28	0,65	0,17	0,65	0,18
	1000	996,91	0,29				3,66	266,98				996,93	0,48			
	1500	1493,20	0,23				3,70	265,09				1492,46	0,39			
	2000	1987,69	0,19				3,79	270,78				1986,83	0,32			
	5000	4918,54	0,1				3,71	268,88				4929,56	0,2			
	10000	9688,51	0,06				3,73	273,65				5593,81	0,17			

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, üç farklı NoSQL veritabanı sistemini, yeteneklerini ve farklı operasyonlarda nasıl tepki verdiklerini ortaya koymak için tartıştık ve test ettik. Test ettiğimiz her bir veritabanının mimarisi ve tasarımı nedeniyle, her bir işlem için veritabanların farklı performans sonuçlarını verdiğini gözlemledik. Elde edilen sonuçlara göre, MongoDB'nin saniye de gerçekleştirilmesi istenen hedefleri yakalamada en başarılı performans sonuçlarına ulaştığı gözlemledik, fakat bunun yanında OrientDB'ye oranla gecikme sürelerin de daha kötü bir performans gerçekleştirdiğini gördük. CassandraDB ise hemen bütün testlerde, saniye de gerçekleştirilmesi istenen hedefleri yakalamada ve her bir işlem arasındaki gecikme süresi performanslarında MongoDB ve OrientDB'nin gerisinde kalmıştır.

Kaynaklar

- [1] Storey V.C., Song I.Y. 2017. Big data technologies and management: What conceptual modeling can do. *Data Knowl. Eng.*, 108: 50–67.
- [2] Ge M., Bangui H., Buhnova B. 2018. Big Data for Internet of Things: A Survey. *Futur. Gener. Comput. Syst.*, 87: 601–614.
- [3] Khan S., Liu X., Shakil K.A., Alam M. 2017. A survey on scholarly data: From big data perspective. *Inf. Process. Manag.*, 53 (4): 923–944.
- [4] Ribeiro A., Silva A., Da Silva A.R. 2015. Data modeling and data analytics: a survey from a big data perspective. *J. Softw. Eng. Appl.*, 8 (12): 617.
- [5] Sharma S., Tim U.S., Wong J., Gadia S., Sharma S. 2014. A Brief Review on Leading Big Data Models. *Data Sci. J.*, 13: 138–157.
- [6] Chandra D.G. 2015. BASE analysis of NoSQL database. *Futur. Gener. Comput. Syst.*, 52: 13–21.
- [7] Shvachko K., Kuang H., Radia S., Chansler R. 2010. The hadoop distributed file system. in 2010 IEEE 26th symposium on mass storage systems and technologies (MSST), pp. 1–10.
- [8] White T. 2009. Hadoop: The Definitive Guide. O'Reilly Media Yahoo! Press.
- [9] Colaso A. 2018. Memory Hierarchy Characterization of NoSQL Applications through Full-System Simulation. *IEEE Trans. Parallel Distrib. Syst.*, 29 (5): 1161–1173.
- [10] Çimrin K.M., Daşdemir Y. 2018. NoSQL Database Systems: Review and Comparison. in International Conference on Artificial Intelligence towards Industry 4.0, pp. 172–177.
- [11] Cooper B.F., Silberstein A., Tam E., Ramakrishnan R., Sears R. 2010. Benchmarking cloud serving systems with YCSB. in Proceedings of the 1st ACM symposium on Cloud computing - SoCC '10.
- [12] Lourenço J.R., Cabral B., Bernardino J., Vieira M. 2015. Comparing NoSQL Databases with a Relational Database: Performance and Space. *Serv. Trans. Big Data*, 2 (1): 1–14.
- [13] Moniruzzaman A.B.M., Hossain S.A. 2013. NoSQL Database: New Era of Databases for Big data Analytics - Classification, Characteristics and Comparison. *Int. J. Database Theory Appl.*, 6 (4): 1–14.
- [14] Shirinbab S., Lundberg L., Casalicchio E. 2019. Performance Comparison between Scaling of Virtual Machines and Containers using Cassandra NoSQL Database. in The Tenth International Conference on Cloud Computing, GRIDs, and Virtualization, pp. 93–98.
- [15] Yüzük S., Aktaş M.G., Aktaş M.S. 2018. On the Performance Analysis of Map-Reduce Programming Model on In-Memory NoSQL Storage Platforms: A Case Study. in International Congress on Big Data, Deep Learning and Fighting Cyber Terrorism, pp. 45–50.
- [16] Shwaysh M.M. 2018. Security and Performance Comparison of NoSQL Database Systems. Çankaya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 122s, Ankara.
- [17] Eken S., Kaya F., Sayar A., Kavak A. 2014. Doküman Tabanlı NoSQL Veritabanları: MongoDB ve CouchDB yatay ölçeklenebilirlik karşılaştırması. 7. Mühendislik ve Teknoloji Sempozyumu, pp. 1–7.
- [18] Jowan S.A., Swese R.F., Aldabrzi A.Y., Shertil M. S. 2016. Traditional RDBMS to NOSQL Database: New Era of Databases for Big Data. *J. Humanit. Appl. Sci.*, 29 (29): 83–102.
- [19] Taha I.A. 2017. A Comprehensive Comparison of NoSQL and Relational Database Management Systems. Çankaya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 75s, Ankara.

- [20] Erden B. 2018. NoSQL Veritabanları için Ortak Sorgu İşletim Katmanının Geliştirimi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 94s, İzmir.
- [21] Sağiroglu S., Sinanc D. 2013. Big data: A review, in Collaboration Technologies and Systems (CTS). 2013 International Conference, May 2013 pp. 42–47, San Diego, CA, USA.
- [22] Hammood A., Saran M.A. 2016. Comparison Of NoSQL Database Systems : A Study On MongoDB, Apache Hbase, And Apache,” October 2016, pp. 20–23, Tekirdağ, Turkey.
- [23] Aladily A.T. 2015. The Performance-wise Comparision of the most widely used NoSQL databases. Kadir Has Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 62s, İstanbul.

Araştırma Makalesi / Research Article

Enerji Tüketim ve CO₂ Salınım Değerlerinin Analizi; Bir Gıda Fabrikası Örneği

Selmin ENER RUŞEN*, Mücahid KOÇ

*Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü,
Akademik Enerji Araştırma Grubu (AKEN), Karaman
(ORCID: 0000-0003-3389-5739)*

Öz

Çağımızda çevre kirliliği ve iklim değişikliğinin engellenmesi amacıyla yenilenebilir ve temiz enerji üretimine ihtiyaç duyulmaktadır. Temiz enerji kaynakların verimli ve etkin kullanımı ise kaynağın varlığı kadar önemlidir. Enerji güvenliğinin artırılması ve enerjide dışa bağımlılığın azaltılması bakımından enerjinin verimli kullanımı ülkemizde önemli bir konudur. Özellikle, CO₂ salınımının ve hava kirliliğinin azaltılması açısından sanayide enerjinin verimli kullanılması çevrenin korunmasına katkı sağlayacaktır. Bu çalışmada, ortalama 4352 TEP/yıl enerji tüketiminde bulunan ve ortalama 200.000 ton/yıl ürün üretme kapasitesine sahip Karaman organize sanayi bölgesinde faaliyet gösteren bir gıda fabrikasında enerji tüketim verileri ve CO₂ salınımı değerleri incelenmiştir. Fabrika enerji ihtiyacını elektrik ve doğalgaz kullanarak sağladığı gözlenmiştir. Ayrıca elektrik motorları, basınçlı hava sistemleri ve kazan gibi ısı ve elektriksel enerji tüketen pek çok sistemin bulunduğu belirlenmiştir. Enerji tüketim değerleri aylık bazda yıllara göre incelenerek fabrikanın enerji yoğun kullanım periyodları tespit edilmiştir. Ayrıca kullanılan enerjinin türü ve yıllara göre kullanım boyutları, TEP olarak karşılaştırılarak tartışılmış ve fabrikanın enerji tüketim ve CO₂ salınım karakteristiği hakkında tablolar oluşturulmuştur.

Anahtar kelimeler: Enerji Tüketimi, Verimlilik, Karaman.

Analysis of Energy Consumption and CO₂ Emission Values; A Case Study of a Food Factory

Abstract

Nowadays, renewable and clean energy production is needed to prevent environmental pollution and climate changing. Effective and efficient use of these resources is as important as the existence of the resource. In our country, efficient use of energy is a crucial issue in terms of reducing energy imports and increasing energy security. In particular, the efficient use of energy in the industrial sector will reduce CO₂ gas emissions and air pollution thus the environment will be protected. In this study, the energy consumption and CO₂ emission values of a ready - made food production plant with an annual average production capacity of 200.000 tons and an annual average of 4352 TEP energy consumption in Karaman Organized Industrial Zone was investigated. In addition, there are many systems that consume a large amount of energy such as electric motors, compressed air systems and boiler which consume thermal and electrical energy. Energy consumption values were examined monthly and energy intensive usage periods of the factory were determined. In addition, the type of energy used and the usage dimensions according to years are discussed by comparing them as TEP and tables are prepared about the energy consumption and CO₂ emission characteristics of the factory.

Keywords: Energy Consumption, Efficiency, Karaman.

1. Giriş

Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde hızla artan nüfus, gelişen sanayi ve ulaşım gibi faktörler enerjiye olan ihtiyacı artırarak fosil enerji kaynaklarının azalmasına sebebiyet vermektedir. Kullanılan bu fosil enerji kaynaklarının atmosfere yaptığı CO₂ emisyon salınımı olumsuz çevresel etkilere neden

*Sorumlu yazar: selmin.enerrusen@gmail.com

Geliş Tarihi: 04.04.2019, Kabul Tarihi: 07.08.2019

olmaktadır. Birincil enerji kaynaklarının azalması ve enerjiye olan ihtiyacın artması insanları alternatif enerji kaynaklarına ve enerjiyi verimli kullanmaya yöneltmektedir [1].

Artan enerji ihtiyacı, enerjiyi daha verimli kullanarak zararsız, ucuz ve kolay bir yol ile elde edilebilmektedir. Enerjinin verimli kullanımı, aynı miktardaki üretimin daha az enerji kullanılarak gerçekleştirilmesi olarak açıklanabilir. Bilindiği üzere ülkemiz enerjiye olan ihtiyacının çoğunu dışarıdan karşılamaktadır. Bu açıdan bakıldığında, sanayi sektöründe enerjinin verimli kullanılması önemli bir hal almaktadır. Sanayi sektöründe üretim kalitesi ve üretim miktarının düşmesine neden olmadan enerji tüketimini azaltarak verimlilik sağlanabilmektedir [2]. Endüstriyel işletmelerde ortaya çıkan atık ısı göz ardı edilemeyecek kadar büyük bir potansiyele sahiptir. Atık ısının geri kazanım için tasarlanan cihazlar kullanılarak enerji tasarrufu arttırılacak ve atmosfere CO₂, SO₂ gibi gazların salınımı da azaltılıp çevre kirliliği önlenmiş olacaktır [3].

Endüstriyel işletmeler açısından bakıldığında, verimlilik artırma yönünde yapılan çalışmalar çevre kirliliğini azaltıcı yönde etki etmekle beraber kaynakların verimli kullanılmasını ve yakıttan tasarruf edilmesini de sağlamaktadır. Büyük miktarlarda enerjilerin kullanıldığı sanayi sektöründe, enerjinin verimli kullanılması yani kayıp enerjinin geri kazanımı ile hem çevreye hem de ülke ekonomisine katkı sağlanacaktır [4-6]. Ayrıca, verimli kullanılan enerji, yeni ve temiz bir enerji kaynağı olarak görülmekte, istenilen anda kullanıma hazır ve kısa bir zaman sonra yeni arz kaynağı olarak görülmeye adaydır. Bu nedenlerle, dünya çapında “en ucuz enerji tasarruf edilen enerjidir” prensibi benimsenmektedir [7].

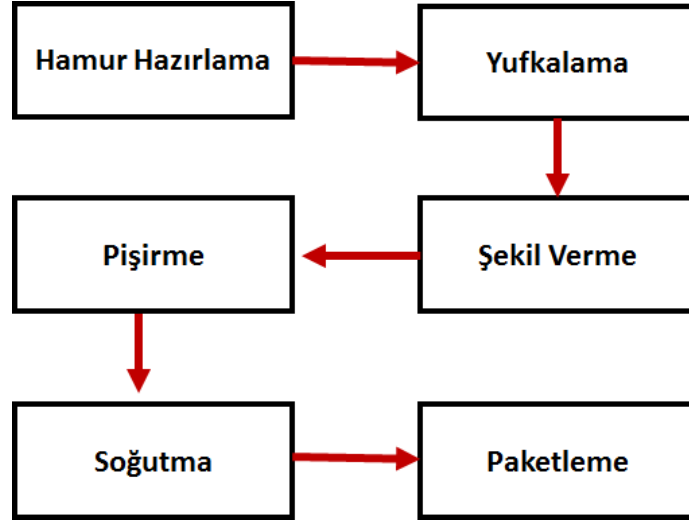
Yapılan araştırmalara göre ülkemizde yaklaşık % 46 oranında sanayi sektöründe enerji tüketilmektedir [8]. Bu bağlamda enerji tüketimi alanında en büyük paya sanayi sektörünün sahip olduğu gözlenmektedir. Bununla birlikte, gelişen teknoloji ve nüfus artışı nedeniyle ülkemizde ve dünyada enerji talebi giderek artış göstermektedir [9].

Türkiye’de Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığının enerji verimliliği konusunu tanımlaması “yapılarda hayat standardı ve sunulan hizmet kalitesinin, sanayi bazı işletmelerde ise üretim kalitesi ve miktarının azalmasına yol açmadan, birim veya ürün miktarı başına enerji tüketiminin azaltılması” şeklindedir. Bir başka tanımda ise “ısı, gaz, buhar, basınçlı hava, elektrik gibi birden fazla durumda olabilen enerji kayıpları ile her bir atığın değerlendirilmesi veya geri kazanılması veya yeni teknoloji kullanılarak üretimde azalma olmadan, sosyal refahı engellemeden enerji tüketiminin azaltılmasıdır” [10]. 02/05/07 tarihinde resmî gazetede yayımlanmış olan 5627 sayılı Enerji Verimliliği Kanunu ile enerjinin etkin ve doğru kullanılması ile hem tasarruf sağlayıp hem de ekonomi üzerindeki yükünü azaltmak ve çevreye verilen zararların minimuma indirilmesi amaçlanmıştır. Bu kanunla birlikte enerji yönetimi; enerji kaynaklarının ve enerjinin verimli kullanılmasını sağlamak üzere yürütülen eğitim, etüt, ölçüm, izleme, planlama ve uygulama faaliyetleri olarak tanımlanmış ve yıllık enerji tüketimi belirli bir TEP değeri üzerinde olan tüm kamu kesimi, ticari ve sanayi işletmelerde enerji yöneticisi görevlendirilmesi veya enerji yönetim birimi kurulması zorunlu kılınmıştır. Kurulması kararlaştırılan enerji yönetim biriminin en iyi şekilde görevini yerine getirebilmesi için kurumun üst yöneticileri ve tüm bireyleri tarafından bilinçlendirilerek desteklenmesi en önemli parametredir [6,11,].

1.1. Gıda Sanayi

Bu çalışmanın ölçüm ve analizleri için Karaman’da bulunan ve başlıca bisküvi, çikolata, gofret, kek ve kraker olmak üzere gıda üretimi konularında faaliyet gösteren bir işletme seçilmiştir. Genel olarak gıda işletmesine ait üretim sürecinin akım şeması Şekil 1’de verilmektedir. Bu akım şeması hammadde ve hamur hazırlama aşamasından başlayarak paketleme ünitesine kadar farklı aşamalardan geçmektedir. Bir gıda üretim hattının ilk basamağı hammadde ve hamur hazırlama aşamasıdır. Bu aşamada ağırlık ayarlanması ve ölçümler çırpıcı üzerindeki gösterge çizelgesi veya pompalar yardımıyla yapılmaktadır. Karıştırma ve hamurun fermantasyonu sonrasında yufkalama aşaması gelmektedir. Bu aşamada hamur istenen kalınlıkta yufkalar halinde yayılmış ve fermantasyonunu tamamlamamış olarak şekil verici kısma gönderilmektedir. Pişirme aşamasında kullanılan gıda fırınları sıcaklık dağılımını düzenleyecek şekilde planlanmış buhar bacaları ile donatılmış tipik tünel fırınlardır. Yakıt olarak genellikle doğalgaz kullanılmaktadır. Soğuma aşamasında ürünün sıcaklığının düşmesi yolu ile paketleme hattında ısıdan etkilenmemesi ve şekil bozukluklarının önüne geçilmesi sağlanmaktadır. Bisküvi, kek ve gofret türü hazır gıda maddelerinde soğutma işlemi ortam ısısı aniden düşürülmeden doğal soğutma şeklinde yapılmaktadır (çikolata kaplama ve benzeri uygulamalar hariç). Son olarak paketleme aşamasında ise

ambalaj yapımında kullanılan her çeşit malzeme ve kuru, temiz, kokusuz, insan sağlığına zararsız ve sağlam olmalıdır. İyi ambalaj ile iyi muhafaza etmek gıda maddesinin bozulmasını önemli ölçüde engellemektedir [13].



Şekil 1. Gıda üretim sürecinin akım şeması

1.2. Gıda İşletmesinin Enerji Tüketiminin İncelenmesi

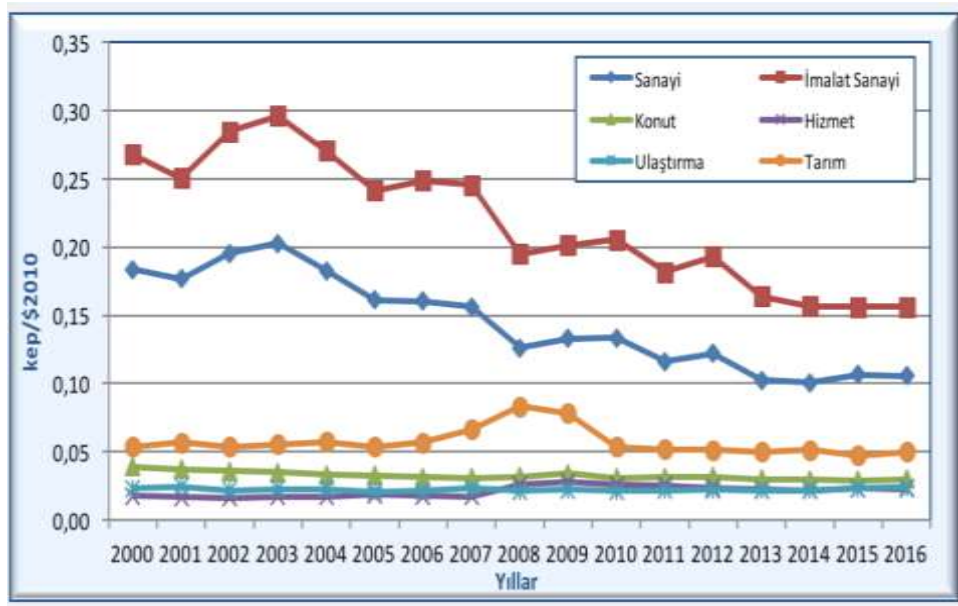
Bu çalışma kapsamında incelenen hazır gıda işletmesi enerji kullanımında iki temel kaynaktan (doğalgaz ve elektrik) yararlanmaktadır. Model işletmenin geçmiş yıllara ait doğalgaz ve elektrik tüketim değerleri aylık olarak değerlendirilmiştir. Seçilen hazır gıda işletmesinin enerji verimliliği açısından incelenmesi, enerji tüketiminin yoğun olduğu üniteler dikkate alınarak yapılmıştır ve enerji tüketim miktarları dikkate alınarak olası verim artırıcı önlemler irdelenmiştir.

İşletmelerde her bir ürün grubu (bisküvi, kek, gofret ve kraker gibi) için farklı üretim bantlarındaki mevcut fırınlar bu üretim bantlarında enerji tüketimi açısından çok önemli bir yere sahiptir. Her bir hattaki fırın uzunluğunun tespiti yapılarak fırının baca gazı çıkış değerlerin ölçülmesi ve oluşan atık ısının tespiti yapılmalıdır. Ayrıca, termal kamera ile incelemeler yapılarak yalıtım eksikliğinden kaynaklanan ısı kayıpları tespit edilmelidir [2,4,14,15]. Bu ve benzeri ölçüm ve gözlemler yolu ile gerekli olması durumunda fırın veriminin artırılmasını sağlayacak projeler oluşturulabilir. İşletmelerde kullanılan buhar ve sıcak su gereksinimlerinin sağlandığı buhar kazanı detaylı incelenmelidir. Bu sistemde vana grupları ile sıcak su ve buhar iletim hatları belirlenerek, buhar kazanları ile üretim bantları arasındaki mevcut buhar ve sıcak su hatlarının ısı kayıpları tespit edilmelidir [3,16]. Gerekli verim artırıcı önlemler uygulanmalıdır. Buhar kazanının verimlilik açısından incelemesinde bakılan bir diğer nokta ise baca gazlarının durumudur. İşletmede bulunan tüm buhar kazanlarının çıkışından ölçülecek baca gazı sıcaklıkları ile gerekli hesaplamalar yapılarak hem çevreye zararları gazların salınımı hem de enerji kullanımını tespiti yapılmalıdır. İşletmelerde genellikle gıda malzemelerinin üretim hattında chiller tipi soğutucular kullanılmaktadır. Ayrıca merkezi havalandırma sistemi kullanılarak çalışma ortamlarının uygun çalışma sıcaklıklarına getirilmesi sağlanmaktadır. Enerji Etütleri süresince soğutma üniteleri incelenerek gerekli olan verim artırıcı önlemler araştırılmalıdır. İşletmelerde, sistem içerisinde kabul edilebilir basınç kayıplarının en uzak noktada 0,5 bar civarında olması beklenmektedir [15,17]. Ancak, çoğu işletmede buhar kazanından çıkan yüksek basınçlı buharın kayıplar nedeniyle sistem içerisinde düşük değerlerde kullanıldığı bilinmektedir. Model işletmenin basınç kayıplarının tespiti ve azaltma yönünde çalışmalar yapılması önerilmiştir [15]. Ayrıca işletmede yapılacak enerji verimliliği çalışmaları kapsamında fabrikanın çeşitli bölümlerinde yer alan elektrik motorlarında etiket değerleri dikkate alınarak elektrik motorlarına ait gerilim, akım, frekans, aktif güç tüketimi, reaktif güç tüketimi, görünür güç tüketimi ve güç faktörleri belirlenecek ve buna göre sınıflandırılması yapılmalıdır. Yapılacak ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi ile daha az aktif ve reaktif güç tüketimi gerçekleştirerek sistemler tercih edilmelidir [18]. Aydınlatmanın incelenmesinde ise işletmenin üretim hattı, koridorlar ve dolaşım alanlarında bulunan armatürler ile idari bina içerisinde bulunan personel ofislerinin aydınlatma ekipmanları dikkate alınmalıdır. Yapılan ışınım ölçümleri sonucunda belirlenen bölgelerde

daha iyi görsel konfor şartlarını sağlayacak ve daha az elektrik tüketimine yönelik uygulamalar araştırılmalıdır [2,15,19,20].

1.3. Enerji Yoğunluğu

Enerji yoğunluğu, enerji verimliliği göstergelerinden birisi olup, enerji tüketiminin (TEP, Joule) finansal bir göstergeye (Gayri Safi Yurt İçi Hasıla-GSYİH, Katma Değer vb.) oranı olarak tanımlanmaktadır. Enerji yoğunluğu; herhangi bir teknik veya fiziksel göstergenin (özellik enerji tüketimi, enerji tüketimi vb.) herhangi bir faaliyetin verimlilik düzeyini açıklayamadığı durumlarda bir enerji verimliliği göstergesi olarak kullanılmaktadır [6,10]. Buradan anlaşılacağı üzere, bir ülkede enerji yoğunluğu ne kadar az ise enerji verimliliği o oranda yüksek olacaktır. Aynı zamanda enerji yoğunluğu ülkelerin gelişmişlik düzeylerinin de bir ölçütüdür. Şekil 2’de sektörler dikkate alınarak nihai enerji yoğunlukları hesaplamaları yer almaktadır. Grafik olarak anlatılan bu şekilde enerji yoğunluğunun imalat sanayii sektöründe en fazla olduğu görülmektedir. İkinci sırada ise sanayi, sonrasında tarım, dördüncü sırada konut (kamu binaları hariç), ardından ulaştırma ve son olarak hizmet sektörleri yer almaktadır.



Şekil 2. Ülkemizde ki enerji yoğunluğunun sektörel bazda dağılımı [21]

Enerji yoğunluğu ülkemizde son 16 yılda ortalama % 1,4 oranında azalış göstermektedir. 2000-2016 yılları arasında enerji yoğunluğundaki iyileşme incelendiğinde en fazla %42,5’lik iyileşme oranı ile sanayi sektörü birinci sıradadır. Şekil 2’den de görüleceği üzere sektörel bazda yüksek oranda azalış oranı ile imalat sanayi ve sanayi sektörü enerji yoğunluğundaki iyileşmeye %3,4 oranında katkı sağlamıştır [1].

1.4. Sanayide Enerji Yönetim

Sanayi de enerji verimliliğini sağlamanın temeli, bilinçli ve etkili bir enerji yönetim programı geliştirmektir. Enerji yönetiminde en önemli kural enerjiyi üreten ve tüketen sistemlerin her zaman iyi durumda olmasını sağlamaktan geçer. Gerekli bakımlar ve iyileştirmeler yapılarak gereksinimler en iyi şekilde karşılanabilir. Başka bir tanımla Enerji Yönetimi Sistemi ürün kalitesinden güvenlikten veya çevresel tüm koşullardan feragat etmeksizin ve üretimi azaltmaksızın enerjinin daha verimli kullanımı doğrultusunda yapılandırılmış ve organize edilmiş disiplinli bir çalışmadır. Enerji yönetim sisteminin başarılı olması için dört ana hedef bulunmaktadır [10]. Bunlar:

- Üretenin verimini artırmak (motor, kazan, kompresör, vb.),
- Tüketicinin kullanımını azaltmak,
- Yüksek güç tüketilen noktaları sürekli kontrol altında tutmak,
- Enerjiyi en ekonomik kullanmaktır.

Enerji yönetim sisteminden en iyi şekilde faydalanabilmek için kapsamlı ve iyi tasarlanmış bir model ile çalışılmalıdır. İyi bir şekilde organize edilmiş bir yönetim sisteminde başarıya ulaşabilmek için; üst yönetimin katkısı ve desteği, tüm çalışanların katılımının sağlanması, enerji muhasebesi, izleme ve hedef oluşturma, enerji verimliliği etütleri ve fizibilite çalışmasının yapılması, ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi, hedef belirlenmesi ve gerekli ekipmanların temin edilmesi gereklidir [18].

Belli bir programa bağlı olmadan yürütülen çalışmalarda basit işletme tedbirleriyle bazı kuruluşlarda %10'a varan oranlarda enerji tasarrufu sağlanabilmektedir. Geniş kapsamlı enerji yönetimi programlarının uygulanması ile enerji tasarrufu çalışmalarına süreklilik kazandırıldığı gibi tasarruf oranı da %25'i aşabilir [18].

İyi bir şekilde organize edilmiş enerji yönetim sistemi ile;

- Maliyetlerde düşüş görülür.
- Pazarda rekabet payı artar.
- Sürekli takip edilen enerji tüketimleri ve çalışma koşulları ile ortaya çıkabilecek arızalar önlenir.
- Değişen enerji fiyatlarından daha az etkilenme gerçekleşir.
- Enerji kullanımlarına ilişkin bulunan yasal düzenlemelere uyum gerçekleşir.
- Sera gazı emisyonları azalması gerçekleşerek mevcut ve gelecekte oluşturulabilecek düzenlemelerde uygunluk kolaylaşır.

1.5. CO₂ Salınımı

Çevresel kirlilik ve sera gazı salınımı hakkında kapsamlı araştırmaların paylaşıldığı İklim Zirvesi 2015 yılında Paris'te düzenlenmiştir. Bu zirvede çevre ve iklim ile ilgili dünyanın geleceğine etki edecek ülkeler arası sözleşmeler imzalanmıştır. Bu sözleşmelere taraf olan ülkeler biri de Türkiye'dir. Ülkemiz 2023 yılına kadar sera gazı salım değerlerini azaltmayı taahhüt etmiştir. CO₂ gibi çevreye zararlı zehirli sera gazların salınımının en önemli nedeni ise enerji üretimi ve tüketimi, sanayideki üretim, vb. enerji talebinden oluşmaktadır (3) [22].

Türkiye gelişen bir ülke olarak gün geçtikçe enerjiye daha fazla ihtiyaç duymaktadır ve enerji tüketiminin olduğu her alanda enerji kaynağına bağlı olarak oluşan CO₂ emisyonu miktarı çevresel zararlı etkiler getirmektedir. Tüketilen enerji kaynağına bağlı oluşan CO₂ emisyonundan tüketici direkt olarak sorumlu bulunmaktadır. Çevresel zararlara mahal oluşturmayacak şekilde tedbirler almak ve sürekli kontroller yapılması gerekmektedir.

CO₂ salınım miktarı tüketilen petrol kaynaklı enerji türü içerisindeki karbon (C) miktarına bağlı olarak değişmektedir. Doğalgazın içerisinde bulunan sabit karbon (C) oranı yaklaşık %75 olarak bilinmektedir. Buradan 1 Sm³ doğalgazın yakılması sonucunda 2,75 kg CO₂ oluşmaktadır. Benzer şekilde 1 kWh elektrik tüketiminden ise yaklaşık 0,55 kg CO₂ oluşmaktadır. Sonuç olarak bir işletmede oluşan CO₂ miktarı tüketilen tüm enerji kaynaklarından oluşan CO₂ miktarlarının toplamı olarak kg cinsinden hesaplanmaktadır. Ürün başına düşen CO₂ miktarı ise toplam CO₂ miktarın ürün (ton) değerine bölünmesiyle elde edilir (CO₂ /kg ürün) (4) [23,24].

2. Materyal ve Metot

Karaman organize sanayi bölgesinde yer alan, yaklaşık olarak yıllık ortalama 200.000 ton ürün üretme kapasitesine sahip bir hazır gıda üretim fabrikası bu çalışmada incelenmiştir. Farklı hammaddeler kullanarak çeşitli farklı gıda gruplarında (bisküvi, kek, çikolata ve gofret gibi) ürünler seçilen bu fabrikada üretmektedir. 1995 yılında Karaman'da kurulan, yaklaşık 115000 m² kapalı olmak üzere 60000 m² açık alanda sahip olan bu fabrikada 1500 fabrika çalışanı ile üretim yapmaktadır. Üretim kapasitesi ve çeşitliliği gün geçtikçe artan işletmenin enerji ihtiyacı da giderek artmıştır. İhtiyaç duyulan enerjiyi elektrik ve doğalgaz kullanarak karşılayan işletmede ısı ve elektriksel enerji tüketen pek çok sistem mevcuttur. Başta kazan olmak üzere elektrik motorları, basınçlı hava sistemleri, soğutma ve aydınlatma gibi yoğun enerji tüketen pek çok sayıda sistem bulunmaktadır. İşletme yıllık ortalama 4352 TEP enerji tüketimine sahiptir.

Çalışmada, incelenen yıllar için yıllık enerji tüketim analizi, enerji türleri ve toplam etkisi ile CO₂ salınım miktarı dikkate alınarak incelenmiştir. Ayrıca, yıllık toplam enerjinin maliyet olarak işletmeye yükü hesaplanmıştır. Aylık bazda yapılan çalışmalarda ay ay işletmenin tüketim değerleri incelenerek üretime bağlı değişkenliği gözlemlenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Yıllık Enerji Tüketim ve CO₂ Salınım Analizi

İşletmeye genel olarak enerji verimliliği hakkında bilgiler verilmiştir. Üretim ve tüketim değerlerinin düzenli olarak kayıt altına alarak takip etmeleri konusunda bilgilendirilmiş ve enerji yöneticisi çalışmalarını hususunda uyarılmıştır. Düzenli alınan tüketim verileri sayesinde fabrikanın enerji tüketim karakteristiği hakkında belirli periyotlarda analizler yapılmıştır. İşletmeye ait 2013-2017 yılları arası doğalgaz tüketimi ve doğalgaz kullanımını sonucu CO₂ salınım değerleri Tablo 1’de, benzer olarak, 2013-2017 yılları arası elektrik tüketim değerleri, toplam elektrik tüketimdeki yüzdeleri ve elektrik tüketimi sonucu oluşan CO₂ salınım değerleri Tablo 2’de sırasıyla verilmiştir.

Tablo 1. İşletmenin beş yıllık doğalgaz tüketim değerleri ve toplam tüketimdeki yüzdeleri (5)

YIL	Enerji Türü	Miktar Sm ³	TEP	% Toplam	CO ₂ Salınımı (Ton/yıl)
2013	Doğalgaz	3589117,00	2961,02	% 80	9870,07
2014	Doğalgaz	4074622,96	3361,56	% 81	11205,21
2015	Doğalgaz	4350895,54	3589,48	% 83	11964,96
2016	Doğalgaz	4929121,71	4066,52	% 89	13555,08
2017	Doğalgaz	5403636,03	4457,99	% 90	14859,99

Tablo 2. İşletmenin 2013-2017 yılları arası elektrik tüketim değerleri ve toplam tüketimdeki yüzdeleri (5)

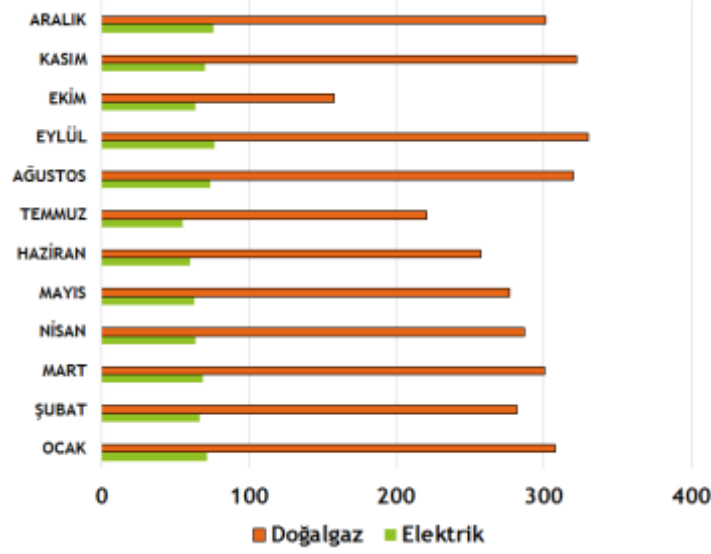
YIL	Enerji Türü	Miktar kWh	TEP	% Toplam	CO ₂ Salınımı (Ton/yıl)
2013	Elektrik	8811366,00	757,7	% 20	4846,25
2014	Elektrik	9380674,12	806,73	% 19	5159,37
2015	Elektrik	8380567,44	720,72	% 17	4609,31
2016	Elektrik	5984043,44	514,62	% 11	3291,22
2017	Elektrik	6111500,00	525,58	% 10	3361,33

3.2. Aylık Enerji Tüketim ve CO₂ Salınım Analizi

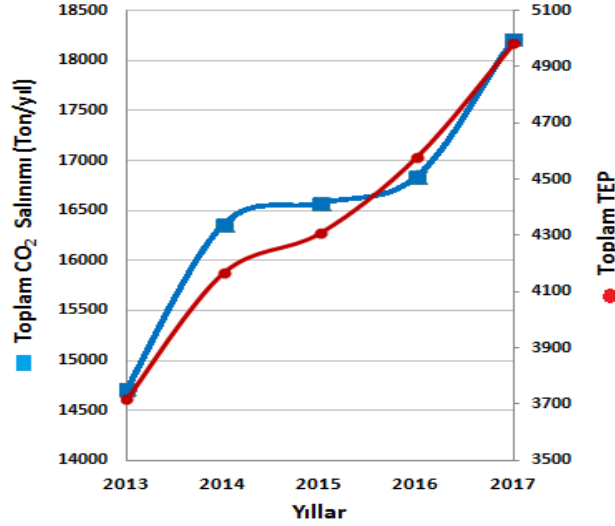
İşletmeye ait 2013 yılı enerji tüketim değerlerine göre her ay tüketimin farklı değerler aldığı görülmektedir. Şekil 3’te beş yıllık ortalama doğalgaz ve elektrik tüketiminin aylara göre dağılımı verilmektedir. Üretim değerleri tüketimle doğru orantılı olmayan firmanın yıl içerisinde her ay değişken üretimi nedeniyle tüketimi de farklılık göstermektedir. Buda elektrik enerjisi ve doğalgaz tüketiminin üretim ile doğru orantılı olmadığını göstermektedir. Kış aylarında ise tüketim değerlerinin içerisinde ısınma maliyeti de eklenmiştir.

2013 yılında en az elektrik enerjisi tüketimini ağustos ayında, en az doğalgaz tüketimini ise kasım ayı içerisinde yaptığı tespit edilmiştir. Ancak elektrik enerjisi ve doğalgaz tüketiminin en yüksek olduğu ay aralık ayı olarak görülmektedir. 2014 yılı enerji türleri tüketim değerlerine bakıldığında en fazla elektrik enerjisi ve doğalgaz tüketiminin kasım ayında gerçekleştiği gözlemlenmiştir. 2015 ve 2016 yılları enerji tüketimleri incelendiği zaman kasım ayı ile diğer aylar arasında doğalgaz tüketiminde çok yüksek farklılık olduğu görülmektedir. 2017 yılı enerji tüketimlerinde ise doğalgaz tüketiminin giderek arttığı, elektrik tüketiminin nispeten düştüğü gözlemlenmiştir. Ayrıca üretimdeki artışın diğer aylarda kullanılan enerjiyi arttırdığı öngörülmüştür. Şekil 4’te beş yıllık toplam enerji tüketimi (TEP) ve bu enerji tüketiminin oluşturduğu toplam CO₂ salınımı değerleri verilmektedir.

Şekil 4’e göre yıllık oluşan toplam CO₂ (Ton/yıl) salınımının yıllık toplam enerji tüketimi (TEP) değeri ile doğru orantılı olduğu görülmüştür. 2014 ve 2015 yıllarında CO₂ salınımının biraz fazla olmasının sebebi doğalgaza bağlı üretim miktarının fazla olmasıdır.



Şekil 3. 2013-2017 yılları arası ortalama doğalgaz ve elektrik tüketiminin aylara göre dağılımı



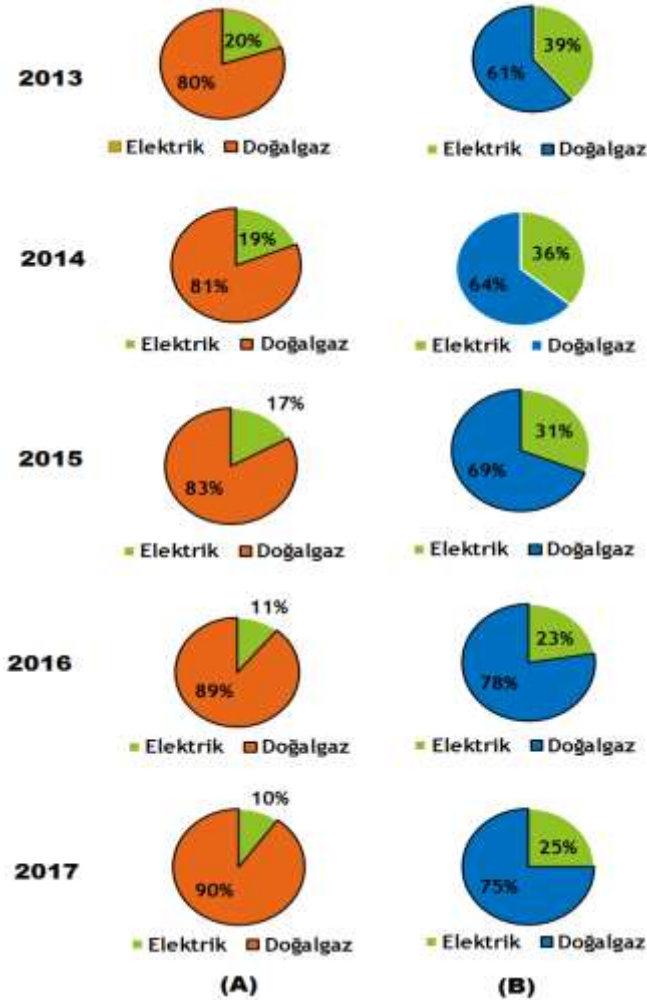
Şekil 4. 2013-2017 yılları arası toplam Enerji Tüketimi (TEP) ve enerji tüketimi nedeniyle oluşan toplam CO₂ salınımı (ton/yıl)

3.3. Yıllık Enerji Maliyeti Analizi

Tüketilen enerji ve maliyeti işletmeler için hayati önem arz eden konulardandır. Bu bölümde incelenen beş yıllık periyotta her yıl için tüketilen enerjinin türü, miktarı ve TL olarak maliyeti hesaplanmıştır. Tablo 3'te 2013-2017 yıllarında enerji türlerine göre tüketim miktarı ve maliyet analizi değerleri verilmiştir. Buradan doğalgaz kullanımının giderek arttığı, elektrik tüketiminin azaldığı gözlenmektedir. Bu etkinin en önemli nedeni fabrikada bulunan kojenerasyon tesisinin kullanımının giderek artırılmasıdır. Bilindiği gibi ülkemiz sanayide kullanılan elektrik üç ayrı zaman diliminde ve tarifede kullanılmaktadır. Şehir şebekesinden kullanılan elektrik maliyeti bu tarifede gündüz ve akşam saatlerinde daha maliyetlidir. Ancak gece saatlerinde gündüz ve akşam saatlerine oranla çok daha ucuz olarak şehir şebekesinden kullanılmaktadır. Bu işletme elektrik ihtiyacının büyük bölümünü gündüz ve akşam saatlerinde bünyesinde kurulu olan kojenerasyon tesisini kullanarak karşılarken, yalnızca gece saatlerinde elektrik ihtiyacını ucuz tarifeyi gözeterek şehir şebekesinden karşılamaktadır. Bu nedenden dolayı doğalgaz ihtiyacı yıldan yıla artarken elektrik tüketimi fazla artış göstermemiştir. Şekil 5 (A)'da 2013-2017 yıllarında kullanılan elektrik ve doğalgaz enerjisinin toplam tüketim içindeki payı, Şekil 5 (B)'de ise 2013-2017 yıllarında toplam enerji maliyeti içerisinde elektrik ve doğalgaz enerji maliyet payı verilmektedir.

Tablo 3. 2013-2017 Yılları Enerji Türlerine Göre Tüketim ve Maliyet Değerlerinin İncelenmesi

Yıl	Enerji Türü	Tüketim Miktar	Birim	TEP	% Toplam	Maliyet TL	% Toplam	Birim Maliyet TL/TEP
2013	Elektrik (Alınan)	8811366	kWh	757.7	% 20	1771486,28	%39	2337,97
	Doğalgaz	3589117	Sm ³	2961.02	% 80	2761756,61	%61	932,70
Toplam				3718.72		4533242,89		
2014	Elektrik (Alınan)	9380674,12	kWh	806,73	% 19	1828895,49	% 36	2267,04
	Doğalgaz	4074622,96	Sm ³	3361,56	% 81	3214470,91	% 64	956,24
Toplam				4168,29		5043366,4		
2015	Elektrik (Alınan)	8380567,44	kWh	720.72	% 17	1.655.837,73	% 31	2297,61
	Doğalgaz	4350895,54	Sm ³	3589.48	% 83	3.700.413,61	% 69	1031,76
Toplam				4310,2		5356251,34		
2016	Elektrik (Alınan)	5984043,44	kWh	514.62	% 11	1.192.482,62	% 22,5	2317,2
	Doğalgaz	4929121,71	Sm ³	4066.52	% 89	4.098.061,71	% 77,5	1007,7
Toplam				4581,14		5290544,33		
2017	Elektrik (Alınan)	6111500,00	kWh	525.58	% 10	1.424.641,01	% 25	2710,60
	Doğalgaz	5403636,03	Sm ³	4457.99	% 90	4.188.472,40	% 75	939,54
Toplam				4983,57		5613113,41		

**Şekil 5.** (A) 2013-2017 yıllarında kullanılan elektrik ve doğalgaz enerjisinin toplam tüketim içindeki payı, (B) 2013-2017 yıllarında toplam enerji maliyeti içerisinde elektrik ve doğalgaz enerji maliyet payı

4. Sonuç ve Öneriler

Ülkemizde hızla büyüyen bir gelişme ve artan bir nüfus dikkati çekmektedir. Bunların sonucunda hem konut hem de sanayileşmede enerji talebi ciddi bir şekilde artış göstermektedir. Talebi karşılamak için mevcut kaynakları dikkatli bir şekilde tüketme, yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelme, kaynakları verimli ve planlı bir şekilde kullanabilme, çevreyi de gözeterik durum tespiti yapmalı ve düzenlenmelidir. Ülkemizde ve dünyada en fazla enerji tüketiminin olduğu sanayi sektöründe enerjinin verimli kullanılması ve takibi ise çok önemlidir. Sanayide yoğun olarak kullanılan ısı ve elektrik enerjisinin iletim ve dağıtımında kullanılan proseslere kadar düzenli takip edilmesi, enerji kayıplarının tespit edilmesi ve tespit edilen kayıplar için gerekli önlemlerin alınması yolu ile ciddi tasarruflar elde edilebilmektedir [24].

Bu çalışmada, Karaman bölgesinde yaygın olarak bulunan hazır gıda üretimi üzerine faaliyet gösteren işletmelerden birinin 2013-2017 yılları arası enerji tüketim değerleri incelenmiştir. Elde edilen verilerden çıkarılan sonuçlar şöyledir;

Beş yıllık enerji tüketim değerleri dikkate alındığında ortalama 4352 TEP enerji tüketimine sahip bir işletmedir.

Fabrikada hâlihazırda kurulu kojenerasyon sistemi bulunmaktadır. İşletme gündüz ve akşam tarifelerinde genellikle elektrik enerjisi ihtiyacının büyük bir kısmını doğalgaz kullanarak kojenerasyon tesisi ile sağlamaktadır. Şebekeden elektrik tüketiminin genellikle ücretlendirme tarifesinin ucuz olduğu gece saatlerinde gerçekleştirildiği tespit edilmiştir.

Doğalgaz tüketiminin incelenen tüm yıllarda yüksek olduğu ve toplam tüketimdeki payının her yıl giderek arttığı görülmüştür. Araştırma sonuçlarımıza göre, 2013 yılına ait tüketim değerlerine bakıldığında kullanılan enerjinin %80 doğalgaz ve %20 elektrik enerjisi olduğu görülmektedir. Benzer şekilde 2017 yılına ait tüketim değerlerine bakıldığında kullanılan enerjinin %90 doğalgaz ve %10 elektrik enerjisi olduğu bulunmuştur. Beş yıllık periyotta bu fabrikada doğalgaza bağımlılık artış göstermiştir.

Aylık olarak tüketim değerleri dikkate alındığında yıl içerisinde enerji tüketiminde dalgalanmalar görülmüştür. Diğer aylara nazaran Kasım ayında enerji tüketiminin arttığı Temmuz-Ağustos aylarında ise nispeten azaldığı tespit edilmiştir. Enerji tüketimindeki bu değişimi hem iklimsel olarak sıcaklık farkına hem de üretim miktarının artışına bağlamak mümkündür. İşletme aylık veya yıllık üretim verilerini araştırmada kullanılmak üzere paylaşmamıştır. Ancak sözlü olarak yaz aylarında üretim değerlerinin düştüğünü beyan etmiştir.

Yıllar geçtikçe işletmenin toplam enerji tüketiminin yatırımlara ve ürün artışına bağlı olarak arttığı genel olarak gözlenmiştir. 2013 yılına ait enerji tüketim değeri 3718 TEP olarak hesaplanmıştır ancak yıllar içerisinde sürekli artış göstererek 2017 yılı enerji tüketim değeri 4984 TEP değerine ulaşmıştır.

Yıllara göre toplam enerji tüketimi (TEP) ve bu enerji tüketiminin oluşturduğu toplam CO₂ salınımı değerleri incelendiğinde enerji tüketimi ve CO₂ salınımının temelde doğru orantılı olduğu belirlenmiştir. Ancak doğalgaz kullanımı sonucu oluşan CO₂ emisyonun elektrik kullanımına göre fazla olması sebebiyle doğalgaz kullanımı arttıkça CO₂ salınımının daha fazla olduğu belirlenmiştir.

İşletmenin toplam enerji tüketimini azaltması yönünde öncelikle detaylı etüt çalışmasının yaptırılması, enerji tüketimlerinin sürekli takip edilmesi, işletmede en az bir enerji yöneticisi çalıştırılması, gerekli yatırımların yapılarak uygun bulunan verimlilik arttırıcı projelerin gerçekleştirilmesi önerilmiştir. Bu çalışma ve ulaşılan sonuçlar benzer işletmelerdeki enerji tüketim planlamalarını, işletmelerin enerji hedeflerini ve CO₂ salınımı gibi çevresel etkilerini belirlemede etkin olacaktır. Ayrıca bu ve benzeri çalışmalar ülkemizde en fazla enerji tüketim alanı olan sanayi sektöründeki enerjinin planlamasında ve verimliliğin arttırılmasında örnek olarak dışa bağımlılığın azalmasına katkı sağlayacaktır.

Teşekkür

Bu çalışma için gereken ölçüm cihazlarını sağlayan Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi'ne teşekkür ederiz. Ayrıca bu çalışmada yapmış oldukları yorum ve katkılarından dolayı Araş. Gör. Mehmet Ali TOPÇU'ya ve çalışmada kullanılan enerji verilerinin temini ile hesaplamaların yapılması aşamasında verdiği destekten dolayı Karaman'da bulunan gıda firması yetkililerine teşekkür ederiz. Bu çalışmanın

yapıldığı gıda işletmesi isim verilerek teşekkür edilmesine ve çalışma kapsamında isminin kullanılmasına müsaade etmemiştir. Ayrıca bu çalışmanın küçük bir bölümü 23-25 Kasım 2018 tarihinde düzenlenen Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi'nde Tam metin bildiri olarak yer almıştır.

Kaynaklar

- [1] Çevik M.S. 2018. Bir Gıda Fabrikasında Enerji Verimliliği Performans Değerlendirmesi. Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 129s, Karaman.
- [2] Ener Rusen S., Topcu M.A., Celtek S.A., Celep G.K., Rusen A. 2018. Investigation of energy saving potentials of a food factory by energy audit. *J Eng Res Appl Sci.*,7: 848-860.
- [3] Ruşen A., Topçu M.A. 2017. Energy Saving by Insulation in a Food Factory Steam Generation Plant. Nevşehir, International Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC), 1-5.
- [4] Çubuk H. 2016. Isı Üretim Dağıtım Sistemlerinde Enerji Yönetimi. İstanbul, Yarbis.
- [5] Doğan H., Yılkırkan N. 2015. Türkiye'nin Enerji Verimliliği Potansiyeli ve Projeksiyonu. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Derg.. 3 (1): 375-383.
- [6] T.C. ETKB Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. 2016. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı İle Bağlı, İlgili ve İlişkili Kuruluşlarının Amaç ve Faaliyetleri. Ankara.
- [7] Şevik S. 2012. Türkiye'nin Enerji Verimliliği Süreci. Türkiye Tesisat Mühendisleri Derneği Derg., 1 (1): 30-43.
- [8] TÜİK 2016. Türkiye İstatistik Kurumu.
- [9] Ener Ruşen S., Koç M. 2018. Bir Fabrikada Elektrik Motorlarının Verimlilik Sınıflarının İncelenmesi. Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi, Kocaeli, Türkiye, 23-25 November, 636-638.
- [10] Kavak K. 2005. Dünyada ve Türkiye'de enerji verimliliği ve Türk sanayiinde enerji verimliliğinin incelenmesi.
- [11] Resmi Gazete. 2011. T.C. ETKB, Enerji Kaynaklarının ve Enerjinin Kullanımında Verimliliğin Artırılmasına Dair Yönetmelik.
- [12] Özden S. Y., Şen H.M., Türkoğlu G., Altun İ., Aydın M.Z., Çağlar M., Ataç A., Aktaş M., Kor Ö., Yeşin A.Ö., Türkyılmaz A.O., Aydın Ü. 2007. 2005-2006 Türkiye Enerji Raporu, DEK-TMK YAYIN NO: 0004/2007, Ankara.
- [13] Süfer Ö. 2016. Kek ve Diğer Unlu Mamüllerin Fırında Pişirilmesi Sırasında Isı ve Kütle Transferinin Modellenmesi ve Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği (HAD) Uygulaması. *Akad Gıda*, 14 (1): 61-66.
- [14] Tütünoğlu Y., Güven A., Öztürk İ.T. 2012. Cam Temperleme Fırınında Enerji Analizi. *Mühendis ve Makina Derg.*, 53 (629): 55-62.
- [15] Kanoğlu M. 2010. Enerji Verimliliği Örnek Projeleri. Gaziantep.
- [16] Ruşen A., Topçu M.A. 2016. Insulation of Boiler to Save Energy. In: 8th Ege Energy Symposium and Exhibition (IEESE), Afyon, 1-7.
- [17] Gülcivan A. 2006. Tekstil Sektöründe Enerji Tasarruf Olanaklarının Belirlenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [18] Hepbaşı A. 2010. Temel Kavramlar, Enerji Verimliliği ve Yönetim Sistemleri Yaklaşımlar ve Uygulamalar. İstanbul, Esen Ofset Matbaacılık Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi.
- [19] Ener Ruşen S., Koç M. 2018. Bir Fabrikasının Beş Yıllık Enerji Tüketim Değerlerinin Analizi. Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi, Kocaeli, Türkiye, 23-25 November, 639-641.
- [20] Ener Rusen S., Topçu M.A., Celep G.K., Rusen A. 2018. Üniversite Kampüs Binaları için Enerji Etüdü: Örnek Çalışma Energy Audit for Campus Buildings of University: A Case Study. *Çukurova Univ J Fac Eng Archit.*, 33: 83-92.
- [21] Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü. 2000- 2016 Türkiye Enerji Verimliliği Gelişim Raporu; 2018. <http://www.yegm.gov.tr/> (Erişim Tarihi:17.12.2019).
- [22] Sezer A. 2016. Yapay Sinir Ağları ile CO₂ Emisyonu Tahmini: Türkiye Örneği. Gazi Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilim Fakültesi Dergisi, 18 (3): 762-78.
- [23] Özbudak A. 2011. Endüstriyel Fırınlarda Enerji Etüdü Çalışması. III Enerji Verimliliği Kongresi,

- 31 Mart - 02 Nisan 2011, TUBITAK UME -Gebze / Kocaeli.
- [24] Ener Ruşen S. 2019. Elektrik Motorlarının Verimlilik ve CO₂ Emisyon Analizi; Bir Gıda Fabrikası Örneği. Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, 17: 564 - 569

Araştırma Makalesi / Research Article

Kırklareli İlinin Hayvansal Atık Potansiyelinin Biyogaz Üretimi Çerçevesinde Değerlendirilmesi ve Güncel Yapının Yorumlanması

Emre KALAYCI^{1*}, Gökhan TÜRKER², Evren ÇAĞLARER¹

¹Kırklareli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırklareli

²Kadir Has Üniversitesi, Biyoenformatik ve Genetik Bölümü, İstanbul

(ORCID: 0000-0003-2566-9192) (ORCID: 0000-0001-8073-5151) (ORCID: 0000-0002-1343-4751)

Öz

Gelişen teknoloji, artan nüfus ve yaşam standartlarındaki değişiklikler ile orantılı olarak büyüyen ihtiyaca karşılık, başta fosil kökenliler olmak üzere kaynaklardaki azalma, enerjide verimliliği ve yenilenebilir kaynakların etkin ve yaygın kullanımını kaçınılmaz kılmıştır. Bu kaynaklardan biri de, organik atıkların oksijensiz ortamda fermente edilmesi ile elde edilen biyogazdır. Bu gaz; dünyada, petrol, kömür ve doğal gazdan sonra, enerji kaynağı olarak dördüncü sırayı almaktadır. Bu gaz, yenilenebilir olması ile bu sıralamanın ötesi bir değeri haizdir. Keza kolay ulaşılabiliği, çevreye olumsuz etkisinin azlığı ve atık bertarafı yönü ile de önemli avantajlara sahiptir. Biyokütle olarak kullanılan hayvansal atıklar, organik atıklar arasında miktar itibarı ile önemli bir yerde bulunmaktadır. Kolay ve yoğun miktarlarda bulunması bu atıkları biyogaz tesisleri için ideal bir yakıt olarak öne çıkarmaktadır. Kırklareli ili gerek hayvancılık gerekse bunu destekleyen tarımsal faaliyetler bakımından ülkemizde önemli bir yere sahiptir. TÜİK verilerine göre, 2018 yılında Kırklareli ilinde büyükbaş hayvan 148.123, küçükbaş hayvan sayısı 534.890, kanatlı hayvan sayısı da toplamda 586.403 olarak tespit edilmiştir. Kırklareli ilindeki hayvan sayıları, biyogaz üretimi için ciddi bir potansiyelin varlığını göstermektedir. Bu kapsamda bu atıklardan üretilebilecek maksimum ve kullanılabilir biyogaz potansiyellerinin tespit edilmesi ile hem bölgenin enerji üretimi ve atık bertaraf kapasitesi belirlenmiş, hem de olası yatırımlara yön verebilmek açısından önemli veriler elde edilmiş olur. 2018 yılı değerleri ile beslenen çiftlik hayvanlarından üretilebilecek biyogaz miktarı 86.503.832 m³/yıldır. Bu çalışmada; hayvansal atıklar-biyogaz ilişkisi, biyogaz üretim sürecine etki eden faktörler, biyogaz üretiminde kullanılan atıkların tanımlanması ile Kırklareli ili özelinde mevcut hayvansal atık kaynaklı biyogaz potansiyelinin belirlenmesi ve yorumlanması ile geleceğe dönük öneriler irdelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Hayvansal atık, Biyogaz, Biyogaz üretimi, Kırklareli, Havasız çürütme.

Investigation of Manure Potential of City of Kırklareli in Respect of Biogas Production and Evaluation of Current Structure

Abstract

Increase in the demands due to advancing technology, changes in life standards and increasing human population, along with decreasing fossil fuel reserves, inevitably leads us to energy efficiency and effective use of renewable energy sources. Anaerobic digestion of organic wastes producing biogas, which contains valuable methane, is one of the renewable energy sources. Biogas stands in the fourth place in energy source ranking after petroleum, coal and natural gas, but has a special value due to its renewable source. It has many advantages like being easy to access, having minimal environmental impact and elimination of wastes. Manure has a special place among organic wastes. Manure is easy to access and can be present in high amounts which makes it a perfect substrate for biogas operations. City of Kırklareli has a deserved place in respect of animal husbandry and agricultural activities. According to data of TUIK, in 2018 animal populations are recorded as follows; 148.123 bovine, 534.890 ovine and 586.403 poultry. Animal Population of Kırklareli shows a great potential for biogas production. Determination of maximum and optimum biogas potential from these animals is important in respect of energy generation, waste elimination and directing new investments. According to calculations, 81.506.628 m³/year biogas can be produced from digestion of domestic animal manure. In this study, relations between animal manure

*Sorumlu yazar: emre_06@hotmail.com

Geliş Tarihi: 19.07.2019, Kabul Tarihi: 18.10.2019

and biogas, parameters affecting biogas production, identification of suitable wastes are investigated along with biogas potential of animal manure in Kırklareli and suggestions toward the future..

Keywords: Animal manure, Biogas, Biogas production, Kırklareli, Anaerobic digestion.

1. Giriş

Fosil esaslı yakıt rezervleri, plansız endüstriyel kullanımları sebebiyle yakın zamanda tükenme sorunu ile karşı karşıyadır. Enerji ve Tabii Kaynakları Bakanlığı verilerine göre, dünyadaki toplam rezervi 2015 yılı sonu itibari ile 1,7 trilyon varil civarında olan petrol, 51 yıllık tüketimi ancak karşılayabilecek seviyededir. Aynı dönem için 187 trilyon m³ olarak belirlenmiş olan doğal gaz rezervi 53 yıl gibi bir süre için yeterlidir. Dünya kömür rezervleri ise, 114 yıl boyunca ihtiyacı karşılamaya yeterli olup, tüm yakıtlar arasında en yüksek üretim oranına sahiptir [1].

Fosil kökenli enerji kaynaklarının sınırlı olması, tüm dünyada alternatif ve yenilenebilir enerji kaynakları üzerine çalışmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Bu anlamda Türkiye her zamankinden daha fazla konuya eğilmek durumundadır. Çünkü yoğun ihtiyaca karşılık, mevcut enerji kaynaklarından yeterince yararlanma noktasında istenen düzeyde değildir. Bu ihtiyacı karşılamada, özellikle tarım ve hayvancılık alanında gelişmiş ülkelerde bugün yaygın kullanılan yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olarak biyogazın önemli bir yeri vardır [2]. Türkiye, birincil enerji kaynaklarında % 72,6 oranında dışa bağımlıdır [3]. Bu nedenle, ülkemizin dışa bağımlılığının azalması ve kendi kendine yetebilir olması açısından yenilenebilir enerji kaynakları teknolojisinin geliştirilmesi ve kullanımın yaygınlaştırılması kaçınılmazdır [4].

2010 yılı için AB ülkelerinin biyogaz altyapısı Tablo 1’de verilmiştir. Bu kapsamda Almanya ve İngiltere toplamda 6.000 kiloton petrol eşdeğeri ile diğer tüm ülkelerin toplamı kadar enerji üretmektedir. Bu değerler, ülkelerin gelişmişlikleri ile biyogaz üretimi arasında önemli ölçüde bir ilişkinin varlığını göstermektedir [5].

Tablo 1. AB ülkeleri 2010 yılı biyogaz üretim durumu

	Ülke	Çöpgazı (ktpe*)	Aritma çamuru gazı (ktpe)	Biyogaz (ktpe)	Toplam (ktpe)
1	Almanya	265,5	386,7	3.561,2	4.213,4
2	İngiltere	1.474,4	249,5	0,0	1.723,9
3	Fransa	440,3	45,2	38,7	526,5
4	İtalya	361,8	5,0	77,5	444,3
5	Hollanda	39,2	48,9	179,8	267,9
6	İspanya	140,9	10	32,9	183,7
7	Avusturya	4,9	18,9	141,2	165,1
8	Çekya	29,2	33,7	67	129,9
9	Belçika	44,3	2,1	78,2	124,7
10	İsveç	34,5	60	14,7	109,2
11	Danimarka	6,2	20	73,4	99,6
12	Polonya	35,5	58	4,5	98
13	Yunanistan	46,3	12,2	0,2	58,7
14	Finlandiya	30,6	10,7	0,0	41,4
15	İrlanda	23,6	8,1	4,1	35,8
16	Macaristan	2,8	10,3	17,5	30,7
17	Portekiz	0	0	23,8	23,8
18	Slovenya	8,3	3	11	22,4
19	Slovakya	0,8	14,8	0,7	16,3
20	Lüksemburg	0	0	12,3	12,3
21	Letonya	7	2,7	0	9,7
22	Litvanya	1,30	2,10	1,20	4,7
23	Estonya	2	0,9	0,9	3,8
24	Romanya	0,10	0,70	0,50	1,3
TOPLAM					8.347,1

* Kiloton Petrol Eşdeğeri

Biyogaz; organik esaslı atıkların oksijensiz ortamda fermentasyonu sonucu ortaya çıkan renksiz, kokusuz, havadan hafif, parlak mavi bir alevle yanan ve ağırlıklı olarak % 40-70 metan, % 30-60 karbondioksitten oluşur. Bu iki gazın biyogaz içerisindeki toplamı yaklaşık olarak % 97-98 oranındadır. Biyogaz, metan ve karbondioksit ilave olarak eser miktarda hidrojen sülfür (H₂S), azot (N₂), oksijen (O₂), karbon monoksit (CO) ve hidrojen (H₂) gibi gazları da içerebilmektedir [1,17].

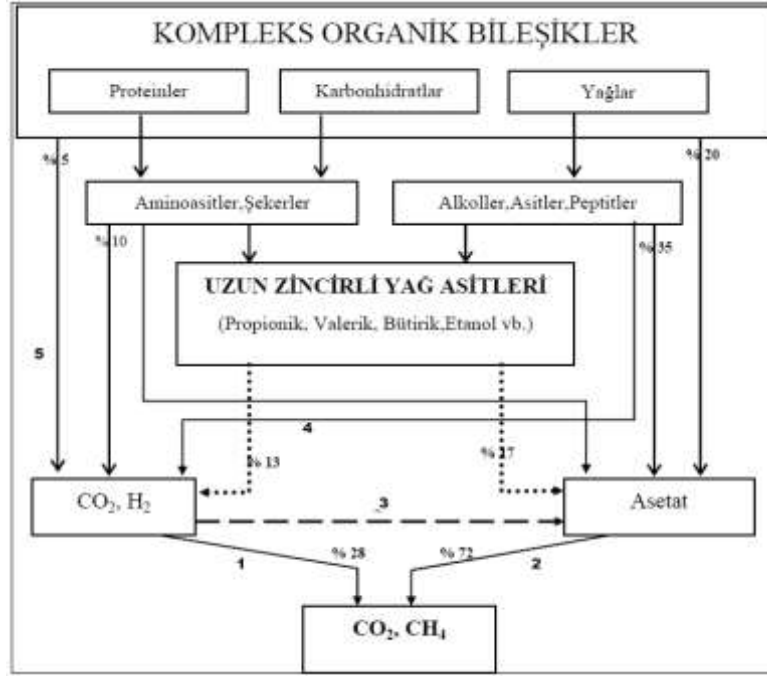
Anaerobik çürütmede en sık kullanılan substrat hayvansal dışkı ve zirai atıklardır [5]. Bu kapsamda resmi ve bilimsel kaynaklardan elde edilen biyogaz potansiyeli Tablo 2’de görülmektedir. Hayvansal dışkıları her ne kadar az biyogaz potansiyeline sahip olsalar da, kolay ve yüksek miktarlarda bulunmaları açısından biyogaz üretiminin başlıca besi kaynağıdır [6].

Tablo 2. Farklı atıkların organik kuru madde (OKM) ve taze ağırlığına bağlı biyogaz verimleri [16,17].

Atık	Organik Kuru Maddenin Biyogaz Verimi m ³ /ton OKM		Toplam Taze Atığın Biyogaz Verimi, m ³ /ton	
	Tarım Bakanlığı	Deublein ve Steinhauser	Tarım Bakanlığı	Deublein ve Steinhauser
Sığır Dışkısı	90 - 310	100 - 800	9 - 30	10 - 77
Kanatlı Dışkısı	310 - 620	300 - 800	55 - 110	53 - 140
Domuz Dışkısı	340 - 550	270 - 450	14 - 22	11 - 18
Buğday Samanı	200 - 300	500	128 - 192	360
Arpa Samanı	290 - 310	500	186 - 198	360
Sebze Artıkları	330 - 360	400	43 - 77	85
Ziraat Atıkları	310 - 430	400 - 800	66 - 91	90 - 180
Çimen	280 - 550	700 - 800	56 - 110	140 - 160
Ağaç Yaprakları	210 - 290	600	50 - 70	144
Atıksu Çamuru	310 - 800	700 - 1200	62 - 160	140 - 240

Biyogaz, anaerobik ortamda, organik atıkların uygun mikroorganizmaların etkisiyle fermentasyonu sonucu ortaya çıkan bir nihai üründür [28]. Diğer bir deyişle, biyogaz üretiminde bakteriler için temel enerji kaynağı organik atık ve artıklardır [26,27]. Bu bakteri grupları, genellikle organik madde içinde kendiliğinden bulunduğundan, sıcaklık başta olmak üzere, uygun koşullarda aktif hale gelerek biyogaz oluşumuna sebep olmaktadır. Burada, biyogaz üretiminin yanı sıra, sürecin sonunda ortaya çıkan fermente ürün içerik olarak zengindir ve gübre olarak kullanılabilir. Biyogaz üretimi süreci sonunda çevresel açıdan kirletici bir unsur olan organik atık, hem biyogaz gibi değerli bir enerji kaynağına, hem de çevre dostu bir organik gübreye dönüşmektedir [17,29,30].

Biyogaz, çeşitli mikroorganizmaların aktiviteleri sayesinde dört ana basamakta oluşmaktadır. Biyokütle içerisindeki karbohidratlar, yağlar, proteinler gibi büyük moleküllü karbon kaynakları bu dört faz ile metan ve karbondioksit kadar parçalanmaktadır (Şekil 1) [7]. Hidroliz fazında karbohidratlar, yağlar ve proteinler gibi büyük moleküllü bileşikler daha küçük yapı taşları olan amino asitler, yağ asitleri ve monosakkaritlere parçalanır [8,9]. Oluşan küçük moleküllü bileşikler asidojeniz fazı ile laktat, etanol, bütirat, propionat gibi çok karbonlu yağ asitlerine [10], daha sonra da asetojeniz fazı ile asetik asit, karbondioksit ve hidrojen parçalanır [11]. Son aşama olan metanojeniz aşamasında ise asetik asit, karbondioksit ve hidrojen biyogaza dönüştürülür. Süreç sonunda biyogaza dönüşmeyen organik madde, yapısal olarak daha stabil bir hale gelmiş olarak sistemi gübre etkisi olan fermente ürün olarak terk eder [12].



Şekil 1. Biyogaz üretim sürecinin fazları [6].

Anaerobik çürütme prosesi, içeriğindeki canlı mikroorganizmalar sebebiyle kompleks bir süreçtir. Dolayısıyla hedeflenen biyogaz miktarını ve içeriğini sağlayabilmek için üretim prosesine etkisi olan çevresel ve operasyonel parametrelerin kontrolü önemlidir.

Anaerobik bakterilerin en önemli besin maddeleri, fermentöre beslenen hammaddelerden temin ettikleri karbon ve azottur. Bakteriler, karbonu enerji kaynağı olarak kullanırken, azotu yeni hücreler oluşturabilmek için yapı malzemesi olarak değerlendirirler. Bu kapsamda karbon ve azot miktarları arasında bir denge olmalıdır. Karbon/ azot (C/N) oranının 20/1 olması hayvansal atıkların havasız çürütme süreci için optimum orandır. Bu oranın altında kalınması halinde, reaktörde biyogaz üretimine olumsuz etki eden amonyak oluşurken, üstü değerlerde de, inhibitör etkisi göstererek biyogaz üretimini yavaşlatan uçucu yağ asitlerinin ortaya çıkması söz konusudur [23,24].

Öte yandan, taze hayvan gübrelere bu oranı kendiliğinden sağlar, bu sebeple ayrıca oran ayarlanmasına ihtiyaç duyulmaz. Kuru bazda C/N oranları, sığır gübresinde 18, koyun gübresinde 22 ve kümes hayvanları gübresinde de 14 olarak ortaya konmuştur [25].

Bunun yanında hammadde cinsi, miktarı ve kuru madde oranı besini oluşturan yapıyla doğrudan bağlantılı oldukları için son derece önemli parametrelerdir. Biyogaz üretiminde yer alan mikroorganizmalar ile hammaddenin partikül büyüklüğü, ortamın asitliği ve bu buluşmanın süresi reaksiyonların hızını belirlediği için ayrıca önem arz etmektedir. Diğer taraftan ortam sıcaklığı reaksiyonların hızını büyük ölçüde etkilediğinden, gaz oluşumunda en önemli etkidir. Bu nedenle, özellikle sabit tutulmaya çalışılan parametrelerden biridir [22].

2. Materyal ve Metot

Kırklareli ili hayvansal kaynaklı biyogaz potansiyelinin belirlenmesi için hayvansal üretim miktarları hayvan sayıları ve yaklaşık atık oluşumları ışığında hesaplanmıştır. Hayvansal popülasyon verileri Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK)'nin 2018 yılı veri bankasından alınmıştır.

Biyogaz üretimlerinin hesaplanması için hayvansal atık üretim verileri ve atıkların biyogaz verimleri kullanılmıştır. Bu kabullerde gerek literatürdeki veriler [18,19,27], gerekse varolan tam ölçekli tesislerin işletme verileri dikkate alınmıştır (Tablo 3).

2018 TÜİK verilerine bağlı olarak her ilçedeki hayvan popülasyonundan üretilecek atık miktarı ve üretilecek biyogaz potansiyeli Tablo 3'te verilen değerler yardımıyla hesaplanmıştır. Tablo 7'deki veriler esas alınarak, biyogaz potansiyeline dayalı elektriksel kurulu güçler hesaplanmış ve Tablo 8'de sunulmuştur.

Ayrıca biyogaz enerjisinin elektrik dışında farklı yakıt tiplerine karşılık gelen miktarları içinde kabuller ışığında gerekli hesaplamalar yapılmıştır [20,21] (Tablo 4).

Tablo 3. Kabullerde kullanılan üretim değerleri [27].

	Ortalama Atık Üretimi (kg/gün)	Ortalama Biyogaz Potansiyeli (m³/ton)
Büyükbaş Hayvan	30	33
Küçükbaş Hayvan	2,25	58
Yumurta Tavuğu	0,08	78

Tablo 4. 1 m³ biyogazın farklı yakıt tipleri için enerji eşdeğerleri [1].

	Elektrik	Gaz	Motorin	Butan	Propan	Kömür	Odun
1 m³ Biyogaz	4,7 kWh	0,62L	0,66 L	0,43 kg	0,25 m ³	1,46 kg	3,47 kg

Kırklareli ili hayvansal kaynaklı biyogaz potansiyelinin hesaplanmasında büyükbaş hayvan dışkısı, küçükbaş hayvan dışkısı ve yumurta tavuğu dışkısı dikkate alınmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1 Kırklareli İlinin Hayvansal Verileri

Kırklareli ili Trakya bölgesinin hayvancılık ve tarım yönünden önde gelen ilidir. Uygun coğrafi durumu sebebiyle, büyükbaş hayvancılık ve buna bağlı geniş bir tarım ürünü yelpazesine bağlı tarım bölgede öne çıkmaktadır. Ayrıca Kırklareli, İstanbul'a yakın oluşu ile endüstriyel anlamda da kendine yer edinmiştir. Keza, hayvan hastalıklarından arı bölge olarak ilan edilen coğrafyada bulunması, hayvan popülasyonunun fazlalığı açısından olumlu etki yapmaktadır. Bu kapsamda Türkiye İstatistik Kurumu'ndan (TÜİK) alınan güncel hayvan popülasyon verileri Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. 2018 yılı Kırklareli ili hayvan sayıları [15].

İlçe/Hayvan Sayısı	Büyükbaş	Küçükbaş	Kanatlı
Merkez	41.231	187.881	320.390
Lüleburgaz	46.246	106.005	157.342
Babaeski	27.907	61.368	48.522
Vize	12.580	51.021	9.240
Pınarhisar	7.463	60.452	10.858
Demirköy	5.933	18.820	27.050
Pehlivanköy	3.037	8.405	7.109
Koçaz	3.726	40.938	5.892
TOPLAM	148.123	534.890	586.403

Bölge tarımsal arazileri ve hayvan sayıları dikkate alındığında, özellikle Merkez, Lüleburgaz ve Babaeski ilçeleri sınırları içinde, hayvansal atıkların bir çevre problemi olduğu görülmektedir. Kabul edilen veriler ışığında bu ilçelerde sadece büyükbaş hayvanlardan üretilen atık miktarları yaklaşık olarak sırasıyla 1.650 ton/gün, 1.850 ton/gün ve 1.116 ton/gün olmaktadır. Bu atığın her gün oluştuğu ve bertaraf edilmesinin gerekliliği, üzerinde dikkatle durulması gereken bir konudur.

3.2. Kırklareli İlinin Biyogaz Potansiyeli

Tablo 5'te verilen değerler ışığında Kırklareli iline bağlı ilçelerde 2018 yılı verilerine göre hesaplanan yıllık atık miktarları ve bu atıklara bağlı biyogaz üretim potansiyelleri Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. Kırklareli iline bağlı ilçelerde 2018 yılı verilerine göre hesaplanan atık miktarları ve biyogaz üretimleri.

İlçe	Büyükbaş Atık (ton/yıl)	Kanatlı Atık (ton/yıl)	Küçükbaş Atık (ton/yıl)	Büyükbaş Biyogaz (m ³ /yıl)	Kanatlı Biyogaz (m ³ /yıl)	Küçükbaş Biyogaz (m ³ /yıl)
Merkez	451.479	17.541	154.297	14.898.822	1.368.225	8.949.242
Lüleburgaz	506.394	8.614	87.057	16.710.992	671.929	5.049.283
Babaeski	305.582	2.657	50.398	10.084.194	207.213	2.923.111
Vize	137.751	506	41.901	4.545.783	39.459	2.430.258
Pınarhisar	81.720	594	49.646	2.696.755	46.369	2.879.480
Demirköy	64.966	1.481	15.456	2.143.890	115.517	896.444
Pehlivanköy	33.255	389	6.903	1.097.420	30.359	400.351
Koçaz	40.800	323	33.620	1.346.390	25.162	1.949.979
TOPLAM	1.621.947	32.106	439.278	53.524.246	2.504.234	25.478.148

Tablo 6’da sunulan veriler dikkate alındığında, Merkez, Lüleburgaz ve Babaeski ilçelerinde biyogaz enerjisi bakımından uygun bir potansiyel olduğu gerçeği ortaya çıkmaktadır. Diğer taraftan bu atıkların tamamının toplanamayacağı, bir miktarının meralarda veya süreçte ulaşılamaz olacağı kabul edilmekte, bu kapsamda elde edilen değerlerin 1/3 oranında azalması beklenmektedir [27]. Bu değerler sadece hayvansal atıkları içerdiğinden, gerçek potansiyelin zirai ve endüstriyel organik atıkların varlığı sebebiyle çok daha yüksek olacağı öngörülmektedir.

3.3 Kırklareli İlinin Biyogaz Kaynaklı Elektrik Üretim Kapasitesi

Biyogaz üretim santrallerinde kullanılan gaz motorlarının yaygın olarak kabul edilen verimleri ile üretilen biyogaz için kabul edilen değerler de Tablo 7’de sunulmuştur. Kabul edilen bu değerler atıklardan enerji üretimi konusunda gerekli hesaplamalarda kullanılacaktır.

Tablo 7. Biyogazdan enerji dönüşümünde sıklıkla kullanılan kabul değerleri [26].

Kabul	Miktar	Birim
Metan oranı	% 60	
Metan enerji potansiyeli	9,97	kWth/m ³ .metan
Gaz motoru elektrik verimliliği*	% 40	
Gaz motoru ısı verimliliği*	% 49	
Atık ısı kazanı verimliliği*	% 88	
Emre amadelik oranı	% 91,3	
Yıllık işletme süresi	8.000	saat/yıl

*Kullanılan kabuller Guascor HGM 560 gibi Türkiye pazarında kullanılan gaz motoru verilerinin ortalamalarıdır. Emre amadelik için verimli çalışan bir biyogaz tesisi (Afyon Biyogaz Enerji Santrali) referans alınmıştır.

Tablo 8. Kırklareli iline bağlı ilçelerde 2018 yılı verilerine göre hesaplanan biyogaz kaynaklı elektriksel kurulu güçleri.

İlçe	Büyükbaş Kurulu Gücü (MWe)	Küçükbaş Kurulu Gücü (MWe)	Kanatlı Kurulu Gücü (MWe)
Merkez	4,5	2,7	0,4
Lüleburgaz	5,0	1,5	0,2
Babaeski	3,0	0,9	0,1
Vize	1,4	0,7	0,0
Pınarhisar	0,8	0,9	0,0
Demirköy	0,6	0,3	0,0
Pehlivanköy	0,3	0,1	0,0
Kofçaz	0,4	0,6	0,0
Toplam	16	8	1

Yapılan farklı çalışmalarda, başta büyük baş kaynaklı olmak üzere hayvansal atık, dolayısı ile biyogaz potansiyeli yönü ile Kırklareli ilinin gerisinde kalan bölgeler için de biyogaz enerji santrali kurulumun isabetli olacağı sonucuna ulaşılmıştır [26,31,32].

Tablo 8’de sunulan verilerden, Merkez, Lüleburgaz ve Babaeski ilçelerinde değerlendirilmesi gerekli ciddi bir biyogaz potansiyeli olduğu görülmektedir. Hâlihazırda, Kırklareli ili, Lüleburgaz ilçesinde 4,8 MWe ve Babaeski ilçesinde de 4,3 MWe kurulu güce sahip iki adet biyogaz santrali faaliyettedir. Sırasıyla Agman Ovacık Biyogaz Santrali ve Kumrular Biyogaz Santrali adlı bu tesisler, 2019 yılı Yenilenebilir Enerji Kaynaklar (YEK) Listesine göre henüz sadece % 10 verimle çalışmaktadırlar. Bölgedeki organik atık potansiyeli göz önüne alındığında, hâla önemli bir boşluk olduğu göze çarpmaktadır. Bu durum, bölgenin gelişimi de dikkate alındığında, başta Babaeski olmak üzere Merkez ve Lüleburgaz ilçelerine yeni biyogaz enerji santrali kurulmasının cazip olduğu sonucunu ortaya koymaktadır.

4. Sonuç ve Öneriler

Hayvansal dışkıları %90’a varan organik madde içerikleri ve yüksek KOİ miktarları (> 50.000 mg O₂/L) sebebiyle ciddi bir çevre kirlenmeye sebep olmaktadır, bu durum da bu atıkların hızlı ve yararlı bertarafını önemli ve zorunlu kılmaktadır. Kontrolsüz şekilde çevreye atılan hayvansal atıklar içerdiği patojenler sebebiyle toplum ve hayvan sağlığı açısından risk oluşturmaktadır, içerdiği azot bileşikleri (nitrat, amonyak, üre vb.) sebebiyle yeraltı ve yerüstü sularını kirleterek ötrofikasyona sebep olmaktadır. Ötrofik sularda, oluşan kokunun yanı sıra, su yüzeyinde toplanan alg ve mikroskopik organizmalar tarafından güneş ışınlarını engellenerek, su altı yaşamı için hayati öneme sahip oksijen emilimi engellenerek, su ekosisteminin azalması, hatta uzun vadede ölümü söz konusu olabilmektedir. Buna karşılık, biyogaz üretimi sonucu ortaya çıkan fermente ürün işlenmemiş dışkıya göre son derece yararlı ve kararlı bir üründür. Fermentasyon sonucu yağ asitlerinin farklı yapılara dönüşmesi ile neredeyse kokusuz ve bitkilerin daha iyi özümseyeceği formda ürün eldesi mümkün olmaktadır. Ayrıca çürütme süreci patojenik bakterilerin en az % 95’ini ve yabancı ot tohumları gibi birçok zararlı mikroorganizmayı da yok ederek fermente ürünü daha hijyenik hale getirmektedir.

Biyogaz üretimi özellikle yenilenebilir enerji alanında birçok faydası ile öne çıkan bir teknolojidir. Özellikle atık sınıfı altındaki biyokütleyi bertaraf ederek hem enerji hem de birçok değerli yan ürün üretmesi bakımında birçok katma değeri olan bu süreç, son yıllarda sektördeki etkisini artırmaya başlamıştır. Biyogaz santralleri, başta hayvansal atıklar olmak üzere birçok farklı organik atığı bertaraf ederek; gerek patojen giderimi yaparak çevre ve halk sağlığının korunmasına, gerek nitrat ve diğer azotlu bileşikleri uygun formlara dönüştürerek azotlu bileşikler kaynaklı çevre problemlerinin önlenmesine, gerekse fermente ürünün gübre özelliği sebebiyle sürdürülebilir tarımın desteklenmesine yardımcı olmaktadır.

Veriler, ülkemizin biyogazdan enerji üretimi konusunda, gelişmiş ülkelere göre alması gerekli çok mesafe olduğu gerçeğini ortaya koymakla birlikte, son yıllardaki gelişmeler umut vericidir.

Kırklareli ilinin hayvan sayılarından yola çıkarak ortaya konan atık potansiyeli ve buna bağlı biyogaz üretimi hesaplanmıştır. Bölgede yılda 2.093.331 ton hayvansal kaynaklı atık olduğu, bu atıktan 81.506.628 m³ biyogaz üretilebileceği hesaplanmıştır. Bu da toplamda 24 MW_e kurulu güce karşılık gelmektedir. Merkez, Lüleburgaz ve Babaeski ilçeleri toplamda bu kurulu gücün % 80 gibi ciddi bir oranını bünyelerinde barındırmaktadır. Kırklareli ili iki adet biyogaz tesisine ev sahipliği yapmaktadır. Ancak yapılan incelemelerde, bu tesislerin kapasite itibari ile bölge atık potansiyelini tam olarak karşılayabilir düzeyde olmadığı değerlendirilmiştir. Bölgenin gelişimi ve tarım potansiyeli de göz önüne alındığında Kırklareli ilinde daha fazla biyogaz tesisine ihtiyaç olduğu öngörülmektedir.

Kaynaklar

- [1] Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, <http://www.yegm.gov.tr/yenilenebilir/biyogaz.aspx> (Erişim Tarihi: 10.11.2018).
- [2] Topaloğlu B., İmren V. 2011. Samsun İlinde Biyogaz Enerjisi Potansiyeli ve Uygulanabilirliği. Samsun Sempozyumu, 13 Ekim 2011, Samsun.
- [3] Şen H.M., 2007. Türkiye'nin Genel Enerji Durumu, Türkiye'de Enerji ve Geleceği. İTÜ Görüşü, 27-35, İstanbul.
- [4] Demirbaş A. 2006. Biogas Potential of Manure and Straw Mixtures. Energy Sources, Part A, 28: 71-78.
- [5] Weiland P. 2010. Biogas Production: Current State And Perspectives. Applied Microbiology And Biotechnology, 85: 849-860.
- [6] Kaya D., Çağman S., Eyidoğan M., Yağmur A., Akgün F., Tırıs M. 2008. Biyogaz Üretim ve Enerji Teknolojileri. TÜBİTAK MAM, Enerji Enstitüsü, Gebze/ Kocaeli.
- [7] Zinder S.H., Cardwell S.C., Anguish T., Lee M., Koch M. 1984. Methanogenesis in a Thermophilic (58C) Anaerobic Digester: Methanotrix sp. as an Important Acetoclastic Methanogen. Applied and Environmental Microbiology, 47: 796-807.
- [8] Khanal S.K., Surampalli R.Y., Zhang T.C., Lamsal B.P., Tyagi R.D., Kao C.M. 2010. Bioenergy and Biofuel from Biowaste and Biomass, Ch. 1/24: 80-81.
- [9] Coats E.R., Gregg M., Crawford R.L., 2011. Effect Of Organic Loading And Retention Time On Dairy Manure Fermentation. Bioresource Technology, 102, 2572-2577.
- [10] Li R., Chen S., Li X. 2010. Biogas Production from Anaerobic Co-digestion of Food Waste with Dairy Manure in a Two-Phase Digestion System, Applied Biochemistry and Biotechnology, 160, 643-654.
- [11] Gerardi M.H. 2003. The Microbiology Of Anaerobic Digesters: John Wiley & Sons Inc., 51-57. New Jersey.
- [12] Hassan E. A. 2003. Biogas Production From Forage And Sugar Beets; Process Control and Optimization-Ecology and Economy, University of Kassel Faculty of Ecological Agricultural Sciences Department of Agricultural Engineering in the Tropics and Subtropics, Kassel/Almanya.
- [13] Kaya D., Tırıs M., Yıldız O., Saraç H.İ., Ekinci K., Koçar G., Karaman N., Ayan E., Saraç M. 2009. Bitkisel ve Hayvansal Atıklardan Biyogaz Üretimi ve Entegre Enerji Üretim Sisteminde Kullanımı (Biyogaz) Projesi, Mühendis ve Makine Dergisi, Sayı: 593.
- [14] Lague C., Landry H., Roberge M. 2005. Engineering Of Land Application Systems For Livestock Manure: A Review, Canadian Biosystems Engineering/ Le Génie Des Biosystèmes Au Canada, 47, 6.17- 6.28.
- [15] Türkiye İstatistik Kurumu, <https://biruni.tuik.gov.tr/ilgosterge/?locale=tr> (Erişim Tarihi: 06.07.2018).
- [16] T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, www.tarim.gov.tr (Erişim Tarihi: 11.11.2018)
- [17] Deublein D., Steinhauser A. 2008. Biogas from waste and renewable resources; an introduction, WILEY-VCH Verlag GmbH &Co. KGaA, Almanya.
- [18] Kılıç F. Ç., 2011. Biyogaz, Önemi, Genel Durumu ve Türkiye'deki Yeri. Mühendis ve Makine Dergisi, 52, 94-106.
- [19] Gençoğlu S., Gençoğlu C., Başpınar A., 2015. Kahramanmaraş İli'nin Hayvansal Kaynaklı Biyogaz Potansiyelinin Belirlenmesi. 1. Ulusal Biyosistem Mühendisliği Kongresi, 1-7, Bursa.

- [20] Ardıç I., Taner F. 2005. Biyokütleden Biyogaz Üretimi: Anaerobik Arıtımın Temelleri. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi, Mersin, 242-245.
- [21] Yıldız Ş., Saltabaş F., Balahorli V., Sezer K., Yağmur K. 2009. Organik Atıklardan Biyogaz Üretimi Projesi: İstanbul Örneği, Türkiye’de Katı Atık Yönetimi Sempozyumu, İstanbul, 1-8.
- [22] Türker G., Aydın S., Akyol Ç., Yenigün O., İnce O., İnce B. 2016. Changes In Microbial Community Structures Due To Varying Operational Conditions In The Anaerobic Digestion Of Oxytetracycline-Medicated Cow Manure, Environmental Biotechnology.
- [23] Şenol H., Elibol E.A., Açikel Ü., Şenol M. 2017. Türkiye’de Biyogaz Üretimi İçin Başlıca Biyokütle Kaynakları, BEÜ Fen Bilimleri Dergisi, 6 (2): 15-28.
- [24] Ziauddin Z., Rajesh R. 2015. Production and Analysis of Biogas from Kitchen Waste, International Research Journal of Engineering And Technology, 2 (4): 622-632.
- [25] Öztürk M. 2017. Hayvan Gübresinden Biyogaz Üretimi, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara.
- [26] Ergürer H.S., Okumuş F. 2010. Cost And Potential Analysis Of Biogas İn Eskisehir, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 15 (2): 155.
- [27] Nesteren B. 2003. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü Ankara Enstitüsü, Ankara.
- [28] T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı,
<https://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT%2F1%2FDocuments%2FSayfalar%2FBiyogaz+%2FC3%9Cretiminin+Mikrobiyolojisi.pdf> (Erişim Tarihi: 01.10.2019).
- [29] <https://www.muhendisbeyinler.net/biyogaz-nedir-nasil-elde-edilir/> (Erişim Tarihi: 01.10.2019).
- [30] Deviren H., İlkılıç C., Aydın S. 2017. Biyogaz Üretiminde Kullanılabilen Materyaller Ve Biyogazın Kullanım Alanları, Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi, Cilt 7, Sayı 2/2, 82.
- [31] Yetiş A.D., Gazigil L., Yetiş R., Çelikezen B. 2019. Hayvansal Atık Kaynaklı Biyogaz Potansiyeli: Bitlis Örneği, Academic Platform Journal of Engineering and Science 7-1: 74-78.
- [32] Baran M.F., Lüle F., Gökdoğan O., 2017. Adıyaman İlinin Hayvansal Atıklardan Elde Edilebilecek Enerji Potansiyeli, Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi, 4 (3): 245-249.

Araştırma Makalesi / Research Article

Otitis Media İçin Evrişimsel Sinir Ağlarına Dayalı Bütünleşik Bir Tanı Sistemi

Zafer CÖMERT*

*Samsun Üniversitesi, Yazılım Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye
(ORCID: 0000-0001-5256-7648)*

Öz

Otitis media (OM) bir dizi iltihaplı orta kulak rahatsızlıklarını temsil eden tıbbi bir kavramdır. OM dünya genelinde, özellikle çocukluk çağında, görülen en yaygın hastalıklardan biridir. Klinik pratikte OM tanısı, otoskop cihazıyla elde edilen orta kulak görüntüsünün kulak burun boğaz uzmanları tarafından incelenmesiyle gerçekleştirilir. İncelemenin subjektif olarak yapılması, gözlemciler arasında değişkenliklerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda, bu alanda bilgisayar destekli sistemlerinin kullanımının da yeteri kadar yaygın olmadığı görülmektedir. OM rahatsızlıklarının zamanında teşhis edilememesi, hastalıkların ilerlemesine ve buna bağlı olarak da işitme, konuşma ve bilişsel rahatsızlıkların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Tüm bu dezavantajların üstesinden gelmek üzere, bu çalışmada OM teşhisi için önceden eğitilmiş evrişimsel sinir ağlarına dayalı bütünleşik bir tanı sistemi önerilmiştir. Deneysel çalışmalar, Özel Van Akdamar Hastanesinde gönüllü hastalardan toplanan ve toplamda beş farklı sınıfa temsil eden 898 adet otoskop imgeleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, önerilen model %82.16 sınıflandırma başarısı sağlanmıştır. Evrişimsel sinir ağlarına dayalı önerilen modelin sağladığı uçtan uca öğrenme ve yüksek hassasiyetle, OM teşhisinin objektif bir şekilde yapılabilmesi ve tanı sürecinde hekimlerin karar verme sürecinin desteklenmesi sağlanabilir. Önerilen yöntem bu açılardan umut verici sonuçlar üretmiştir.

Anahtar kelimeler: Biyomedikal işaret işleme, Tanı sistemi, Otitis media, evrişimsel sinir ağları.

An Integrated Diagnosis System Based on Pretrained Deep Convolutional Neural Networks for Otitis Media

Abstract

Otitis media (OM) is a medical concept representing a range of inflammatory middle ear disorders. OM is one of the most common diseases worldwide, especially in childhood. In clinical practice, the diagnosis of OM is carried out by examining the images of the middle ear obtained via the otoscope device by specialists. The subjective examination leads to arise the variabilities among observers. At the same time, the use of computer-aided systems in this area is not common enough. Failure to diagnose OM disorders in a timely manner leads to the progression of the diseases, the emergence of hearing, speech, and cognitive disorders. To overcome all these disadvantages, an integrated diagnostic system based on the pretrained deep convolutional neural networks is proposed for the diagnosis of OM in this study. Experimental studies were carried out on 898 otoscope images, representing five different classes, collected from volunteer patients admitted to Özel Van Akdamar Hospital. As a result, the proposed model achieved 82.16% classification success. With the end-to-end learning and high sensitivity provided by the proposed model based on convolutional neural networks, OM diagnosis can be realized objectively and physicians' decision-making process can be supported using this system. The proposed method has produced promising results in these respects.

Keywords: Biomedical signal processing, Diagnosis system, Otitis media, Convolutional neural networks.

*Sorumlu yazar: zcomert@samsun.edu.tr

Geliş Tarihi: 02.08.2019, Kabul Tarihi: 18.11.2019

1. Giriş

Otitis media (OM) bir dizi iltihaplı orta kulak rahatsızlığını temsil eden ve orta kulaktaki herhangi bir enflamasyonu işaret etmek üzere kullanılan tıbbi bir kavramdır [1]. OM rahatsızlıkları işitme kaybına neden olan en önemli etkenlerden biridir ve genellikle çocukluk döneminde ortaya çıkmaktadır [2,3].

Etyoloji, süre, fiziki muayene bulguları, çeşitli ve değişen semptomlara bağlı olarak OM farklı kategoriler altında değerlendirilmektedir [4]. OM'nin en yaygın tipleri arasında akut otitis media (AOM), effüzyonlu otitis media (EOM), kronik süperatif otitis media (CSOM) ve kulak kiri (buşon) listelenmektedir [5]. AOM için otalji (kulak ağrısı), ateş, otore (kulak akıntısı), iştahsızlık, kusma ve ishal gibi rahatsızlıkların bir ya da birkaçı beraber görülebilir [6]. Bu rahatsızlıklara ilaveten timpanik membranda (kulak zarında) opasite, bombeleşme, kızarıklık, effüzyon ve pnömotik otoskopide azalmış zar hareketliliği de mutlak suretle gözlemlenmelidir. EOM, AOM'de ifade edilen bulguların gözlemlenmediği effüzyonlu durumları işaret etmektedir ve genellikle AOM sonrasında ortaya çıkmaktadır [7]. CSOM ise altı haftayı aşan kronik inflamasyonu işaret eder ve bu rahatsızlığa perfore (yırtılmış) bir timpanik membran ve otore eşlik eder. Aşılama ve antibiyotik OM rahatsızlıklarının tedavisinde ve önlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, OM türlerinin tespiti ve uygun tedavi programlarının uygulanması için çeşitli kılavuzlar da hali hazırda yayımlanmış durumdadır [8,9].

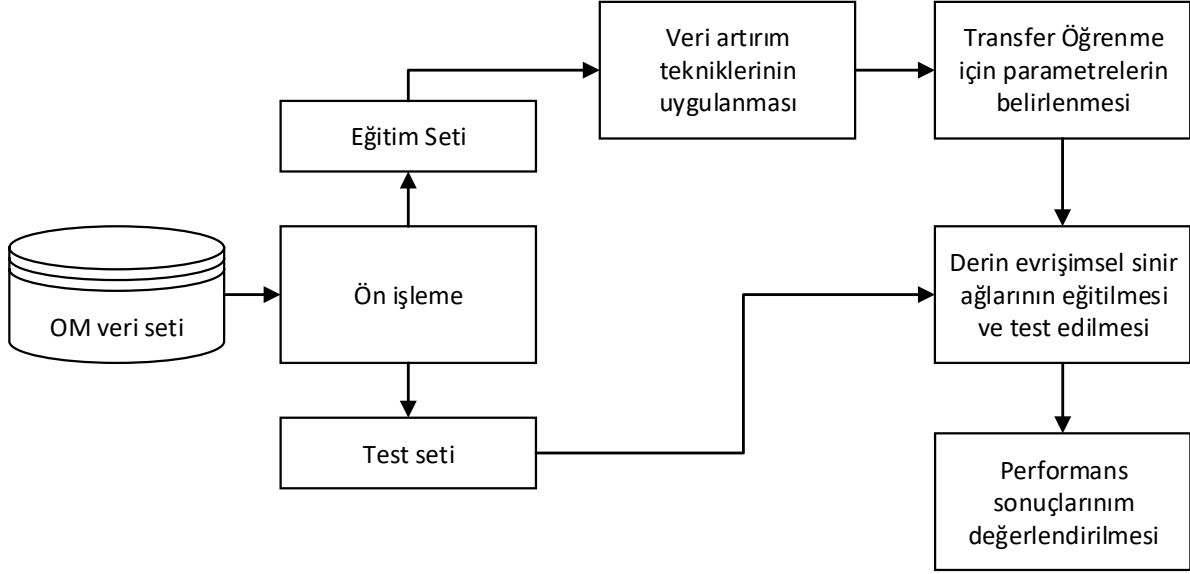
Bilgisayar destekli sistemlerin bu alanda kullanımının oldukça sınırlı olduğu görülmektedir [10]. Literatür incelendiğinde, AOM, EOM ve effüzyon olmayan zarların kategorize edilmesini içeren çok-sınıflı bir sınıflandırma görevi için *kelime* ve *gramer* yapısına dayanan bir model önerilmiştir. Önerilen model, OM hastalıklarına dair olası durumları ifade eden bir *kelime* setine, bir başka ifadeyle özellik setine sahip olup, *gramer* yapısı ise bir karar ağacına dayalı olarak sınıflandırma kurallarını içeren bir yapıyı temsil etmektedir. Karar sürecinde önerilen modelin %89.9'lük bir başarıya sahip olduğu rapor edilmiştir [11]. Bir başka çalışmada renk dağılımları ve imge işleme tekniklerine dayanan bir model önerisi yapılmıştır. Model, renk bileşenlerinin olasılık dağılım fonksiyonunu, Bayesian karar kuralları ve iki regresyon modelini kullanmıştır. Sonuç olarak, tek başına renk bilgisinin kullanımının OM teşhisi için yeterli olmadığı ifade edilmiştir [12]. Bir başka çalışmada, Cyclops Auris Wizard olarak adlandırılmış günlük kliniksel uygulamalar için geliştirilmiş bir araç duyurulmuştur. Söz konusu araç, dijital görüntü işleme ve geometri tekniklerini kullanarak kulak zarındaki yırtılma oranını ölçebilmektedir [13]. Segmentasyon, özellik çıkarımı, özellik seçimi ve sınıflandırma adımlarını izleyen hibrit bir sistem başka bir çalışmada önerilmiştir. AdaBoost topluluk öğrenme algoritmasını kullanan model %88.06 sınıflandırma doğruluğu sağlamıştır [14]. Global imge özellikleri ve altı farklı makine öğrenmesi algoritmasının OM teşhisi üzerindeki başarımları bir başka çalışmada incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, en iyi performansın %72.04'lük sınıflandırma doğruluğu ile destek vektör makinesi (DVM) tarafından sağlandığını göstermiştir [15]. Bir diğer çalışmada, AOM, EOM, buşon, kulak zarının önündeki yabancı cisimleri ve normal kulak zarını otomatik olarak tanıyabilen bir model duyurulmuştur. Model başarımları %80.6 olarak ifade edilmiştir [16]. Bir başka çalışmada ise, akıllı telefon ve bulut tabanlı bir tanı sistemi önerisi yapılmıştır. İmge işleme ve sinir ağlarına dayalı geliştirilen model, beş farklı OM tipi için %81.58'lik sınıflandırma başarımları sağlamıştır [17].

Günümüzdeki gelişmiş imge işleme ve yapay zekâ destekli uygulamalarda yaşanan ilerlemeler nedeniyle işaretler üzerinde, bir başka ifadeyle sinyallere ve imgelere dayalı bilgisayar destekli analizlerde, kayda değer mesafeler kat edilmiştir. Bu kapsamda, günden güne popüleritesi artan yöntemlerden biri de evrişimsel sinir ağlarıdır ve bu ağlar geniş bir uygulama alanına sahiptir [18–23]. Bu noktadan hareket ile bu çalışmada, önceden eğitilmiş evrişimsel sinir ağlarına dayalı entegre bir OM tanı modeli önerilmiştir. Bu kapsamda, AlexNet [24], VGG-16, VGG-19 [25], GoogLeNet [26], ResNet-18, ResNet-50, ResNet-101 [27] ve Inception-v3 [28] ağları kullanılmıştır. Önerilen model hem objektif bir değerlendirmenin yapılabilmesi hem de karar verme sürecinde alan uzmanlarını desteklemesi açısından umut verici sonuçlar üretmiştir.

Bu çalışmanın geriye kalan bölümleri şu şekilde organize edilmiştir: Bölüm 2'de çalışmaya konu olan veri seti ve kullanılan yöntemler özetlenmiştir. Bölüm 3'de elde edilen bulgular sunulmuştur. Bölüm 4'de deneysel parametreler ve ilgili çalışmalar dikkate alınarak bir tartışma sunulmuştur. Bölüm 5'de ise sonuç ifadelerine yer verilmiştir.

2. Materyal ve Metotlar

Bu çalışmada toplamda beş sınıftan oluşan OM türlerinin otomatik tespiti için evrimsel sinir ağlarına dayalı entegre bir model önerisi yapılmıştır. Önerilen modelin blok şemasına Şekil 1’de yer verilmiştir.



Şekil 1. Önerilen modelin blok şeması

Otoskop görüntüleri önerilen modele girdi olarak uygulanmadan önce bir ön işleme sürecinden geçirilmiştir. Bunun temel nedeni önceden eğitilmiş evrimsel sinir ağlarının sabit boyutta bir veri girişi kabul etmesidir. Bir başka ifadeyle, ön işleme aşamasında sadece otoskop görüntülerinin yeniden boyutlandırılması sağlanmıştır. Sonraki adımda, sadece eğitim setinde kullanılan otoskop görüntüleri üzerinde, çevrimdışı stratejiyle imge artırma yöntemleri uygulanmıştır. Daha sonra, transfer öğrenme stratejisiyle derin evrimsel sinir ağları eğitilmiş ve son adımda performans sonuçları değerlendirilmiştir.

2.1. Veri Seti

Bu çalışmada toplada beş sınıftan oluşan ve 898 adet otoskop görüntüsünden oluşan bir veri seti kullanılmıştır. İlgili veri seti, 10/2018 ve 06/2019 tarihleri arasında Özel Van Akdamar Hastanesinde muayene olan gönüllü hastalardan toplanmıştır. Kayıtların toplanması için gerekli olan etik kurul kararı/izni yetkili mercilerden alınmıştır.

Tablo 1. OM veri setinde kayıtların sınıflar arasındaki dağılımı

Sınıf	Kayıt Sayısı
AOM	119
Buşon	140
CSOM	63
Eksterna	41
Normal	535
Toplam	898

Kayıtların sınıflar arasındaki dağılımlarına Tablo 1’de yer verilmiştir. Orijinal veri seti aslında 958 imge ve dokuz sınıf içermesine rağmen, yetersiz kayıt sayısı nedeniyle sadece Tablo 1’de ifade edilen sınıflar ve kayıtlar dikkate alınmıştır.

Kayıtlar standart bir otoskop cihazı yardımıyla toplanmıştır. Hastalardan alınan görüntüler bir USB arayüzü ile bilgisayara aktarılmıştır. Her bir rahatsızlık türü için ayrı bir klasör oluşturularak söz konusu kayıtların ilgili klasöre yerleştirilmesi sağlanmıştır. Aynı hastalardan alınan ardışık görüntüler,

yetersiz ışık, el titremesi vb. nedenlerle kalitesi düşük olan imgeler de veri setinden izole edilmiştir. Kayıtların sınıflandırılması alan uzmanları tarafından yapılmıştır.

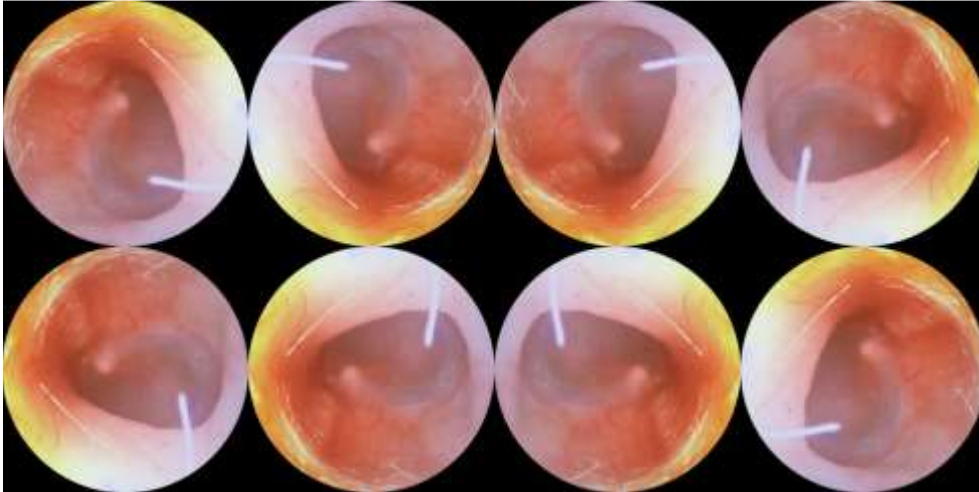
2.2. İmge Artırım Teknikleri

Veri artırım ya da imge artırım teknikleri, evrimsel sinir ağı gibi eğitim aşamasında fazla veriye ihtiyaç duyan ağların eğitiminde, veri sayısının yeterli olmaması durumunda kullanılan verimli yöntemlerdir [29]. Bu kapsamda aynalama, döndürme, ölçekleme, kesme, geçiş ve gürültü gibi yöntemler, yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Dahası, daha gelişmiş artırım yöntemleri arasında rekabetçi ağlar, interpolasyon ve makine öğrenmesi gibi farklı yöntemler de kullanılmaktadır [30]. Veri artırımının eğitim öncesinde yapılması çevrimdışı; eğitim sırasında yapılması ise çevrimiçi veri artırım stratejisi olarak ifade edilmektedir.

Tablo 2. Artırım sonrası verilerin eğitim ve test setlerine göre dağılımı

Sınıf	Eğitim seti	Test seti
AOM	664	36
Buşon	784	42
CSOM	352	19
Eksterna	232	12
Normal	3000	160
Toplam	5032	269

Bu çalışmada, imge artırım yöntemleri olarak sadece aynalama ve döndürme yöntemleri kullanılmıştır. Aynalama yatay ve dikey eksenler yönünde gerçekleştirilmiştir, böylelikle her imgeye ait iki adet ek imge elde edilmiştir. Daha sonra aynalanmış görüntüler üzerine döndürme işlemi sırasında ise 90, 180 ve 270 derecelik açılar kullanılmıştır. Sonuç olarak her bir orijinal imge, toplamda sekiz adet imgeyle temsil edilmiştir. Örnek bir otoskop görüntüsüne ait artırım sonuçlarına Şekil 2’de yer verilmiştir.



Şekil 2. Artırım sonrası örnek bir otoskop görüntüsünün temsili

DeneySEL çalışmada tüm veri seti %70 oranında eğitim ve %30 oranında test seti olarak iki bölüme ayrılmıştır. Veri artırım teknikleri sadece eğitim seti üzerinde uygulanmıştır. Ağın aşırı öğrenmesini engellemek ve benzer imgelerin test kümesinde kullanılmasını engellemek üzere, test veri setinde herhangi bir veri artırım prosedürü uygulanmamıştır. Böylelikle toplamda 5032 adet otoskop görüntüsünün ağların eğitimi için kullanılması sağlanırken; test veri kümesi için sadece 269 adet otoskop görüntüsü dikkate alınmıştır. Bu bağli olarak, artırım yapılmış veri setindeki kayıtların dağılımına Tablo 2’de yer verilmiştir.

2.3. Derin evrişimsel sinir ağları

Evrişimsel sinir ağları, imge gibi iki-boyutlu ızgara-benzeri bir topolojiye sahip veriler üzerinde kullanılabilen sinir ağlarının özel bir türü olarak ifade edilebilir. Bu ağların temel matematiksel arka planı evrişim prosedürüne dayanır. Bir başka ifadeyle, ileri yönlü sinir ağlarından temel farkı genel matris çarpımı yerine, evrişim işlemini kullanmasıdır [19].

Derin öğrenme uygulamalarında genellikle birden fazla boyut vardır. Bu nedenle, giriş dizisi ve çekirdek fonksiyonu çok boyutludur. Ancak, evrişim işlemi aynı anda birden fazla eksen üzerinde uygulanabilmektedir [20]. Dolayısıyla evrişim işlemi Denklem (1)'deki gibi ifade edilebilir.

$$\hat{y}(i, j) = \sum_m \sum_n x(i - m, j - n) \omega(m, n) \quad (1)$$

burada i ve j iki boyutlu girişin indis değerlerini gösterirken m ve n ise çekirdek dizisinin indis değerlerinin göstermektedir.

Evrişim işleminin sonucunda kullanılan filtre/çekirdek yapısına bağlı olarak \hat{y} 'nin boyutu, x 'den küçük olabilir. Buradaki boyut sorununu çözmek üzere *dolgu (padding)* ve *adım (stride)* fonksiyonları kullanılmaktadır.

Havuzlama (pooling) evrişimsel sinir ağlarında kullanılan bir diğer katmandır. Havuzlama katmanı özellik haritasının boyutunu düşürmek üzere kullanılır. *Maksimum-havuzlama* ve *ortalama-havuzlama* bu amaçla kullanılan temel operatörlerdir. Bu fonksiyon Denklem (2)'de gösterildiği gibi modellenebilir:

$$\hat{y}_j^l = \text{down}(\hat{y}_j^{l-1}) \quad (2)$$

Evrişimsel sinir ağları seyrek etkileşim, parametre paylaşımı ve geçiş eşdeğerliği gibi özellikleriyle yüksek bir genelleştirme performansı sergilemektedir [19]. Klasik sinir ağlarında her çıkış düğümü giriş düğümüyle bir bağlantıya sahiptir. Ancak, evrişimsel sinir ağlarında bu bağlantılar seyrek olabilmektedir. Bir başka ifadeyle, her giriş düğümüyle çıkış düğümü arasında doğrudan bir bağlantı olmayabilir. Parametre paylaşımında ise mimaride yer alan bir parametrenin ağırlığı model içindeki birden fazla nöronda da kullanılabilir. Son olarak, geçiş eşdeğerli şu şekilde ifade edilebilir: eğer girişte bir geçiş (transition) varsa, çıkışta da aynı yöntemle bir geçiş elde edilebilir. Yani, lokal ayırt edici özelliklerin oluşturulduğu bir aktivasyon haritası, evrişim işlemiyle, aynı yolla, çıkışa doğru iletilebilir.

Özetle evrişimsel sinir ağları bir dizi evrişim, havuzlama ve tam bağlı katmandan meydana gelen ileri beslemeli yapay sinir ağlarının özel bir türü olarak değerlendirilebilir. Bu ağların eğitimi sırasında, Gradyan iniş optimizasyon algoritmaları ya da bu algoritmaların RMSProp ve ADAM gibi türevlerinden faydalanılır [20,30]. Gradyan iniş algoritmalarının temel amacı maliyet fonksiyonunu (\mathcal{L}) minimize etmektedir. Bu amaçla, giriş değerleri ve çıkış değerleri, $f(x)$ ile ifade edilen bir modelin maliyet fonksiyonunu minimize etmek için kullanılır. Burada, x giriş değerlerini ve y çıkış değerlerini temsil eder. Denetimli öğrenme yöntemlerinde yapılan tahmin Denklem (3)'deki gibi modellenir.

$$\hat{y} = f(x) \quad (3)$$

Dolayısıyla maliyet fonksiyonu $\mathcal{L}(y, \hat{y})$ olarak tanımlanır. Daha açık bir ifadeyle, maliyet fonksiyonu modelin çıktısıyla, hedef değer arasındaki fark olarak tanımlanır. Bu durumda, Denklem (3), $\mathcal{L}(y, f(x))$ şeklinde düzenlenebilir. Modeller, ağırlıklara (ω) sahip olduğundan ve optimizasyon işlemleri ağırlıklar dikkate alınarak yapıldığından, modeli temsil eden $f(x)$ fonksiyonu $f_\omega(x)$ şeklinde yazılır. Maliyet fonksiyonunu minimize etmek amacıyla, parametre alanındaki en dik iniş yönünü bulmak için ağırlıkların gradyanları (eğimleri) kullanılır [31]. Ağırlık vektörü ω yinelemeli bir şekilde Denklem (4)'de ifade edildiği gibi güncellenir.

$$\omega_t = \omega_{t-1} - \eta * g_t \quad (4)$$

$$g_t = \nabla_w \mathcal{L}(f_\omega(x), y) \quad (5)$$

burada t anındaki gradyan, g_t , Denklem (5)'deki gibi tanımlanır. $\eta \in (0,1)$ olmak üzere, η güncellemelerdeki adım oranını/ölçüsünü gösteren öğrenme oranıdır ve ∇_w ağırlık vektörüne bağlı gradyan olarak tanımlanır. Maliyet fonksiyonu $\mathcal{L}(f_w(x), y)$ farklı formlarda kullanılabilir. Basit bir regresyon problemi için maliyet fonksiyonu kare hataların toplamı şeklinde tanımlanır ve Denklem (6)'daki gibi açıklanır.

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_i^N (\hat{y}_i - y_i)^2 = \frac{1}{2} \sum_i^N (f_w(x_i) - y_i)^2 \quad (6)$$

burada N toplam kayıt sayısını göstermektedir.

Stokastik gradyan iniş algoritmasında ise verinin bütünü yerine sadece bir alt kümesi kullanılır. Güncelleme sırasında verinin rastgele sıralanmasını dikkate alır ve Denklem (7)'deki gibi tanımlanır.

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_i^M (f_w(x_i) - y_i)^2 \quad (7)$$

burada $1 \leq M < N$ 'dir. Çalışma kapsamında kullanılan ağlarda optimizasyon algoritması olarak Stokastik momentumlu gradyan iniş algoritması kullanılmıştır.

Daha önce ifade edildiği üzere, bu çalışma kapsamında önceden eğitilmiş ve iyi bilinen derin evrişimsel sinir ağları kullanılmıştır. AlexNet bu modellerden öncü olarak kabul edilebilir. Bu model, imgelerin giriş boyutunun 227×227 boyutunda olmasını gerektirir. Mimarının derinliği 8'dir ve 61 milyon hesaplamalı parametreye sahiptir [24].

VGG-16 ve VGG-19 modelleri ise ağ derinliğinin arttırıldığı, tasarım ve derinlik kavramlarını ön plana alan ve yaygın bir şekilde kullanılan derin evrişimsel sinir ağlarından biridir. Model giriş boyutu olarak 224×224 boyutundaki imgelerin kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. VGG-16 138 milyon ve VGG-19 144 milyon hesaplamalı parametreye sahiptir [25].

Önemli ve dikkat çekici bir diğer model ise GoogLeNet'dir. Inception modülüyle ağ içinde kısa bağlantıların yapılabilirdiği ve hesaplama maliyetini düşüren bir modeldir. Sadece 7 milyon hesaplamalı parametreye sahiptir. Giriş boyutu olarak 224×224 boyutundaki imgeleri kabul etmektedir [26].

ResNet modelleri ise kalıcı bir öğrenme çerçevesi niteliğiyle duyurulmuştur. ResNet-18, ResNet-50 ve ResNet-101 sırasıyla 11.7, 25.6 ve 44.6 milyon hesaplamalı parametreye sahiptir. Model temel olarak soyutlama işleminde bozulma problemi üzerinde odaklanmıştır. Mimarisindeki artık bloklar ve derinlik ile diğer modellerden ayrılmaktadır [27].

Inception-v3 çeşitli tasarım prensipleri ile evrişimsel sinir ağlarını büyütmeyi amaçlayan bir modeldir. Daha basit ve daha monolitik mimarilere kıyasla nispeten mütevazı bir hesaplama maliyetine sahip, yüksek performanslı bir ağ yapısı sunmaktadır. Modelin derinliği 48, hesaplamalı parametre sayısı ise 23.9 milyondur. Giriş boyutu olarak imgelerin 299×299 olmasını zorunlu kılmaktadır [28].

2.4. Transfer öğrenme

Evrişimsel sinir ağları yüksek-seviyeli soyutlama temsili için oldukça kullanışlı olarak kabul edilir. Evrişimsel sinir ağlarının her bir katmanında, yeni özellik soyutlaması yapılır ve düşük-seviyeli soyutlamalar sonraki katmanlarda yeniden kullanılabilir ya da oluşturulabilir [18]. Bazı özellikler, örneğin el yazısı tanıma gibi bir problem için verimsiz olabilirken, yüz tanıma gibi başka bir problem alanında önemli olabilir. Bu nedenle mümkün olduğunca çok veri ve sınıf içeren bir veri setiyle eğitilmiş modellerin ağırlıklarından transfer öğrenme metodu ile faydalanılabilir [23]. Transfer öğrenme sınıf sayısının geniş ağlara göreceli az ve veri sayısının kısıtlı olduğu durumlarda oldukça faydalı olabilir.

Bu çalışmadaki transfer öğrenme stratejisi, ağların sadece son birkaç katmanı üzerinde değişiklik yapıp, ilk katmanlardaki ağırlıkların dondurularak kullanılması stratejisine dayanmaktadır. Transfer öğrenme için kullanılan parametreler Tablo 3'de özetlenmiştir. Mini-topluluk-boyutu her bir eğitim iterasyonu için kullanılan kayıt sayısıdır ve eğitim setinin altkümelerinden oluşur. Ağların eğitim sürecinde, maliyet fonksiyonunun değerlendirilmesinde ve ağ ağırlıklarını güncellemede kullanılır. Maksimum çağ, ağ eğitimi için kullanılacak maksimum çağı ifade eder. Bir çağ, tüm eğitim setinin,

eğitim algoritmasından tam geçişini açıklamaktadır. Doğrulama sıklığı iterasyon sayısı ile doğrulama metriklerinin değerlendirilmesi arasındaki sıklığı gösterir. Öğrenme oranı düşürme katsayısı ve öğrenme oranı düşürme periyodu, başlangıç öğrenme oranının, çağ sayısını dikkate alarak güncellenmesini ve dolayısıyla daha verimli bir öğrenmenin gerçekleşmesini sağlar.

Tablo 3. Transfer öğrenme parametreleri ve değeri

Parametre	Değeri
Mini-topluluk-boyutu	32
Maksimum çağ	64
Başlangıç öğrenme oranı	0.0001
Doğrulama sıklığı	50
Öğrenme oranı düşürme katsayısı	0.1
Öğrenme oranı düşürme periyodu	16

2.5. Performans metrikleri

Bu çalışmada, dikkate alınan ağların performanslarını ölçmek üzere hata matrisi ve alıcı-işletim-karakteristiği (AİK) eğrileri kullanılmıştır. Hata matrisi, gerçek ve tahmin edilen kayıtların tutulduğu bir matristir ve temel olarak dört indisten meydana gelir. Doğru pozitif (DP) ve doğru negatif (DN), doğru bir şekilde tanımlanmış pozitif ve negatif kayıtların sayısını ifade ederken, Yanlış Pozitif (YP) ve Yanlış Negatif (YN) yanlış şekilde tahmin edilmiş pozitif ve negatif sınıflara ait kayıtların sayısını temsil etmektedir [32]. Buna göre, hata matrisinden türetilen doğruluk, duyarlılık ve özgüllük metrikleri Denklem (8) – (10) arasında gösterildiği gibi hesaplanır.

$$\text{Doğruluk} = \left(\frac{DP + DN}{DP + YP + YN + DN} \right) \quad (8)$$

$$\text{Duyarlılık} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{DP_i}{DP_i + YN_i} \right) \quad (9)$$

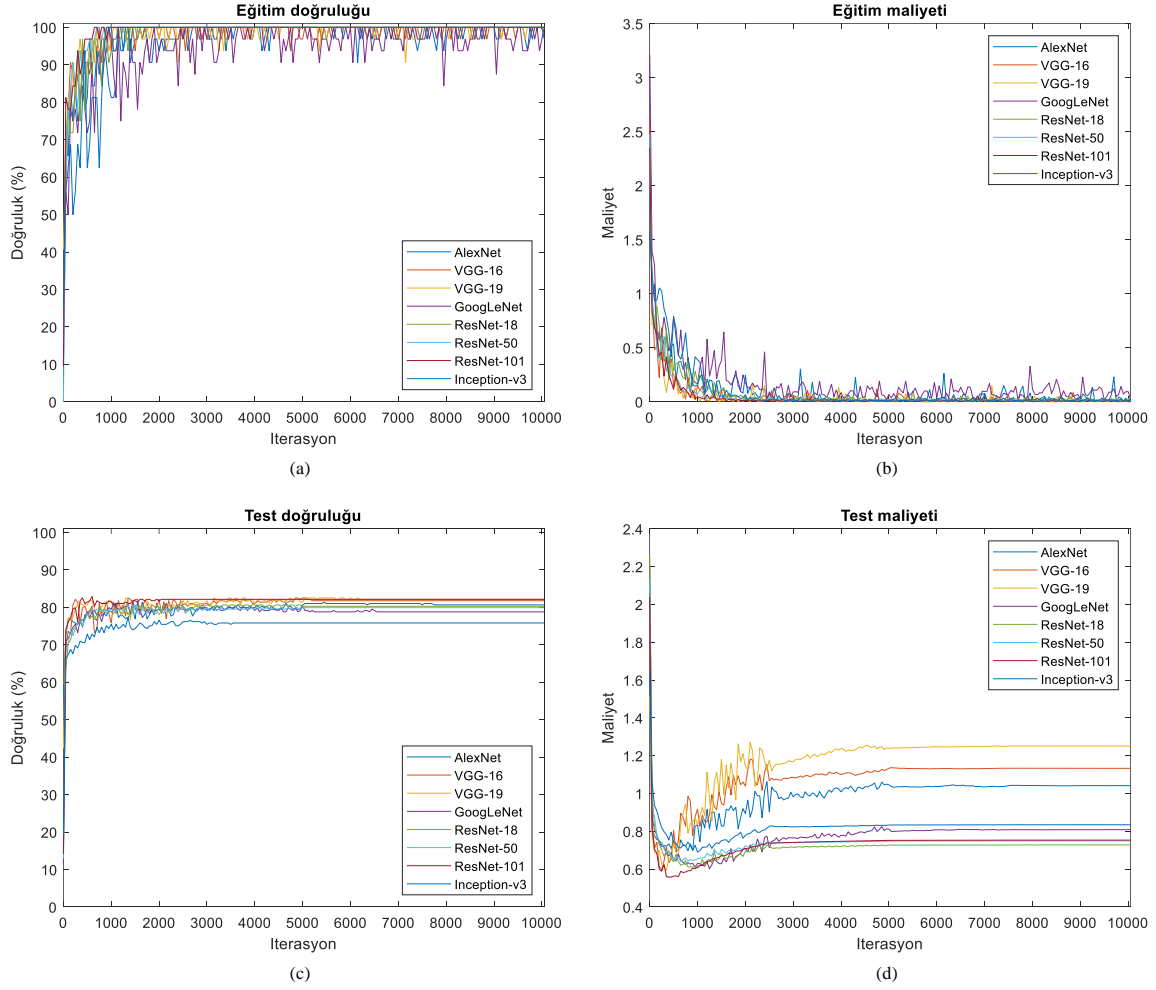
$$\text{Özgüllük} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{DN_i}{DN_i + YP_i} \right) \quad (10)$$

burada N sınıf sayısını temsil etmektedir.

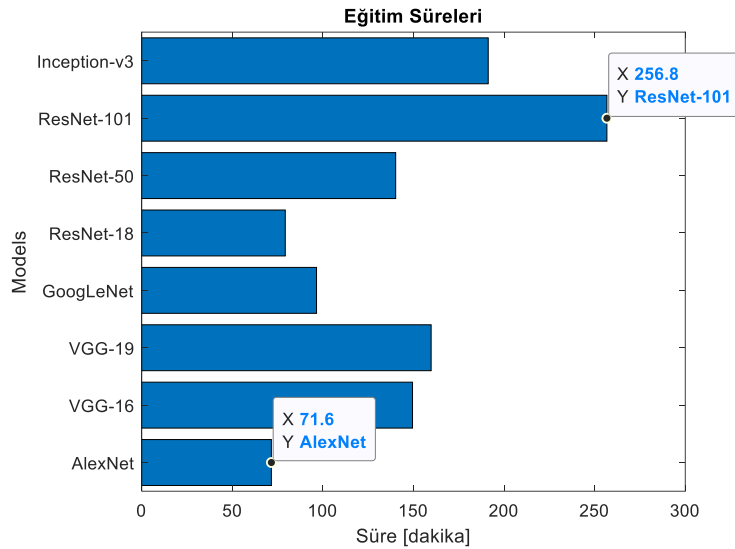
AİK eğrileri modellerin her bir sınıfı ayırt etme başarısını ölçmek üzere kullanılan verimli yöntemlerden biridir. Bu eğrilerin altında kalan alanın olabildiğince bire yaklaşması arzu edilir. Bir başka ifadeyle, AİK eğrilerinin altında kalan alanın (EAA) bire yaklaşması sınıflandırmanın başarılı bir şekilde yapıldığına işaret eder [33–35].

3. Bulgular

Bu çalışmada evrimsel sinir ağlarının OM tanısı üzerindeki başarımı transfer öğrenme yaklaşımı kullanılarak incelenmiştir. Modelleri eğitmek ve test etmek üzere öncelikle veri seti %70 ve %30 oranlarında iki parçaya ayrılmıştır. Daha sonra ağ eğitimlerinin daha verimli olarak gerçekleştirilmesini sağlamak üzere sadece eğitim veri seti üzerinde imge artırım teknikleri uygulanmıştır. Aşırı öğrenmeyi engellemek üzere test seti üzerinde herhangi bir imge artırım yöntemi kullanılmamıştır. Yapılan eğitim ve doğrulama testlerine ait grafiklere Şekil 3’de yer verilmiştir. Veri artırım yöntemlerinin kullanılmasına bağlı olarak toplamda 5032 adet otoskop görüntüsü eğitim için kullanılmıştır. Mini-topluluk-boyutu 32 olarak ayarlandığından döngü başına 157 imge kullanılmış ve maksimum çağ sayısı 64 olarak ayarlandığı için eğitim işlemi toplamda 10048 iterasyonda tamamlanmıştır.



Şekil 3. Eğitim ve test kümeleri için doğruluk ve maliyet grafikleri



Şekil 4. Evrimsel sinir ağlarının eğitimi için geçen zaman

Şekil 3’de görüldüğü gibi eğitim veri setinde veri artırım işleminin yapılmasına bağlı olarak maliyet fonksiyonu sıfıra yaklaştırılabildiği. Test grafiklerine bakıldığında, 1000. iterasyondan önce maliyet fonksiyonunda ciddi bir düşüşün olduğu ancak daha sonra yakınsamanın durduğu ve yaklaşık

olarak 6000. iterasyondan sonra eğitim ve test kümesi üzerinde ciddi bir değişimin olmadığı görülmüştür.

Eğitim için harcanan süreler Şekil 4’de görselleştirilmiştir. AlexNet 71.6 dakikayla eğitimi en kısa sürede tamamlayan mimari olurken; ResNet-101 256.8 dakikayla eğitimi en geç sürede tamamlayan mimari olarak tespit edilmiştir.

Eğitim ve doğrulama işlemlerinin ardından elde edilen hata matrisleri Şekil 5’de sunulmuştur. İlgili hata matrislerinden türetilen doğruluk, duyarlılık ve özgüllük metrikleri ise Tablo 4’de rapor edilmiştir.

Hata matrislerindeki her satır ve sütun sırasıyla AOM, buşon, CSOM, OM eksterna ve normal sınıfları temsil etmektedir. Hata matrisleri incelendiğinde evrişimsel sinir ağlarının kayıt sayısı fazla olan sınıfları ayırt etme konusunda daha başarılı olduğu görülmüştür. Bu kapsamda, hata matrislerinde diyagonal örüntünün daha çok AOM, buşon ve normal sınıflar için belirgin olduğu ve göreceli CSOM ve OM eksterna sınıfları için modellerin ayırt etme gücünün daha az olduğu saptanmıştır.

Performans sonuçları incelendiğinde en düşük başarıyı %77.32 sınıflandırma doğruluğu ile Inception-v3 modelinin verdiği, buna karşın en verimli sonuçların %82.16 sınıflandırma doğruluğu ile VGG-19 tarafından üretildiği görülmüştür. Sınıflandırıcı performansında özgüllük değerinin baskın olduğu, ancak duyarlılık değerlerinin ise nispeten daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun temel nedeni ise verilerin sınıflar arasındaki dengesiz dağılımı olarak tespit edilmiştir.

AİK eğrileri kayıt sayısı ve kayıtların sınıflar arasındaki dağılımından bağımsız olarak modellerin sınıf bazındaki başarılarını görselleştirmek ve ölçmek için benimsenmiş yöntemlerden biridir. Deneysel çalışmamızda kayıtların sınıflar arasındaki dağılımının eşit olmadığı göz önüne alındığında, daha doğru bulgulara erişmek üzere AİK eğrilerinin yorumlanması önem arz etmektedir. Modellerin AİK eğrilerine Şekil 6’da yer verilmiştir. Buna göre, göre AOM sınıfı için en başarılı sınıflandırma işlemi AlexNet tarafından yapılmıştır ve EAA değeri 0.9435 olarak elde edilmiştir. Buşon sınıfındaki sınıflandırma başarıyı ise AOM kıyasla daha iyi bir görünüme sahiptir. Daha spesifik olarak, buşon sınıfı için en iyi sonuçlar ResNet-18 mimarisine elde edilmiş ve EAA değeri 0.9722 olarak elde edilmiştir. CSOM sınıfındaki kayıt sayısının diğer sınıflara göre daha az olması nedeniyle AİK eğrilerinde genel görünüm diğer sınıflara kıyasla mütevazı kalmıştır. Ancak, ResNet-101 ile 0.9642’lik EAA değeri elde edilmiştir. OM eksterna kayıt sayısının en az olduğu sınıftır; buna karşın en iyi EAA değeri 0.9137 olarak ResNet-101 mimarisine elde edilmiştir. Normal OM sınıfı için genel görünüm iyi olmakla birlikte, en yüksek EAA değeri 0.9357 ile VGG-16 modeli tarafından sağlanmıştır.

Sonuç olarak, derin evrişimsel sinir ağlarının uçtan-uça öğrenme modeliyle OM teşhisinin başarılı bir şekilde yapılabildiği deneysel çalışmalar sonucunda ispatlanmıştır. Farklı derin evrişimsel sinir ağlarının farklı tiplerdeki OM türlerini ayırt etmede umut verici sonuçlar ürettiği görülmüştür.

27	2	1	0	6
0	34	1	0	7
3	1	5	3	7
1	1	0	6	4
7	6	1	1	145

(a) AlexNet

23	3	0	1	9
0	35	0	3	4
3	1	11	1	3
1	0	1	6	4
6	5	3	1	145

(b) VGG-16

23	3	0	1	9
1	37	0	0	4
2	1	11	1	4
0	0	0	8	4
8	8	1	1	142

(c) VGG-19

23	5	1	0	7
2	34	0	0	6
1	0	9	3	6
0	1	0	5	6
9	6	2	2	141

(d) GoogLeNet

22	3	1	0	10
1	35	0	1	5
2	1	11	2	3
0	4	1	3	4
5	7	2	1	145

(e) ResNet-18

19	2	1	0	14
0	38	0	0	4
3	1	9	1	5
0	2	1	5	4
7	4	1	0	148

(e) ResNet-50

20	4	0	0	12
1	34	0	0	7
2	1	10	1	5
0	2	1	6	3
7	8	1	0	144

(e) ResNet-101

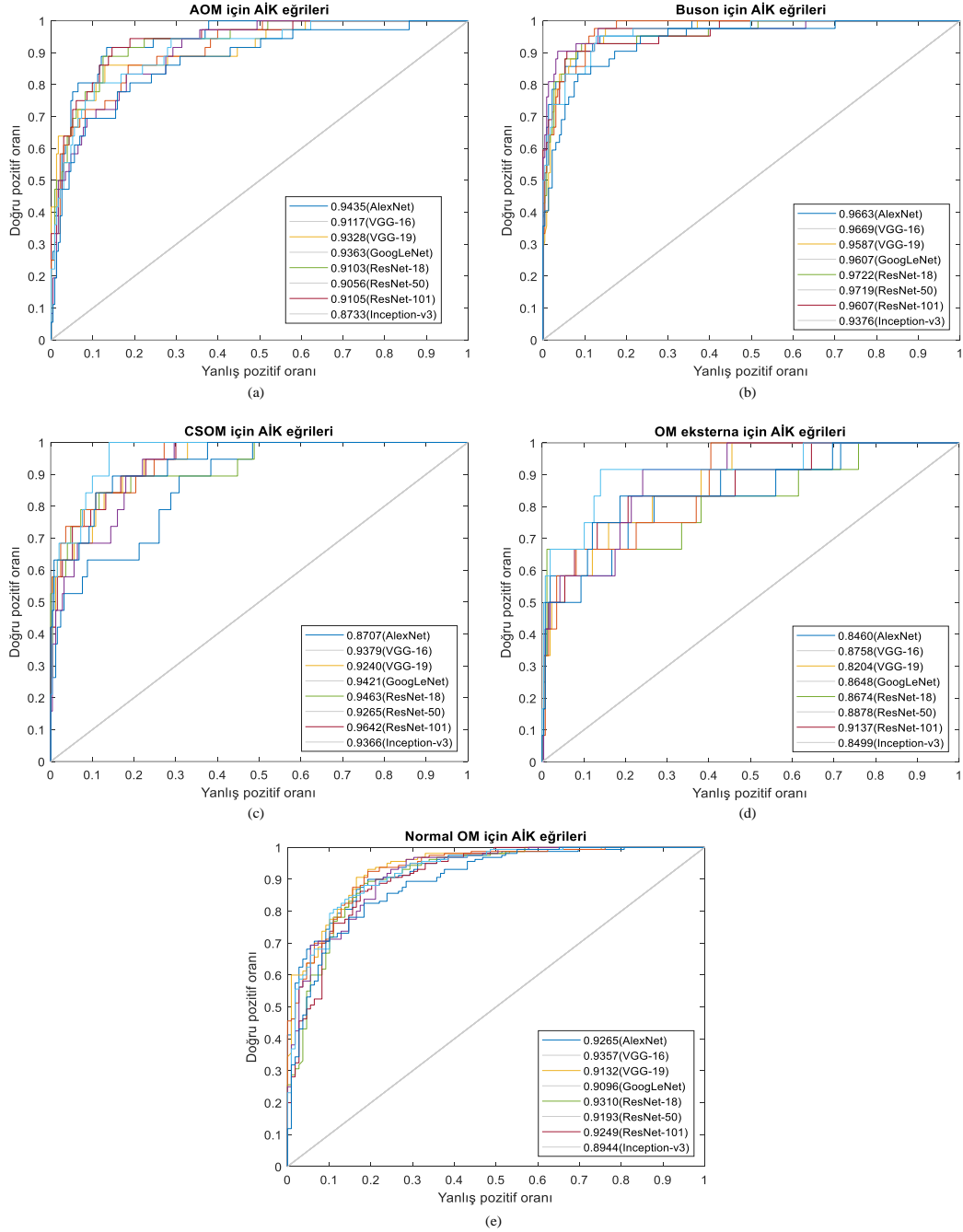
22	1	2	0	11
1	33	0	1	7
2	1	11	1	4
2	2	1	3	4
9	12	0	0	139

(e) Inception-v3

Şekil 5. Modellere ait hata matrisleri

Tablo 4. Performans sonuçları

Modeller	Doğruluk (%)	Duyarlılık (%)	Özgüllük (%)
AlexNet	80.67	64.58	93.22
VGG-16	81.78	69.15	93.89
VGG-19	82.16	73.06	93.83
GoogLeNet	78.81	64.40	92.70
ResNet-18	80.30	63.59	93.32
ResNet-50	81.41	64.96	93.08
ResNet-101	79.55	65.83	92.63
Inception-v3	77.32	61.89	98.22

**Şekil 6.** Modellerin sınıflara ait AİK eğrileri (a) AOM (b) Buşon (c) CSOM (d) OM eksterna (e) normal

4. Tartışma

Bu bölümde öncelikle literatürde OM teşhisine hesaplamalı yöntemler ile yaklaşan çalışmalar odağa alınmıştır. Daha sonra, kullanılan yöntemler, kayıt sayıları, sınıf sayıları ve sınıflandırma başarımları da dikkate alınarak bir tartışma gerçekleştirilmiştir. Temel amaç otology alanında yapılan hesaplamalı yaklaşımların avantaj ve dezavantajlarını kıyaslamaktır. İlgili çalışmalar Tablo 5’de özetlenmiştir.

Literatürde yer alan ilgili çalışmalar incelendiğinde, genel olarak önışleme, bölütleme, özellik çıkarma, özellik seçme ve makine öğrenmesi yöntemlerine dayalı olarak sınıflandırma işleminin gerçekleştirildiği görülmektedir [11,12,14–17]. Özellik çıkarma ve özellik seçme algoritmaları zaman alıcı ve uygulama açısından maliyetli yöntemlerdir. Derin evrışimsel sinir ağlarına dayalı önerilen model, özellik çıkarma ve özellik seçme algoritmalarını kullanmadan, doğrudan veriden öğrenme imkânı sunmaktadır. Önerilen yöntem bu açıdan büyük bir avantaja sahiptir.

İlgili çalışmalarda kullanılan veri setleri dikkate alınarak bir inceleme gerçekleştirildiğinde, deneysel çalışmalarda özel veri setlerinin kullanıldığı ve ilgili veri setlerine açık erişimin olmadığı görülmektedir. Bu açıdan OM teşhisi için açık erişimli ilk veri seti araştırma gurubumuz tarafından alana kazandırılmıştır. Bu durum, farklı algoritma ve modellerin test edilmesini sağlamak üzere alana önemli bir katkı sağlayacaktır. Veri setlerinde yer alan sınıf sayıları dikkate alındığında ise en az iki en fazla beş sınıfa sahip problemler üzerinde çalışmaların yapıldığı görülmektedir. Önerilen model beş sınıflı sınıflandırma görevinde %82.16 ile en yüksek sınıflandırma doğruluğunu sağlamıştır. Ayrıca deneysel çalışmalarda kullanılan kayıt sayıları göz önüne alındığında, bu açıdan deneysel çalışmaların en geniş veri seti üzerinde gerçekleştirildiği açıktır.

Tablo 5. İlgili çalışmaların kıyaslanması

Yöntemler	Kayıt sayısı	Sınıf sayısı	Doğruluk (%)
Global imge özellikleri, en yakın komşu algoritması, karar ağacı, doğrusal ayırt edici analiz, Naive Bayes, DVM [15].	186	2	73.11
Renk dağılımları, Bayesian karar kuralları [12].	100	3	59.90
Kelime ve Gramer setleri karar ağacı [11].	181	3	89.90
Aktif kontur bölütlemesi, lokal ikili özellikler, AdaBoost [14].	865	4	88.06
Görsel özellikler ve karar ağacı [16].	486	5	80.61
Görsel özellikler, karar ağaçları, sinir ağları [17].	389	5	81.58
Bu çalışma, derin evrışimsel sinir ağları.	898	5	82.16

Derin evrışimsel modellerin karar destek sistemlerinde başarılı bir şekilde kullanımını sağlamak üzere geniş ölçekli veri setlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Hastalıklara ait tüm durumları kapsayan bir veri seti elde etmek, pratikte çok zor hatta zaman zaman imkânsızdır. Bu nedenle derin evrışimsel sinir ağları gibi eğitim sırasında geniş ölçekli veri setlerine ihtiyaç duyan modellerin eğitilmesi için yeterli verinin sağlanması ciddi bir zorluk olarak ortaya çıkmaktadır. Bu da önerilen yöntemin en büyük dezavantajıdır. Bu nedenle dokuz farklı OM tipini içeren orijinal veri setindeki dört sınıf, yetersiz veri sayısı nedeniyle bu çalışmada dikkate alınmamıştır. Buna karşın beş sınıflı bir problem olarak ele alınan OM teşhisi için umut verici sonuçlar elde edilmiştir.

5. Sonuç ve Öneriler

OM dünya genelinde sıklıkla karşılaşılan ve yaygın olarak görülen bir rahatsızlıktır. OM hastalıklarının zamanında teşhis edilememesi ve uygun tedavi programının uygulanamaması işitme, konuşma ve bilişsel rahatsızlıklara neden olabilmektedir. Ayrıca alanda, tanı sürecinde gözlemciler arasında değişkenlikler gözlenmekte ve bilgisayar-destekli sistemlerin uzmanlar tarafından yeterince benimsenmediği görülmektedir. Bu dezavantajların üstesinden gelmek üzere bu çalışmada derin evrışimsel sinir ağlarına dayalı bütünleşik bir tanı modeli önerilmiştir.

Sekiz farklı önceden eğitilmiş derin evrışimsel model çalışma kapsamında değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalar, araştırma gurubumuz tarafından oluşturulmuş ve açık-erişimli olarak

araştırmacıların kullanımına açılmış bir veri seti üzerinde gerçekleştirilmiştir. Beş farklı OM türü dikkate alınarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalar kapsamında %82.16'lık sınıflandırma doğruluğu elde edilmiştir. Sonuçlar önerilen modelin OM teşhisi için etkin ve verimli bir yöntem olduğunu doğrulamıştır. OM teşhisinin daha objektif bir şekilde gerçekleştirilmesi ve uzmanların tanı sürecini desteklemesi açısından önerilen model umut verici sonuçlar üretmiştir.

Gelecek çalışmalarda farklı derin evrimsel sinir ağı mimarileri dikkate alınarak daha üstün sınıflandırma başarımı verebilecek modellerin geliştirilmesi üzerinde çalışmaların yapılması planlanmaktadır.

Teşekkür

Verilerin toplanması sırasında harcadığı yoğun emeklerden dolayı Erdal BAŞARAN'a ve araştırmaya yön veren katkılarından dolayı Dr. Yüksel ÇELİK'e, ayrıca CTG Araştırma Gurubunun tüm üyelerine teşekkür ederim.

Veri Erişilebilirliği

Bu çalışmada kullanılan veri setine araştırma gurubumuzun web sayfasından erişebilirsiniz. <http://www.ctganalysis.com/Category/otitis-media>.

Kaynaklar

- [1] Vanneste P., Page C. 2016. Otitis media with effusion in children: Pathophysiology, diagnosis, and treatment. A review, *J. Otol.*, 14: 33–39.
- [2] Pichichero M.E. 2013. Otitis Media, *Pediatr. Clin. North Am.*, 60: 391–407.
- [3] Anggraeni R., Carosone-Link P., Djelantik B., Setiawan E.P., Hartanto W.W., Ghanie A., Utama D.S., Lukman E., Winarto S., Dewi A.M.K., Rahardjo S.P., Djamin R., Mulyani T., Mutyara K., Kartasasmita C.B., Simões E.A.F. 2019. Otitis media related hearing loss in Indonesian school children, *Int. J. Pediatr. Otorhinolaryngol.*, 125: 44–50.
- [4] Öz F., Kaytaz A., Aksoy E. 2008. Otitis media, *I.U. Cerrahpasa Tıp Fak. Surekli Tıp Egit, Etkinlikleri*, pp.71–84.
- [5] Shah-Becker S., Carr M. M. 2018. Current management and referral patterns of pediatricians for acute otitis media, *Int. J. Pediatr. Otorhinolaryngol.* 113: 19–21.
- [6] Shaikh N., Kurs-Lasky M., Hoberman A. 2019. Modification of the acute otitis media symptom severity scale, *Int. J. Pediatr. Otorhinolaryngol.* 122: 170–174.
- [7] Edetanlen E.B., Saheeb B.D. 2019. Otitis media with effusion in Nigerian children with cleft palate: incidence and risk factors, *Br. J. Oral Maxillofac. Surg.* 57: 36–40.
- [8] Sanna M., Russo A., Caruso A., Taibah A., Piras G. 2017. *Color Atlas of Endo-Otology*, Thieme.
- [9] Diagnosis and management of acute otitis media. 2004. <https://pediatrics.aappublications.org/content/pediatrics/113/5/1451.full.pdf>. (Erişim Tarihi: 01/08/2019).
- [10] Goggin L.S., Eikelboom R.H., Atlas M.D. 2007. Clinical decision support systems and computer-aided diagnosis in otology, *Otolaryngol. Neck Surg.*, 136: 21–26.
- [11] Kuruvilla A., Shaikh N., Hoberman A., Kovačević J. 2013. Automated diagnosis of otitis media: vocabulary and grammar, *J. Biomed. Imaging.*, 1-15.
- [12] Vertan C., Gheorghe D.C., Ionescu B. 2011. Eardrum color content analysis in video-otoscopy images for the diagnosis support of pediatric otitis, *ISSCS 2011 - Int. Symp. Signals, Circuits Syst. Proc.* pp.129–132.
- [13] Junior H., Comunello E., Costa S., Dornelles C.C. 2007. Computational Techniques for Accompaniment and Measuring of Otology Pathologies, *IEEE Int. Symp. Comput. Med. Syst.*, IEEE, Maribor, Slovenia.
- [14] Shie C.K., Chang H.T., Fan F.C., Chen C.J., Fang T.Y., Wang P.C. 2014. A hybrid feature-based segmentation and classification system for the computer aided self-diagnosis of otitis media, *36th Annu. Int. Conf. IEEE Eng. Med. Biol. Soc. EMBC 2014*, pp.4655–4658.

- [15] Mironica I., Vertan C., Gheorghe D.C. 2011. Automatic pediatric otitis detection by classification of global image features, E-Health Bioeng. Conf., pp.1–4.
- [16] Myburgh H.C., van Zijl W.H., Swanepoel D., Hellström S., Laurent C. 2016. Otitis Media Diagnosis for Developing Countries Using Tympanic Membrane Image-Analysis, EBioMedicine., 5: 156–160.
- [17] Myburgh H.C., Jose S., Swanepoel D.W., Laurent C. 2018. Towards low cost automated smartphone- and cloud-based otitis media diagnosis, Biomed. Signal Process. Control., 39: 34–52.
- [18] Altuntaş Y., Cömert Z., Kocamaz A.F. 2019. Identification of haploid and diploid maize seeds using convolutional neural networks and a transfer learning approach, Comput. Electron. Agric. 163: 1-11.
- [19] Cömert Z., Kocamaz A.F. 2019. Fetal Hypoxia Detection Based on Deep Convolutional Neural Network with Transfer Learning Approach, R. Silhavy (Ed.), Softw. Eng. Algorithms Intell. Syst., Springer International Publishing, Cham. pp.239–248.
- [20] Zhao Z., Zhang Y., Comert Z., Deng Y. 2019. Computer-Aided Diagnosis System of Fetal Hypoxia Incorporating Recurrence Plot With Convolutional Neural Network, Front. Physiol., 10: 1-14.
- [21] Cıbuk M., Budak U., Guo Y., Ince M.C., Sengur A. 2019. Efficient deep features selections and classification for flower species recognition, Measurement., 137: 7–13.
- [22] Guo Y., Budak Ü., Şengür A. 2018. A novel retinal vessel detection approach based on multiple deep convolution neural networks, Comput. Methods Programs Biomed., 167 : 43–48.
- [23] Deniz E., Sengür A., Kadiroglu Z., Guo Y., Bajaj V., Ü. Budak. 2018. Transfer learning based histopathologic image classification for breast cancer detection. Heal. Inf. Sci. Syst. 6: 1-7 .
- [24] Krizhevsky A., Sutskever I., Hinton G.E. 2012. ImageNet Classification with Deep Convolutional Neural Networks, Proc. 25th Int. Conf. Neural Inf. Process. Syst. - Vol. 1, Curran Associates, Inc. pp.1097–1105, USA.
- [25] Simonyan K., Zisserman A. 2014. Very deep convolutional networks for large-scale image recognition. ArXiv Prepr. ArXiv1409.1556.
- [26] Szegedy C., Liu W., Jia Y., Sermanet P., Reed S., Anguelov D., Erhan D., Vanhoucke V., Rabinovich A. 2015. Going deeper with convolutions, IEEE Conf. Comput. Vis. Pattern Recognit., IEEE, pp.1–9.
- [27] He K., Zhang X., Ren S., Sun J. 2016. Deep residual learning for image recognition, Proc. IEEE Conf. Comput. Vis. Pattern Recognit., pp. 770–778, Las Vegas, NV, USA.
- [28] Szegedy C., Vanhoucke V., Ioffe S., Shlens J., Wojna Z. 2016. Rethinking the Inception Architecture for Computer Vision, IEEE Conf. Comput. Vis. Pattern Recognition.
- [29] Gómez-Ríos A., Tabik S., Luengo J., Shihavuddin A.S.M., Krawczyk B., Herrera F. 2019. Towards highly accurate coral texture images classification using deep convolutional neural networks and data augmentation, Expert Syst. Appl., 118: 315–328.
- [30] Mesut T., Burhan E. 2019. Biyomedikal Görüntülerde Derin Öğrenme ile Mevcut Yöntemlerin Kıyaslanması, Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilim. Derg., 31: 109–121.
- [31] Lecun Y., Bottou L., Bengio Y., Haffner P. 1998. Gradient-based learning applied to document recognition, Proc. IEEE, pp.2278–2324.
- [32] Cömert Z., Kocamaz A.F. 2018. Open-access software for analysis of fetal heart rate signals, Biomed. Signal Process. Control. 45: 98–108.
- [33] Kazandi M., Sendag F., Akercan F., Terek M.C., Gundem G. 2003. Different types of variable decelerations and their effects to neonatal outcome, Singapore Med. J., 44: 243–247.
- [34] Diker A., Cömert Z., Avcı E. 2017. A Diagnostic Model for Identification of Myocardial Infarction from Electrocardiography Signals, Bitlis Eren Univ. J. Sci. Technol., 7: 132–139.
- [35] Diker A., Cömert Z., Avcı E., Velappan S. 2018. Intelligent system based on Genetic Algorithm and support vector machine for detection of myocardial infarction from ECG signals, 26th Signal Process. Commun. Appl. Conf., pp.1–4.

Araştırma Makalesi / Research Article

Bir Mobilya Fabrikasındaki Doğal Gaz Yakıtlı Kazanın Ekserji Analizi

Abdulsamed GÜNEŞ¹, Gülşah ÇAKMAK^{2*}

¹Fırat Üniversitesi Elazığ Organize Sanayi Bölgesi Meslek Yüksek Okulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, Elazığ,

²Fırat Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Elazığ
(ORCID: 0000-0002-8652-3720) (ORCID: 0000-0001-6809-2421)

Öz

Dünyadaki teknolojik gelişmelere paralel olarak, enerji tüketim miktarlarındaki artış sınırlı enerji kaynaklarının daha verimli kullanılmasının gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Kullanmakta olduğu enerjinin büyük bir bölümünü ithal etmekte olan ülkemizin genel enerji tüketimi içerisinde ısıtma ve soğutma sistemlerinin payı önemli bir yer kaplamaktadır. Bu sistemlere ekserji analizinin uygulanması sistem veriminin değerlendirilmesinde önemli bir parametredir. Bu çalışmada, Elazığ'da bulunan bir mobilya fabrikasında yakıt olarak doğal gaza dönüştürülen bir buhar kazanına termodinamiğin ikinci kanunu uygulanarak ekserji analizi yapılmıştır. Yapılan analiz sonucu buhar kazanı ekserji kaybı 15678,19 kW, ekserji verimi ise %56 olarak hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Doğalgaz, Tesisat, Endüstriyel, Dönüşüm, Ekserji.

Exercise Analysis of Natural Gas Fuel Boiler of a Furniture Plant

Abstract

In parallel with the technological developments in the world, the increase in the amount of energy consumption has revealed the necessity of more efficient use of limited energy resources. The share of heating and cooling systems in the overall energy consumption of our country, which imports a large part of the energy it is using, occupies an important place. Exergy analysis is an important parameter in the evaluation of system efficiency. In this study, exergy analysis was performed by applying the second law of thermodynamics to a steam boiler which was converted into natural gas as a fuel in a furniture factory in Elazığ. As a result of the analysis, the exergy loss of the boiler was calculated as 15678,19 kW and the exergy yield was 56%.

Keywords Natural gas, Installation, Industrial, Transformation, Exergy.

1. Giriş

Dünyadaki teknolojik gelişmelerle birlikte enerji tüketim miktarlarındaki artış enerji kaynaklarının daha verimli kullanılmasını gerekli hale getirmiştir. Hava kirliliğinin de önemli bir sorun haline geldiği günümüzde yakıt olarak katı ve sıvı yakıt kullanan kazanların doğal gaza dönüşümü hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Doğal gaz yer kabuğunun içindeki fosil kaynaklı bir çeşit yanıcı gaz karışımıdır. Doğal gazın büyük bölümü, metan gazı adı verilen hidrokarbon bileşiğinden oluşur. Diğer bileşenleri; etan, propan, bütan gazlarıdır. Doğalgaz kullanımından sonra açığa çıkan atık gaz içindeki karbon dioksit (CO₂) miktarı diğer yakıtların yanması sonucu açığa çıkan atık gazlara göre minimum miktardadır.

Tesislerin hayati alanı olan termik santrallerde teknik donanımlar ve yakıt harcamaları önemli bir yer tutmaktadır. Doğal gaz sanayide doğrudan işlemlerde veya termik santrallerde enerji üretiminde diğer yakıtlara alternatif olarak kullanılmaktadır. Yavuz, doğal gazın ülkemizde sanayi tesislerinde de kullanılmaya başlanması sonucu gerek duyulan endüstriyel tesislerin doğal gaza dönüşümü esaslarını ayrıntılı ve pratik örneklerle açıklamıştır [1]. Tezcan, endüstriyel ve büyük

*Sorumlu yazar: gulcakmak@firat.edu.tr

Geliş Tarihi: 01.11.2019, Kabul Tarihi: 27.11.2019

tüketimli tesislerin doğal gaz projelendirme ve dönüşüm teknikleri adı altındaki çalışması ile bu alandaki projelendirmeye katkıda bulunmuştur [2].

Enerjinin niteliğini tespit etmek ve sistem tasarımını optimum verimde yapmak için, termodinamiğin ikinci kanunu çerçevesinde sisteme ekserji analizi uygulanır. Bu analizlerde temel amaç yüksek verim elde etmektir ve buna bağlı olarak kullanılan yakıtın istenilen enerjiye en yüksek oranda çevrilmesi amaçlanır. Bilindiği üzere yakıttan elde edilen enerjinin tamamını istediğimiz iş yapabilme yetkisi olan enerjiye dönüştürmek imkânsızdır. Bu nedenle sistemde meydana gelen tersinmezliklerin tespit edilmesi gerekir. Bahsi geçen ekserji analizleri ile bu tersinmezliklerin neden olduğu yerler tespit edilerek sonuca ulaşılır. Konu ile ilgili literatürde birçok çalışma mevcut olup bu çalışmaların bir kısmı aşağıda verilmiştir. Çengel ve Boles [3], termodinamiğin birinci ve ikinci kanununun çalışılan sistemlere uygulanarak sistemin enerji ve ekserji analizlerinin yapılmasının sistem veriminin değerlendirilmesinde en gerekli parametreler olduğunu örneklerle açıklamışlardır. Ahmadi ve Toghray [4], termodinamiğin birinci ve ikinci kanunlarının uygulandığı türbin, yoğunlaştırıcı ve buhar kazanının projenin optimizasyonu amacıyla yapılan analizler sonucu tespit ettikleri verimlilik değerlerinin gaz yakıt ile çalışan kazanlarda katı ve sıvı yakıtlı kazanlara oranla daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Saidur ve arkadaşları [5], ikinci kanun veya ekserji veriminin kullanılabilir maksimum enerji kavramının analiz edilmesiyle mevcut toplam enerjiden en fazla yararlanma oranı olarak kullanıldığını belirtmişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda verimi; çıkan ekserjinin girenlere oranı olarak belirtmişlerdir. Kayıp ekserjinin ise tersinmezliğe eşit olduğunu, yani sisteme giren toplam ekserjinin çıkan enerji ile tersinmezlik miktarının toplamı olduğunu açıklamışlardır.

Dinçer ve Al Muslim [6], tarafından Rankine çevrimi ile çalışan güç santrallerine termodinamik analizler yapılarak sisteme enerji ve ekserji analizleri uygulanmış ve sistem değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmada, kazan sıcaklığı ve basıncı, yakıt farklılığı ve debi gibi farklı parametrelere sahip kazanlarda elde edilen enerji ve ekserji verimleri, katalog ve literatür çalışmalarıyla kıyaslanmış ve değerlendirmeler yapılmıştır. Sistemlerin verim artırımı ve optimizasyonunda enerji ve ekserji analizlerinin yüksek oranda gereklilik arz ettiği belirtilmiştir. Çomaklı ve Terhan [7], atık baca gazındaki kayıp ısıdan yararlanmak ve bu ısıdan santrale yakın bir binanın ısıtılması amacıyla doğal gaz yakıtlı bir kazandan çıkan baca gazının ekserji analizini yaparak; yapılacak olan projenin verimliliğini hesaplamışlardır. Şahin ve arkadaşları [8], Karabük Demir Çelik Fabrikasındaki güç santraline enerji ve ekserji analizlerini uygulamış ve bu analizler sonucunda her bir ünitenin enerji kayıpları ve tersinmezliklerini belirlemişlerdir. Ayrıca üniteler tersinmezliklere göre karşılaştırılmış ve verim artırıcı bazı önemli öneriler yapılmıştır.

Bu çalışmada; Elazığ'da bulunan yüksek enerji tüketimli bir mobilya fabrikasında doğal gaza dönüşümü yapılan bir kazanda gerçekleştirilen dönüşümün faydasını tespit etmek için ekserji analizi yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bilindiği üzere yakıttan elde edilen enerjinin tamamını istediğimiz iş yapabilme yetkisi olan enerjiye dönüştürmek imkânsızdır. Bu nedenle sistemde meydana gelen tersinmezliklerin tespit edilmesi gerekir. Bahsi geçen ekserji analizi ile de bu tersinmezliklerin neden olduğu yerler tespit edilir ve bu şekilde sonuca ulaşılır.

Termodinamiğin ikinci kanunu enerjinin niteliğini, iş yapabilme kapasitesini ve bir hal değişimi sırasında bu niteliğin negatif yönde nasıl azaldığını hesaplamak için çeşitli yöntemler ortaya koyar [9]. İkinci kanun veya ekserji verimi kullanılabilir maksimum enerji kavramının yorumlanması ile mevcut toplam enerjiden en fazla yararlanma oranı olarak kullanılır. Verim bir sistemde çıkan ekserjinin giren ekserjilere oranı olarak ifade edilebilir. Kayıp ekserji ise tersinmezliğe eşittir, yani sisteme giren toplam ekserji çıkan enerji ile tersinmezlik miktarının toplamına eşit demektir. Buna göre verim ifadesi;

$$\Psi = \text{Ürün Ekserjisi} / \text{Toplam Giren Ekserji} \quad (1)$$

şeklinde yazılır.

Akışkanlarda ekserji analizi için; maddenin manyetik, elektrik ve nükleer enerjileri ve yüzey gerilimleri ihmal edilerek ekserjiyi kinetik, potansiyel, kimyasal ve fiziksel ekserji olarak dört kısma ayrılabilir ve aşağıdaki formülle gösterilebilir.

$$E_x = E_{x,K} + E_{x,P} + E_{x,C} + E_{x,F} \quad (2)$$

Hareketsiz olan sistemlerde de potansiyel ve kinetik ekserjiler sıfır olarak kabul edilir ve toplam ekserji fiziksel ve kimyasal ekserjilerin toplamına eşit olur [10].

$$E_x = E_{x,F} + E_{x,C} \quad (3)$$

3. Uygulama ve Başarımlar

Bu çalışmada Elazığ'da bulunan bir mobilya fabrikasındaki doğal gaz ile çalışan buhar kazanına termodinamiğin ikinci kanunu uygulanarak ekserji analizi yapılmıştır. Analiz işleminin yapıldığı buhar kazanı 112 °C sıcaklık ve 5 bar basınçta besleme suyu girişi ile 30 ton buharı 390°C sıcaklık ve 20 bar basınçta üretmektedir.

3.1. Buhar Kazanı Besleme Suyu Analizi

Besleme suyu ekserjisi suyun kinetik ve potansiyel ekserjilerinin sıfır kabul edilerek suyun kimyasal ve fiziksel ekserji analizleri sonucu hesaplanan değerlerin toplamıyla bulunmaktadır.

Besleme suyu kimyasal ekserjisi aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır;

$$E_{x(kim, su)} = R \times T_0 \times \ln(P_d/P_k) \quad (4)$$

($T_0 = 25^\circ\text{C}$ suyun doyma basıncı $P_d = 0,031$ bar, kısmi basıncı $P_k = 0,0088$ bar)

Besleme suyu fiziksel ekserjisi, termodinamik tablolardan 112°C sıcaklık ve 5 bar basınç şartlarında entalpi ve entropi değerleri elde edilerek aşağıdaki eşitlikle hesaplanmaktadır.

$$E_{x(fiz, su)} = (h-h_0) - T_0 \times (s-s_0) \quad (5)$$

3.2. Buhar Analizi

Kazandan çıkan buharın toplam ekserjisi, aşağıda verilen şartlardaki buharın fiziksel ekserjisinden meydana gelmektedir. Buharın fiziksel ekserjisi;

$$E_{x(fiz, buhar)} = (h-h_0) - T_0 \times (s-s_0) \quad (6)$$

Bağıntısı yardımıyla kazandan çıkan 390 °C sıcaklıktaki ve 20 bar basınçtaki buharın fiziksel özellikleri termodinamik tablolardan alınan veriler kullanılarak hesaplanmıştır.

3.3. Yakıt Analizi

Gaz yakıtların ekserjisi, yakıtların fiziksel ve kimyasal ekserjileri toplamından oluşmaktadır. Fiziksel ve kimyasal ekserjiler sırasıyla aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmaktadır;

$$E_{x(fiz, yakıt)} = C_{p, yakıt} \times [(T-T_0) - T_0 \times \ln(T/T_0)] + R \times T_0 \times \ln(P/P_0) \quad (7)$$

$$E_{x(kim, yakıt)} = \phi \times H_{u, yakıt} \quad (8)$$

(40°C sıcaklık ve 2,85 kPa basınçtaki yakıt için özgül ısı değeri 28,350 kJ/kgK ve ϕ değeri 1,18 alınarak hesaplamalar yapılmıştır.)

3.4. Temiz Hava Analizi

Yanma olayının gerçekleşmesi için kazana giren temiz havanın ekserji hesabı, havanın kimyasal ve fiziksel ekserjileri toplamından meydana gelmektedir. Havanın fiziksel ve kimyasal ekserjileri aşağıdaki formüller ile hesaplanmaktadır [11].

$$EX_{kim, hava} = \sum n_i \times EX_{kim, hava, i} + R \times T_0 \times \sum n_i \times \ln n_i \quad (9)$$

$$EX_{fiz, hava} = C_{p, hava} \times [(T - T_0) - T_0 \times \ln(T/T_0)] + R \times T_0 \times \ln(P/P_0) \quad (10)$$

Atmosferden kazana normal şartlarda giren havanın nemli hava bileşenlerinin molar debi, molar oran ve kimyasal ekserjileri aşağıdaki Tablo 1'de verilmiştir [10].

Tablo 1. Nemli hava bileşenleri değer tablosu

	N₂	O₂	H₂O
Molar debi (kmol/s)	1,500	0,410	0,006
Molar oranlar (n)	0,787	0,209	0,003
Molar kimyasal ekserjiler (kJ/kmol)	718,41	3966,52	11690,88

3.5. Baca Gazı Analizi

Yanma olayının gerçekleşmesi için kazan giren temiz havanın ekserji hesabı, havanın kimyasal ve fiziksel ekserjileri toplamından meydana gelmektedir. Kazanda yanma sonucu açığa çıkan baca gazı O₂, H₂O, CO₂, ve N₂ bileşenlerini ihtiva eder. Kazana giren temiz havanın fiziksel ve kimyasal ekserjileri aşağıdaki formüllerle hesaplanmaktadır.

$$EX_{kim, bc} = \sum n_i \times EX_{kim, bc, i} + R \times T_0 \times \sum n_i \times \ln n_i \quad (11)$$

$$EX_{fiz, bc} = C_{p, bc} \times [(T - T_0) - T_0 \times \ln(T/T_0)] + R \times T_0 \times \ln(P/P_0) \quad (12)$$

Bu bileşenlerin molar debi, molar oran ve kimyasal ekserjileri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Ekserji analizinde baca gazı bileşenleri değer tablosu

	N₂	O₂	H₂O	CO₂
Molar debi (kmol/s)	0,351	0,021	0,075	0,15
Molar oranlar (n)	0,63	0,03	0,15	0,19
Molar kimyasal ekserjiler (kJ/kmol)	733,4	3970,2	11710,1	20140,2

3.6. Ekserji Verimi

Buhar kazanında meydana gelen ekserji kaybı yani toplam tersinmezlikler miktarı, sisteme giren toplam ekserji toplamından sistemden çıkan ekserjileri farkından hesaplanmaktadır.

$$\sum EX_{kayıp} = \sum EX_{giren} - \sum EX_{çıkan} \quad (13)$$

$$\sum EX_{giren} = EX_{bes. suyu} + EX_{hava} + EX_{yakıt}$$

$$\sum EX_{çıkan} = EX_{bc} + EX_{buhar}$$

Ekserji verimi de aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$\eta_{II, yasa} = \Psi = \sum EX_{giren} - \sum EX_{çıkan} / EX_{yakıt} = 1 - \sum EX_{kayıp} / EX_{yakıt} \quad (14)$$

Yapılan ekserji verimi hesabı Tablo 3'de, ekserji hesaplamalar ise Tablo 4'de verilmiştir. Buhar kazanı ekserji kaybı 15678,19 kW ve ekserji verimi %56 olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin kok gazı, konverter gazı ve yüksek fırın gazının yakıldığı gaz yakıtlı buhar kazanı için 21185,81 kW ve % 46 olduğu belirtilmiştir [10].

Tablo 3. Ekserji Verimi Hesabı

	$\sum Ex_{giren} = 3882,33 + 56,89 + 28088,56 = 35708,78 \text{ kW}$	(13)
Ekserji Verimi	$\sum Ex_{çıkan} = 3208,09 + 16822,5 = 20030,59 \text{ kW}$	
	$\sum Ex_{kayıp} = 35708,78 - 20030,59 = 15678,19 \text{ kW}$	
	$\eta_{II, yasa} = \Psi = 1 - 15678,19/35708,78 = 0,56$	(14)

Tablo 4. Ekserji Hesaplamaları

Ekserji	Hesaplamalar	Açıklama	Formül
Besleme Suyu	$Ex_{(kim, su)} = 8,314 \times 298 \times \ln(0,031/0,0088) = 3119,8 \text{ kJ/kmol}$	($T_o = 25^\circ\text{C}$ suyun doyma basıncı $P_d = 0,031 \text{ bar}$, kısmi basıncı $P_k = 0,0088 \text{ bar}$)	(4)
	$Ex_{(fiz, su)} = (469,8 - 104,81) - 298 \times (1,44 - 0,367) = 45,29 \text{ kJ/kg}$	112°C için $h_{112^\circ\text{C}} = 469,8 \text{ kJ/kg}$, $s_{112^\circ\text{C}} = 1,44 \text{ kJ/kg}$, 25°C için $h_{25^\circ\text{C}} = 104,81 \text{ kJ/kg}$, $s_{25^\circ\text{C}} = 0,367 \text{ kJ/kgK}$	(5)
Buhar	$Ex_{(fiz, buhar)} = (3137,8 - 104,81) - 298 \times (6,9563 - 0,367) = 1060,45 \text{ kJ/kg}$	390°C için $h_{390^\circ\text{C}} = 3137,8 \text{ kJ/kg}$, $s_{390^\circ\text{C}} = 6,9563 \text{ kJ/kgK}$ 25°C için $h_{25^\circ\text{C}} = 104,81 \text{ kJ/kg}$, $s_{25^\circ\text{C}} = 0,367 \text{ kJ/kgK}$	(6)
Yakıt	$Ex_{(fiz, yakıt)} = 28,350 \times [(313 - 298) - 298 \times \ln(313/298)] + 8,314 \times 298 \times \ln(104,175/101,325) = 61,78 \text{ kJ/kmol}$	(40°C sıcaklık ve $2,85 \text{ kPa}$ basınçtaki yakıt için $C_{p, yakıt}$, $28,350 \text{ kJ/kgK}$ ve ϕ , $1,18$ tespit edilmiştir.)	(7)
	$Ex_{(kim, yakıt)} = 1,18 \times 8250 \times 4,18 = 40693,2 \text{ kJ/Nm}^3$	NOT: Yakıtın kimyasal eksejisinin benzer kazanlara kıyasla daha yüksek çıkmasının sebebi olarak; yeni dönüşümü yapılan sisteme alınan yeni kazanda yanmanın tam olarak yapılmasına ek olarak kayıp ve kaçakların düşük olması gösterilebilir.	(8)
Temiz Hava	$Ex_{kim, hava} = (0,787 \times 718,41) + (0,209 \times 3966,52) + (0,003 \times 11690,88) + 8,314 \times 298 \times [0,003 \times \ln(0,003) + 0,209 \times \ln(0,209) + 0,787 \times \ln(0,787)] = 104,51 \text{ kJ/kmol}$		(9)
	$Ex_{fiz, hava} = 1,02 \times [(458 - 298) - 298 \times \ln(458/298)] + 8,314 \times 298 \times \ln(104,175/101,325) = 102,66 \text{ kJ/kmol}$	($C_{p, hava} = 1,02 \text{ kJ/kmolK}$, $T = 458 \text{ K}$, $P = 2,85 \text{ kPa}$)	(10)
Baca Gazı	$Ex_{kim, bc} = [(0,63 \times 733,4) + (0,03 \times 3970,2) + (0,15 \times 11710,1) + (0,19 \times 20140,2)] - 8,314 \times 298 \times [0,63 \times \ln(0,63) + 0,03 \times \ln(0,03) + 0,15 \times \ln(0,15) + 0,19 \times \ln(0,19)] = 3695,58 \text{ kJ/kmol}$		(11)
	$Ex_{fiz, bc} = 5,98 \times [(449 - 298) - 298 \times \ln(449/298)] + 8,314 \times 298 \times \ln(108,575/101,325) = 4760,49 \text{ kJ/kmol}$	($C_{p, bc} = 5,98 \text{ kJ/kmolK}$, $T = 449 \text{ K}$, $P = 7,25 \text{ kPa}$)	(12)

4. Sonuç ve Öneriler

Ekserji; bir sistemin bir referans çevreyle denge haline gelirken madde veya enerji akışıyla üretilebilecek maksimum miktarda iş olarak tanımlanır. Ekserji analizi; enerjinin niteliğini tespit etmek ve tespit edilen veriler ışığında hesaplama ve boyutlandırma işlemlerini elde etmek için yapılır. Tüm bu analiz ve hesaplamalarda temel amaç, yüksek verim elde etmek ve buna bağlı olarak kullanılan yakıtın istenilen enerjiye en yüksek oranda çevrilmesidir. Bu bağlamda üzerinde çalıştığımız sistemi değerlendirmek amacıyla termodinamiğin ikinci kanununun sisteme uygulanarak ekserji analizlerinin yapılması sistem veriminin değerlendirilmesinde en gerekli parametrelerden biridir. Bu çalışmada doğal gaz ile çalışan bir buhar kazanına termodinamiğin ikinci kanunu uygulanarak ekserji analizi yapılmıştır. Bu analizlerle hesaplanan ekserji kaybının 15678,19 kW, ekserji veriminin ise % 56 olduğu hesaplanmıştır. Ekserji analizi; enerji sistemlerin analizinde önemli bir araçtır. Çünkü mevcut sistemlerdeki verimsiz bölgelere müdahale etmek suretiyle bu bölgelerdeki verimi azaltarak daha verimli sistemler tasarlamayı mümkün hale getirmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, “Yüksek tüketimli endüstriyel tesislerin doğal gaza dönüşümü, enerji ve ekserji analizi” başlıklı yüksek lisans tezi esas alınarak hazırlanmıştır.

Kaynaklar

- [1] Yavuz H. 2015. Endüstriyel ve Büyük Tüketimli Tesislerde Doğal Gaz Kullanımı ve Uygulama Esasları. TMMOB, Ankara.
- [2] Tezcan G. 2013. Endüstriyel ve Büyük Tüketimli Tesislerin Doğal Gaz Projelendirme ve Dönüşüm Teknikleri. <https://www.slideshare.net/Cagandroid/endstryel-ve-byk-tketml-tesslern-doal-gaz-projelendrme-ve-dnm-teknkler> (Erişim Tarihi: 21.05.2013).
- [3] Çengel A.Y., Boles A.M. 2000. Thermodynamics an Engineering Approach. Mc Graw Hill, New York, USA.
- [4] Ahmadi G.R., Toghray D. 2015. Energy and Exergy Analysis of Montazeri Steam Power Plant In Iran, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 56: 454-463.
- [5] Saidur R., Ahamed J.U., Masjuki H.H. 2009. Energy, Exergy and Economic Analysis of Industrial Boilers. Energy Policy, 38: 2188-2197.
- [6] Dincer I., Al-Muslim H. 2001. Thermodynamic Analysis of Reheat Cycle Steam Power Plants. International Journal of Energy Research, 25: 727-739.
- [7] Çomaklı K., Terhan M. 2015. Doğal Gaz Yakıtlı Kazandan Çıkan Atık Baca Gazının Ekserji Analizi. Mühendis ve Makine, 56: 58-64.
- [8] Şahin Z., Kopaç M., Aydın N.Ö. 2011. Gaz Yakıtlı Güç Santralinde Verim Artışının Ekserji Analizi Kullanılarak İncelenmesi. Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, 31: 85-107.
- [9] Kaya M. 2008. Buharlı Güç Çevrim Veriminin Ekserji Analiziyle Belirlenmesi. CBÜ Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi, 1: 9.
- [10] Filiz Ç., Uysal C., Kılıç E., Kurt H. 2014. Bir Buhar Kazanının Enerji ve Ekserji Analizi Yoluyla Performansının Değerlendirilmesi. 2nd International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science, 551-562, 18-20 Haziran, Karabük, Türkiye.
- [11] Turgut E.T., Karakoc T.H., Hepbasli A. 2007. Exergetic Analysis of an Aircraft Turbofan Engine. International Journal of Energy Research, 31: 1383-1397.

Araştırma Makalesi / Research Article

Comparison of heat gain values obtained for building structures with real and constant properties

Zeki ARGUNHAN¹, Hasan OKTAY^{2*}, Recep YUMRUTAŞ³

¹*Department of Mechanical Engineering, Bitlis Eren University, 13100, Bitlis, Turkey*

²*Department of Mechanical Engineering, Batman University, 72060, Batman, Turkey*

³*Department of Mechanical Engineering, University of Gaziantep, 27310, Gaziantep, Turkey*
(ORCID: 0000-0002-3349-3409)(ORCID: 0000-0002-0917-7844)(ORCID: 0000-0001-9006-198X)

Abstract

The magnitude of energy consumption due to the heating and cooling of buildings has led to the demand for increasing the thermal performance of building structures. Many investigations are presented in literature arguing to find the effect of each thermophysical property on the thermal characteristics of building components, while the properties have been assumed as independent of each other. In this context, this paper focuses on the effect of each property on heat gain value utilizing relationships between the measurement values of the thermophysical properties of building structures. In the previous study, 102 new wall samples were produced, their thermophysical properties were tested and expressions among these properties are obtained. In this study, the heat gain values through the structures are computed using the solution of the transient heat transfer problem by using both the obtained expressions between the thermophysical properties and assumptions proposed from the literature. Results obtained for varying and constant thermophysical properties have been compared with those values presented in the literature. The results show that the assumptions are not realistic in a significant number of cases. Moreover, if one of the thermophysical properties of a material is known, heat gain values can be calculated easily for the selected wall or roof types.

Keywords: Building wall, roof, thermophysical properties, heat gain, CFFT

Gerçek ve sabit özellikli bina yapıları için elde edilen ısı kazanç değerlerinin karşılaştırılması

Öz

Binaların ısınması ve soğutulmasından kaynaklanan enerji tüketiminin büyüklüğü, bina yapılarının ısı performansının artırılması talebine yol açmıştır. Literatürde sunulan birçok araştırmada, her termofiziksel özelliğin yapı bileşenlerinin ısı özellikleri üzerindeki etkisini bulmayı tartışılırken, bu çalışmalarda özelliklerin birbirlerinden bağımsız olduğu varsayılmıştır. Bu bağlamda, bu çalışmada, her bir özelliğin bina yapılarının termofiziksel özelliklerinin ölçüm değerleri arasındaki ilişkilerini kullanarak, ısı kazanç değerleri üzerindeki etkilere odaklanılmıştır. Önceki çalışmada 102 yeni duvar numunesi üretilmiş, termofiziksel özellikleri test edilmiş ve bu özellikler arasında ifadeler elde edilmiştir. Bu çalışmada, yapıdaki ısı kazanç değerleri geçici ısı transferi probleminin çözümü kullanılarak hem termofiziksel özelliklerden hem de literatürde ileri sürülen varsayımlardan elde edilen ifadeler kullanılarak hesaplanmıştır. Değişen ve sabit termofiziksel özellikler için elde edilen sonuçlar literatürde sunulan değerlerle karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, varsayımların çok sayıdaki durumda gerçekçi olmadığını göstermektedir. Ayrıca, bir malzemenin termofiziksel özelliklerinden biri biliniyorsa, seçilen duvar veya çatı tipleri için ısı kazanç değerleri kolayca hesaplanabilmektedir.

Anahtar kelimeler: Bina duvarı, çatı, termofiziksel özellikler, ısı kazancı, CFFT

*Sorumlu yazar: hasan.oktay@batman.edu.tr

Geliş Tarihi: 10.11.2019, Kabul Tarihi: 28.11.2019

1. Introduction

A great amount of energy consumption in the world is expended through building heating and cooling systems. Energy requirements of a building for the winter and summer seasons consist of heat losses or gains through walls, ceilings, windows, infiltration, and types of equipment used. Building walls and roofs are responsible for a major portion of heat loss or gains due to their large surface area [1]. Therefore, it is very important to decrease the heat loss or gains of these structures and to improve the thermal comfort of humans lived in the building. The magnitude of heat loss and gains through building structures depends on environmental conditions (ambient air temperature, solar heat flux, ventilation, etc.), design parameters (orientation, solar absorptivity, emissivity, etc.) and thermophysical properties (thermal conductivity, specific heat, density, thickness, etc.) [2]. It is not possible to change environmental conditions. Orientations of buildings may change heat loss or gain an indefinite amount. However, improvements in thermophysical properties of the building structure are possible to decrease heat losses or gains.

Yumrutas et al. [3-5] developed an analytical method for multilayer walls based on the periodic solution of the periodic heat transfer problem to calculate the TETD values of the building structures. The calculation results showed that high solar radiation incident and ambient air temperature give higher TETD and heat gain values. Ülgen [6] investigated the thermal behavior of opaque wall materials under the change of solar energy and the interaction between the thermophysical properties of wall materials and the solar energy falling on the outer surface of the wall. Furthermore, the thermal behavior of opaque wall materials under the influence of solar energy was investigated by Vijayalakshmi et al. [7]. They analyzed the effects of the thermophysical properties of different wall types. Sanea et al. investigated the effect of the location and different amounts of thermal mass on the dynamic heat transfer properties of insulated building walls under steady periodic conditions using Riyadh's climatic data [8]. It is found that maximum savings are about 17% and 35% in yearly cooling and heating loads, respectively. Besides, various studies have been conducted on the effect of the thickness and location of the insulation layer of a wall on the dynamic thermal properties of building components. They have shown that the thickness and insulation position have a significant effect on heat gain or loss [9-12].

Studies cited above indicate that the dynamic thermal characteristics of the building components depend on many factors, such as the outdoor climate condition, building configuration, etc. in a specific region. Many investigations declared that these characteristics strongly depend on the thermophysical properties of the building's layer materials [13–20]. For building heat transfer, important thermophysical properties of building's layer material are thermal conductivity, specific heat, density, thickness, and thermal diffusivity. By the way, the thermophysical properties of a building material are significantly influenced by microstructure, mineralogical composition, proportion, additional materials, moisture content and porosity [21]. Many studies have shown that there is a relationship among the thermal conductivity, specific heat, and thermal diffusivity of building materials [22-25]. Although many studies have been conducted to investigate the effect of the thermophysical properties of opaque components on their dynamic thermal characteristics, the current practices ignore the relationship between these properties. The experimental study [22] indicates that thermophysical properties depend on each other. Since there has not been conducted any research in literature, there is still a lack of information.

In this study, the effect of each thermophysical property on the heat gain through the wall or roof has been investigated by taking into account the relationships between these properties. In a previous study [22], 102 new wall samples were produced, and their thermophysical properties were tested according to ASTM and EN standards. Then, multivariate regression analyses were performed and expressions among these properties were obtained using the measurement data. Analytical periodic solution obtained by applying Complex Finite Fourier Transform (CFFT) method has been used for calculation of space heat gain through the walls or roofs by using the expressions obtained from an experimental study. Finally, the heat gain values are calculated using both the obtained expressions and the assumptions proposed from the literature, and comparisons have been discussed. Both experimental and theoretical procedures, and also their results are presented in the following sections.

2. Formulation of the heat transfer model

2.1. A periodic solution of the problem

Heat transfer from a building component to the room is a function of the interior wall surface and solar-air temperature. The heat flux passing through the room can be calculated using the inner surface temperature, the combined heat transfer coefficient on the surface and the room temperature. The heat transfer problem and its solution procedure for finding the temperatures will be given in this section.

The following assumptions were made for the solution of the problem:

- a) no internal heat generation in any layer of walls,
- b) each layer has a homogeneous structure with fixed thermo-physical properties,
- c) the resistance of the layer interface is neglected for good contact of the layers,
- d) the combined convection (both radiation and convection) coefficients are constant.

The transient heat transfer from the building structures to a room is presented as the following partial differential equations under given boundary conditions:

$$\frac{\partial^2 T_n}{\partial x_n^2} = \frac{1}{a_n} \frac{\partial T_n}{\partial t} \quad 1 \leq n \leq N \quad (1)$$

$$h_i(T_r - T_1) = -\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x_1} \quad x_1 = 0 \quad (2)$$

$$-\lambda_{n-1} \frac{\partial T_{n-1}}{\partial x_{n-1}}(x_{n-1} = L_{n-1}) = -\lambda_n \frac{\partial T_n}{\partial x_n}(x_n = 0) \quad 2 \leq n \leq N \quad (3)$$

$$T(x_{n-1} = L_{n-1}) = T(x_n = 0) \quad 2 \leq n \leq N \quad (4)$$

$$-\lambda_N \frac{\partial T_N}{\partial x_N} = h_o [T_N - T_e(t)] \quad x_N = L_N \quad (5)$$

$$T_e(t) = T_a(t) + \frac{\alpha_s I_T(t)}{h_o} - \frac{\varepsilon \Delta R}{h_o} \quad x_N = L_N \quad (6)$$

where n is layer number, h_i and h_o are the combined convection heat transfer coefficients at the inner and outer surfaces, $T_e(t)$ is the hourly sol-air temperature, $T_a(t)$ is ambient air temperature and α_s is solar absorptivity coefficient for the outer surface of the building wall. $\varepsilon \Delta R / h_o$ in Eq. (6) is defined as the correction factor given in ASHRAE [26], which is specified to be 4°C and 0°C for horizontal and vertical surfaces, respectively. $I_T(t)$ is the hourly solar heat flux on a tilted surface, which can be expressed as the sum of the beam, diffuse and reflected radiation. The solar radiation incident on tilted surfaces is calculated using the expressions and procedure in Ref. [27] by taking ground reflectance of 0.2.

The heat transfer problem consisting of Eqs. (1)–(6) is put into a dimensionless form using dimensionless parameters, and solved to obtain a periodic solution by an application of the dimensionless formulation by CFFT. The solution of the dimensionless formulation was detailed in Yumrutaş et al. [3], and the solution equation giving temperature distribution through a building wall is expressed as:

$$T_n(z_n, \tau) = \sum_{j=-M}^M T_{nj}(z_n) e^{i\omega_j \tau}, \quad \omega_j = 2\pi j \quad (7)$$

where z_n , τ , ω_j , and T_{nj} are dimensionless parameters. M is the large number and generally taken as 60. To find inner wall surface temperature, n and z_n should be equal to zero:

$$T_1(0, \tau) = \sum_{j=-M}^M T_{1j}(0) e^{i\omega_j \tau} \quad z_n = 0 \quad (8)$$

Also, q is the heat gain (W/m^2) through the indoor space of a building from exterior walls. It can be calculated using the inner wall surface, $T_1(0, \tau)$ and room temperature, T_r , and combined convection heat transfer coefficient at the inner surface, h_c .

$$q = h_c [T_1(0, \tau) - T_r] \quad z_n=0 \quad (9)$$

2.2. Validation of the heat transfer problem

To show the reliability of the present study, we compare the heat gain values calculated using the solution of heat transfer problem obtained by the CFFT technique with the model given in Ref. [16]. Figure 1 is illustrated for comparing heat gain values of Jin et al. [16] with those obtained from the CFFT for the selected wall, respectively. In both models, the daily variation of solar-air temperature is assumed to be sinusoidal, room temperature, T_r , the combined heat transfer coefficients at inner and outer surfaces, h_i and h_o , are considered as $26 \text{ }^\circ\text{C}$, 8.7 and $18.6 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively.

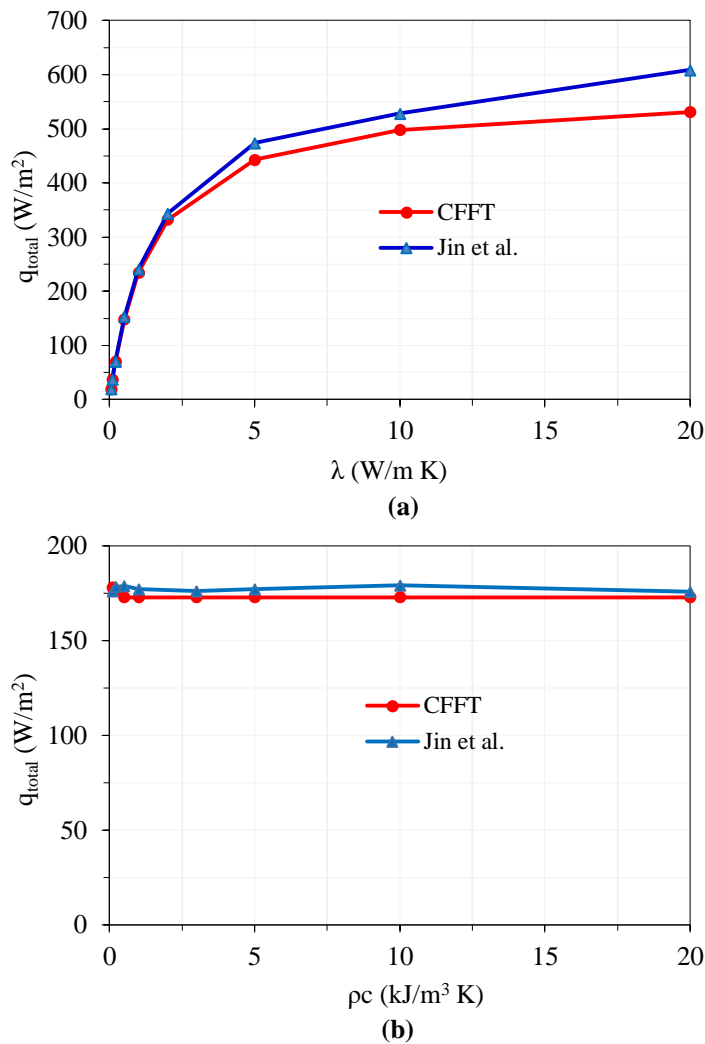


Figure 1. A comparison between the method of Jin et al. [16] and CFFT in the calculation of heat flux due to the variation of thermophysical properties: (a) with constant heat capacity (b) with constant thermal conductivity

In Figure 1a, the thermal capacity of the wall is held constant as $1.512 \text{ MJ/m}^3 \text{ K}$ and the thermal conductivity of the wall is varied between 0.05 W/m K and 20 W/m K . Meanwhile, in Figure 1b, the thermal conductivity of the wall is held constant as 0.62 W/m K , the thermal capacity of the wall is varied between $0.1 \text{ MJ/m}^3 \text{ K}$ and $20 \text{ MJ/m}^3 \text{ K}$. When the results are compared to each other, it can be observed that the heat gain values calculated by the CFFT method are in good agreement with the results

of Jin et al. However, in Jin et al., the estimation of heat flux values based on the assumptions is unreasonable because the relationships between the thermophysical properties of the wall material are taken into account as independent of each other. This conflict is discussed thoroughly in the following sections.

3. Analytical Correlations

Thermophysical properties have a profound effect in terms of thermal performance of building structures. In what regards the use of methods in the literature, many studies have been conducted to investigate the influences of the thermophysical properties of building components on their dynamic thermal characteristics. However, the related analyzes presented in the studies have been made based on considering the thermophysical properties of building elements as independent of each other that just allows a rough estimation. To find the effect of each property on heat gain through the wall or roof, an experimental investigation is presented using the thermophysical relations obtained from 102 different building wall or roof materials. In the previous study, several mixtures were produced and their thermophysical tests, which are density, thermal conductivity, specific heat, and thermal diffusivity, were performed according to ASTM and EN standards [22]. To evaluate possible correlations between measurement values of the thermophysical properties of building structures, multivariate regression is performed on the dataset of 102 tested wall samples using the free statistical software found in Microsoft Excel. The test results for the thermophysical properties are presented in Ref. [22]. The range of the samples' property values is large enough to cover the most common elements in building construction that can be used for both structural (beam, column) and non-structural (wall, roof) purposes.

The accuracy of the regression model is calculated by the square of the multiple determination coefficient, R^2 . The closer R^2 to unity, the better the model fits the data. The following expressions regarding thermophysical properties are expressed as a function of the dry density with $R^2 = 0.95$ [22]:

$$\lambda = 0.0676e^{0.0015\rho} \quad (10)$$

The similar variations obtained in reported previous works among lightweight concretes and other building structures [23–25]. Furthermore, the other expressions obtained from the same analysis are presented as a function of the dry density [22]:

$$c = 1427.1e^{-0.0003\rho} \quad (11)$$

$$a = 0.0757e^{0.0012\rho} \quad (12)$$

with $R^2 = 0.97$ and $R^2 = 0.93$, respectively.

The results clearly show a strong relation between the density and the other properties of the wall samples. Correlations obtained present study show that there is a linear relationship among density, thermal conductivity, thermal diffusivity, and effusivity and an inverse relationship exists between density and specific heat. The relationships among the properties are explained and discussed in detail in Ref. [22].

However, an important question remains: “What will the situations be for different building structures and the properties out of these ranges?” In order to give a correct answer to this question, it is required to make a comparison between the relations obtained from test samples and different building structures in terms of thermophysical properties. A comparison between the relations obtained from tested samples and a comprehensive list of building structures [28] are presented in Figure 2 and Figure 3, respectively. It can be concluded that the relations obtained from this study proved to have a similar tendency to those relations reported in the literature and covered all other building structures. However, the expressions should be used with care for the properties out of the tested range.

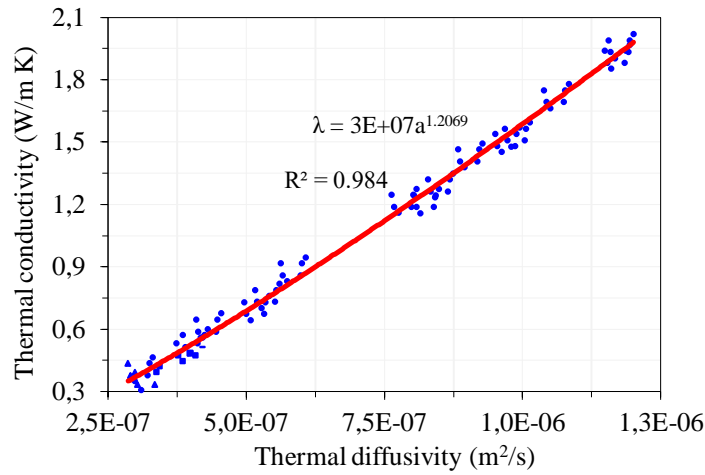


Figure 2. Relationship between the thermal diffusivity and the thermal conductivity obtained experimental study.

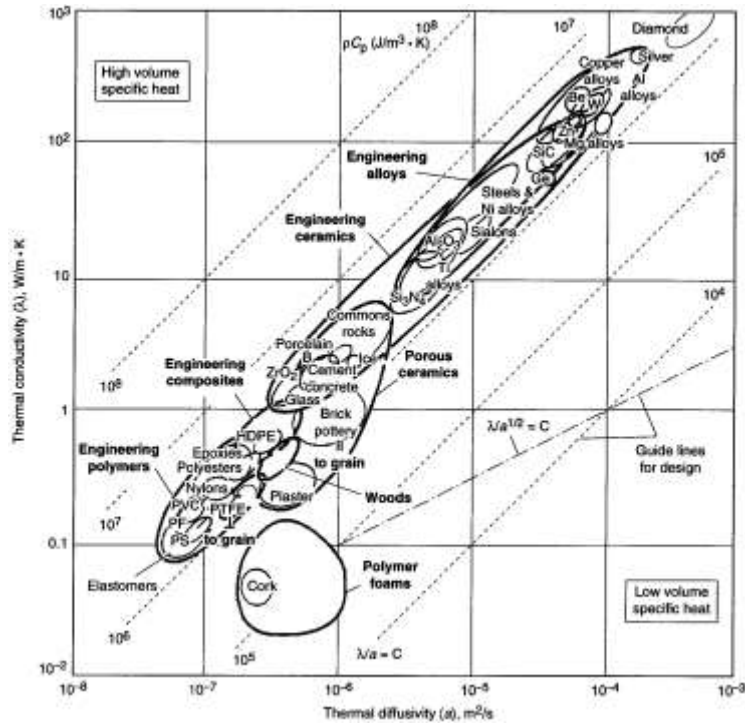


Figure 3. A comprehensive list of building materials: Thermal conductivity, λ , plotted against thermal diffusivity, a for room temperature [28].

4. Computational procedure

In order to recognize the nature of the relationships between heat gain and thermophysical properties for building walls or roofs, it is required to examine them within the representative set of structures having different thermal properties. When environmental parameters such as ambient air temperature, solar heat flux, ventilation, etc. and design parameters (orientation, solar absorptivity, emissivity, etc.) are held constant, the heat gain values only depend on thermophysical properties of a building structure. In this context, a computer program in MATLAB was prepared by using climatic data, which are hourly ambient air temperature and solar radiation on a horizontal surface, and thermophysical properties of the produced samples. The program uses the following parameters as input: climatic data, thermophysical properties of the building structures, combined convection heat transfer coefficient for both sides of surfaces, and inside design air (room) temperature. The climatic data was measured by meteorological stations for Gaziantep province (latitude: 37.04 °N, longitude: 37.31 °E) on July 21. The

room temperature, the combined heat transfer coefficients at the inner and outer surfaces are taken as 24 °C, 8.3 and 17 W/m² °C, respectively. Solar absorptivity (α_s in Eq. (9)) which depends on the external face color of a building envelope, is generally assumed to be 0.884 (dark-colored surface). The solar radiation incident on a horizontal surface and vertical surface due to south, hourly ambient air and sol-air temperatures are indicated in Figure 4.

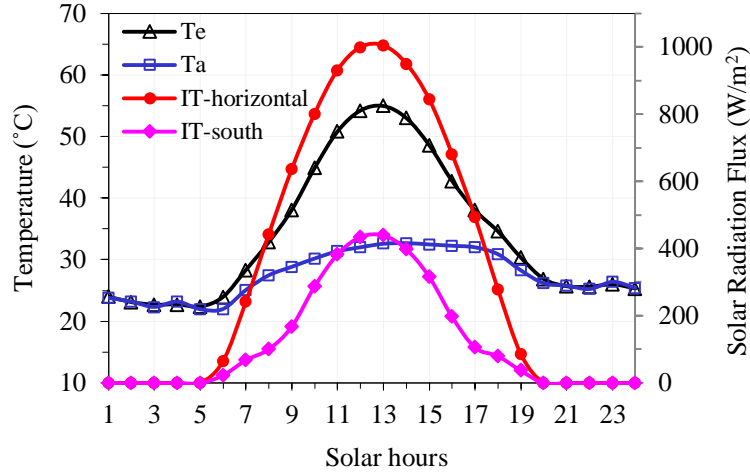


Figure 4. The climatic data for Gaziantep province

When the program is first executed, the hourly sol-air temperature in Eq. (6) is computed, and then the inner surface temperature and heat gain through the wall or roof are computed by Eqs. (8) and (9). To establish the relation between each property on heat gain, firstly, the values of heat gain are calculated for each wall or roof assembly with different thermophysical properties by using expressions between (10) and (12) then the curve for calculated data points versus each thermophysical property is plotted and best-fit curve is presented for the plotted data points in the figures.

5. Results and Discussion

The heat gain calculations are performed for four different wall types and three different roof types and schematic view of a multilayer wall or flat roof configurations used in this study are represented in Figure 5.

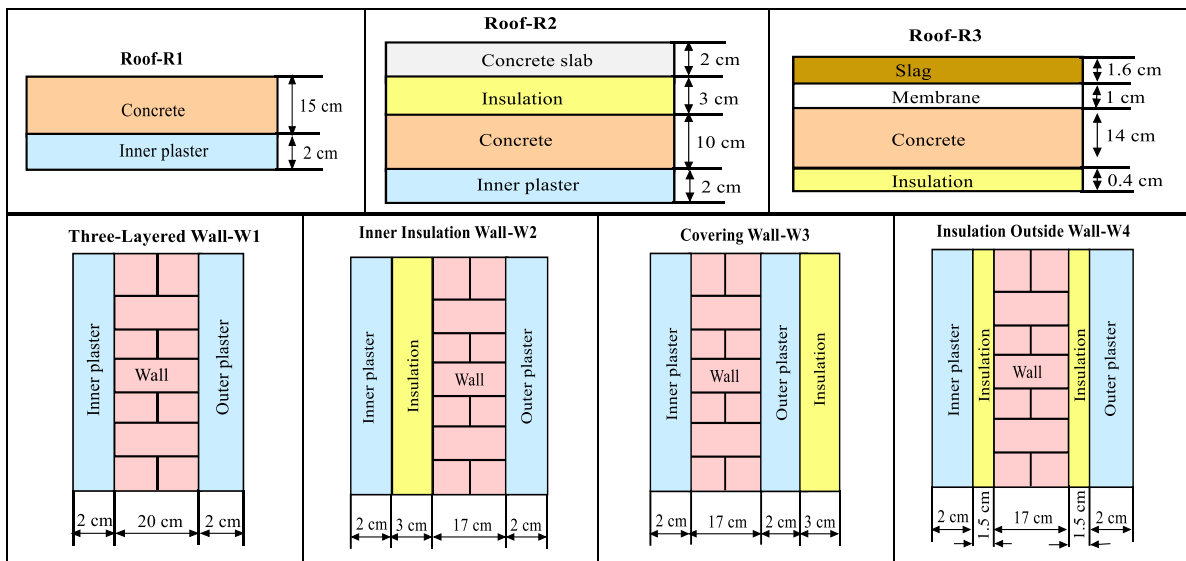


Figure 5. Schematic view of a multilayer wall or flat roof configurations used in this study.

Firstly, the peak heat gains are calculated for W1 wall assembly using both the correlations obtained by Eqs. between (10) and (12) and the assumptions proposed from the literature (one property is changed while the others are fixed). The other thermophysical properties of building structures given in the wall and roof assemblies such as plaster, insulation, are presented in Table 1. The expressions obtained from the experimental study are presented in each figure and the comparisons have been made. In the calculations, the thicknesses of the wall and roof assemblies are selected as 24 cm and 17 cm, respectively.

Table 1. Thermophysical properties of building materials

Building materials	Thermal conductivity, λ (W/m K)	Density, ρ (kg/m ³)	Specific heat, c (J/kg K)	Thermal diffusivity, α (mm ² /s)
Plaster	0.700	2778	840	0.30
EPS	0.038	18	1500	1.40
Membrane	0.19	1121	1670	0.10
Slag	1.436	881	1670	0.98

The south-facing wall is responsible for most heat gain among the building walls due to the effect of the solar radiation incident. Hence, the calculations are performed for the walls due to south orientations. The effect of the density on the peak heat gains for south-facing structures is shown in Figure 6. In this figure, the peak heat gains through the wall assembly (W1) are calculated with respect to the density variation of real and constant property material where real material denotes the wall materials whose properties are obtained from experimental study and constant property material represents the wall material whose properties are assumed as constant. Figure 6 depicts that while there is a linear relationship between the peak heat gain and the density ($R^2=0.936$) for real wall material, there is an inverse relationship exists between the peak heat gain and the density ($R^2=0.999$) for constant property wall material. The heat gain values increase with the increasing amount of the density for real wall material, while the decrease for constant property wall material. For real wall material, the reduction in the peak heat gains is due to the linear relationship among the density, the thermal conductivity and diffusivity values as presented in Eqs. (10)–(12), respectively. On the contrary, for constant property wall material, the constant thermal conductivity and the specific heat lead to a decrease in the thermal diffusivity with the increase of the density. The results show that 50.17 % increase in the density corresponds to 60.93 % increase in the value of peak heat gain for real wall material with a thickness of 24 cm (W1). Moreover, the test method for the density is relatively simple, rapid, and inexpensive. Therefore, if the density of building material is known, the peak heat gains can be calculated easily for selected walls by using the expression in Figure 6.

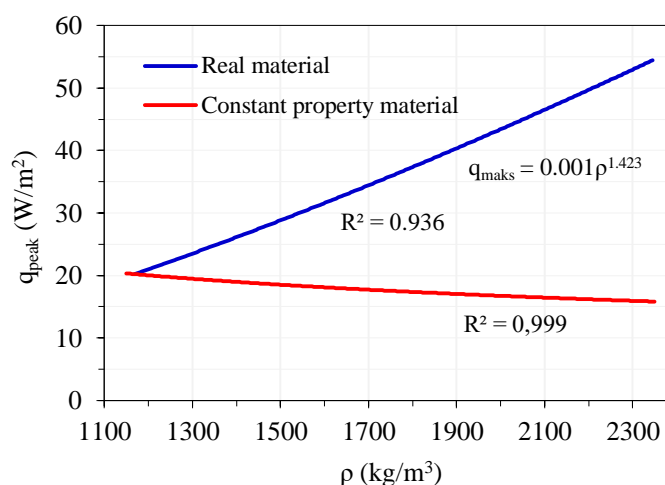


Figure 6. Comparison of the effect of the density on the peak heat gains through the walls for real material and constant property material walls due to south direction.

Thermal conductivity variations of elaborated both real and constant property wall materials have a similar tendency to their density variations. It is depicted from Figure 7 that the peak heat gains through the wall assembly (W1) for real and constant property material develop a linear function with $R^2=0.983$ and $R^2=0.986$, respectively. However, the increasing tendencies for those walls are not the same. This is owing to the fact that for real wall material, there is an inverse relationship between specific heat and density. Thereby, there is a direct relationship between the density and thermal conductivity as presented in Eqs. (10) and (11), respectively. On the other hand, an increase in the density value is greater than a decrease in the specific heat value of materials that leads to a reduction in the increasing tendency of the thermal diffusivity values. When the density and specific heat values are fixed (constant heat capacity) for constant property wall material, an increase in the thermal diffusivity only results from increasing the values of thermal conductivity. The result shows that 81.48 % decrease in the thermal diffusivity corresponds to 59.1 % reduction in the peak heat gain for real wall material. This result reveals that thermal conductivity is a strong property such that any type of structure with higher thermal conductivity has higher heat gain values in a building.

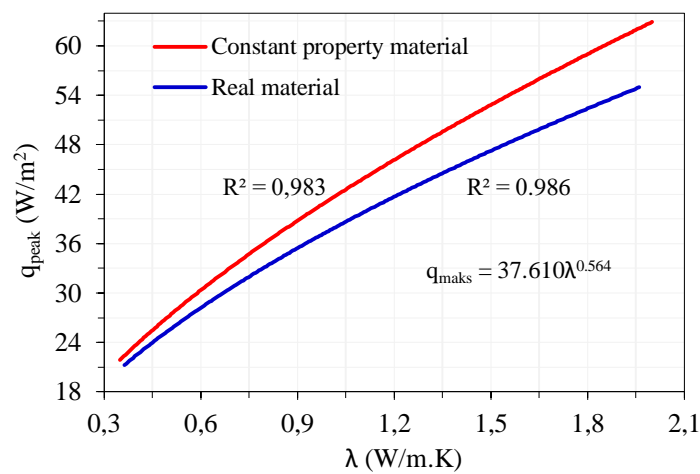


Figure 7. Comparison of the effect of the thermal conductivity on the peak heat gains through the walls for real material and constant property material.

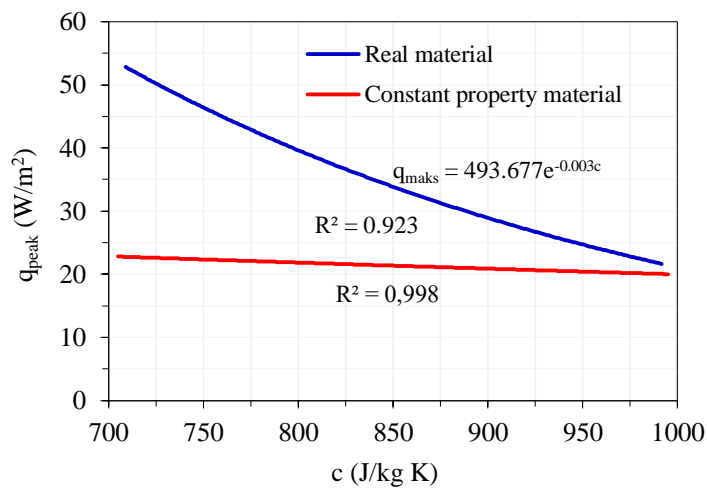


Figure 8. Comparison of the effect of the specific heat on the peak heat gains through the walls for real material and constant property material.

Specific heat is a property that measures the ability index of the material against temperature changes. A material having a high specific heat is useful in improving the temperature stability of a structure. It can be concluded from Eq. (11) that there is an inverse relationship between the specific heat and the density of wall material. Likewise, there is an inverse relationship between the peak heat gains and specific heat depicted in Figure 8. However, the decreasing tendencies for those wall materials

are not the same. Since the thermal conductivity and density values are held constant for constant property wall material, an increase in the thermal diffusivity only results from the increase of the specific heat. From the results, it is shown that the peak heat gain decreases from 51.884 W/m² to 21.221 W/m² for real wall material with varying the specific heat values from 709.07 to 991.80 J/kg K. Hence, with a reduction in peak heat gains, the cooling capacity of the HVAC system can frequently be reduced.

In concrete or concrete masonry, heat capacity per thickness of a wall is determined by multiplying the wall mass per area (kg/m²) by the specific heat (J/kg K) of the wall material. More simply, it is the product of a density and its specific heat. Figure 8 gives the relationship between heat capacity and peak heat gains for real and constant property wall materials with the same thicknesses of 24 cm (W1). Figure 8 indicates a very remarkable result that there is a nearly linear relationship between the peak heat gain and the heat capacity for real material. However, the degree of relationship between the peak heat gain versus heat capacity is much weaker than the other properties such as density and thermal conductivity. On the contrary, for constant property material, the constant thermal conductivity leads to a decrease in the thermal diffusivity with the increase of the heat capacity. Moreover, the variation of heat gains with respect to heat capacity is calculated and depicted in Figure 1b, and also presented in Refs. [13–17]. The results show that as the heat capacity goes to its maximum value, the heat gain value goes to its minimum value. These results can be theoretically correct; however, it is not a realistic situation. Figure 9 depicts that an increase in the density leads to an increase in the heat capacity of wall material, in spite of a decrease in the specific heat. In other words, an increase in density is greater than a decrease in the specific heat of materials, which also leads to an increase in the thermal conductivity as mentioned before. In general, heat capacity is not an effective property to indicate the thermal performance of building materials, since metals with very high thermal capacities also have very high thermal conductivities. Thereby, some insulation materials having very low thermal conductivities also have very low thermal capacities owing to their much lower density (Figure 3).

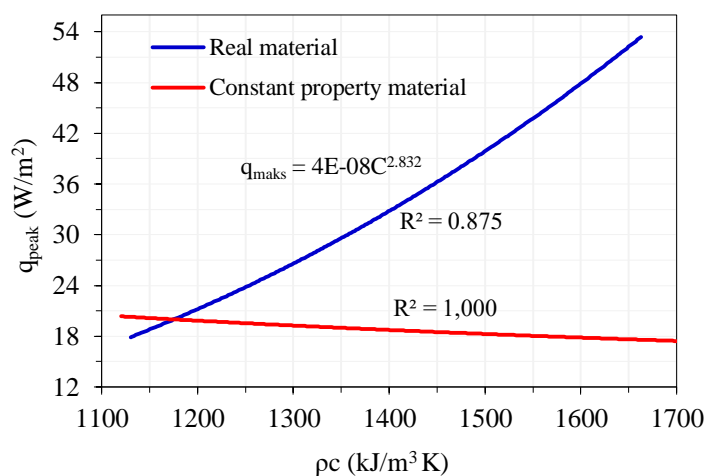


Figure 9. Comparison of the effect of the heat capacity on the peak heat gains through the walls for real material and constant property material.

In order to clearly see the effect of the heat capacity of wall samples on the heat gain, the hourly heat gain values, and the exterior surface temperature distributions across NC and EPC50 walls given in Ref. [22] with W1 configurations are plotted in Figure 10 due to the south direction for July 21. This figure reveals a relatively large heat gains for NC wall as compared with EPC50 wall having a lower value of heat capacity and thermal conductivity (the values of heat capacity and thermal conductivity for NC and EPC50 walls are 1662.83 kJ/m³ K, 1.96 W/m K, and 1130 kJ/m³ K, 0.363 W/m K, respectively). Due to the high thermal storage effect of the NC wall, while the temperature at the exterior surface is decreasing, the heat gain inside is still increasing. Thereby, for EPC, large heat gains are significantly reduced from the outer to the inner surface. After the heat gains across the EPC50 wall, the temperature on the inner plaster is maintained at a constant level of 24–27 °C. In the case of NC wall, the variation of temperature is unsteady at the inner plaster and temperature is maintained at 25–31 °C, which is higher than the design room value (24 °C) by about 7 °C. The inner temperature for structure NC reaches a maximum value of about 18:00 and a maximum value of about 21:00 for EPC50. The

calculations reveal that the peak heat gain for EPC50 is 60.93 % smaller than that for NC. It is seen that NC is not a suitable wall material due to its higher heat gain for passive buildings. On the other hand, massive buildings (thermal mass) like Cathedrals (where the thickness of walls is about 1.0 m) can cope with a wide variation in heat and solar gains under the combination of natural ventilation and thermal inertia, and hence comfortable indoor conditions can be maintained without an HVAC system [29]. However, as explained above, a high thermal mass does not guarantee a comfortable environment and night ventilation is critical to avoid summer overheating, especially in Gaziantep, where the outer temperature sometimes exceeds 45 °C during the summer. If night ventilation is not provided, the walls may be constructed with appropriate thermal capacity and diffusivity to obtain thermal comfort conditions. Thus, the knowledge of the thermal behavior of a building material will provide the designer to select appropriate envelope forms to satisfy the changing requirements of a building interior space.

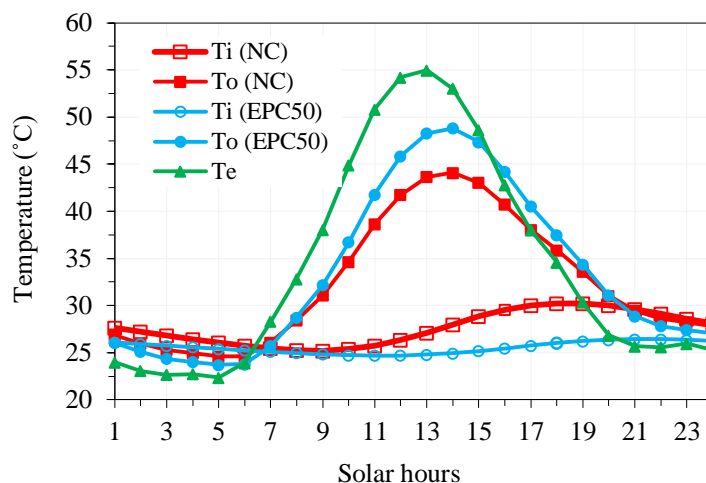


Figure 10. The distributions of the hourly inner surface, exterior surface and sol-air temperatures across NC and EPC50 walls with W1 configurations due to south direction.

Thermal diffusivity, a is a physical material property where materials with a high thermal diffusivity respond quickly to temperature changes and materials with low thermal diffusivity respond slowly to an imposed temperature difference [25]. An optimized exponential model represented in Eq. (12) for the thermal diffusivity identifies that the density as an important parameter in determining the thermal diffusivity, where the thermal diffusivity increases with the increasing of the density. However, some materials deviate from this rule: the largest deviations are observed by porous solids such as foams, as depicted in Figure 3. Although foams have low conductivities, their thermal diffusivities are not necessarily low due to their low densities. On the other hand, concrete and masonry are effective materials in terms of thermal mass in a building due to their low thermal diffusivities [25]. The effect of the thermal diffusivity values for real and constant property wall materials on the peak heat gains are presented in Figure 11. In this case, two different situations can be considered for the constant property wall material: the material with constant thermal conductivity and with constant heat capacity. Despite the fact that there is a linear relationship between the values of the peak heat gain and the diffusivity for all wall materials, their increasing tendencies are different. Whereas, the peak heat gains for real and constant conductivity wall materials are close to each other. This is owing to fact that there is a direct relationship between the thermal conductivity and diffusivity (Figure 2) for real material; thereby, the thermal conductivity values increase with the increase of thermal diffusivity at constant heat capacity for constant conductivity wall material.

On the other hand, for constant density wall material, a lower increase in the thermal diffusivity is due to the increase of the heat capacity at constant thermal conductivity. It can be concluded that thermal diffusivity is a significant property ($R^2 > 0.98$ for real wall material) that controls the temperature distribution and heat flux through a building structure as a function of time with the dependence of the thermal conductivity and heat capacity. The result shows that 73.82 % decrease in the thermal diffusivity corresponds to 59.1 % reduction in the peak heat gain for real wall material.

As stated before, thermal diffusivity is a significant property that controls the heat gains through a building structure as a function of time with dependence of thermal conductivity and heat capacity.

The peak heat gain for W1 increased with the increase of the thermal diffusivity. In this section, to demonstrate the effect of the thermal diffusivity on the heat gain values through different wall types, three wall assemblies are studied, which are given as W2, W3 and W4 with inner and outer insulation. The total thickness of each wall assemblies is 24 cm and their schematic representations are shown in Figure 5. The core of each wall assembly is selected as EPC50 wall and the peak heat gains through the wall assemblies with respect to the variation of the thermal diffusivity are calculated considering the relations obtained from an experimental study. As observed in Figure 11, a linear relationship exists between the peak heat gains and thermal diffusivity of wall assemblies since an increase in the thermal diffusivity leads to an increase in thermal conductivity. When Figure 11 and Figure 12 are analyzed together, huge reductions in the peak heat gains occur for the wall assembly W2, W3, and W4 with respect to the W1. This is because even though the core layer has higher thermal conductivity, the insulation layer diminishes the heat gains through the walls due to their low conductivities. Furthermore, it can be concluded that the variations of the thermal diffusivity versus the peak heat gain have a similar tendency for all wall configurations (W2, W3, and W4). The relationship between the thermal diffusivity and the peak heat gain for all roof configurations shows similar behavior to the relation for wall assemblies that their peak heat gains increased by increasing the thermal diffusivity.

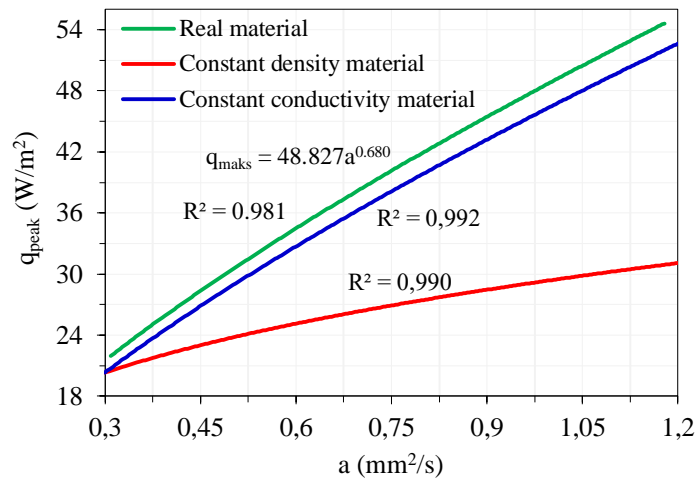


Figure 11. Comparison of the effect of the thermal diffusivity on the peak heat gains through the walls for real material and constant property material.

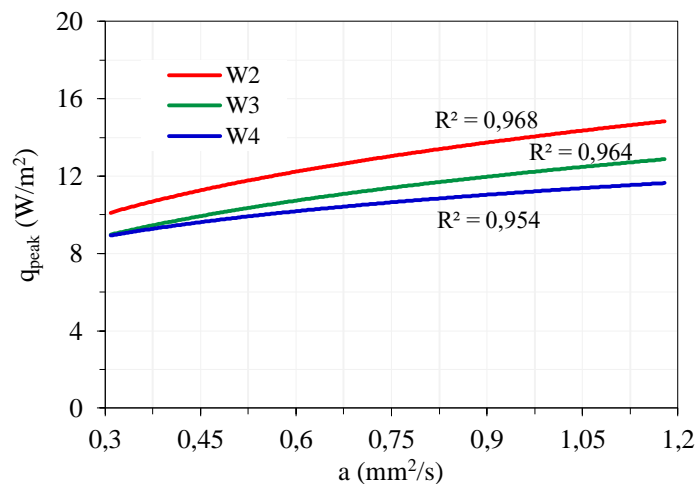


Figure 12. The peak heat gains through the wall assemblies with respect to the variation of the thermal diffusivity.

Figure 13 is depicted for comparing the peak heat gains through the roofs with respect to the variation of the thermal diffusivity. The roofs assemblies are named as R1, R2 and R3 with and without

EPS and their thicknesses are given as 17 cm. The calculated peak heat gains for roof assemblies are fairly higher than the gains for the wall due to the huge solar radiation incident on horizontal surfaces. From the results, the calculated peak heat gains are varied as 64.39 W/m² to 146.40 W/m², 25.39 W/m² to 31.33 W/m² and 50.84 W/m² to 86.85 W/m² for R1, R2 and R3; respectively, with the variation of the thermal diffusivity values from 0.309 mm/s² to 1.179 mm/s². R1 roof is thermally poor construction and commonly used in houses with one floor in Turkey. Especially in the summer season, high heat gains for R1 indicate a high level of cooling load and uncomfortable conditions. The increase of cooling load increases the capacity of the selected HVAC systems that also increases energy requirement and operation cost. When insulation material is used in the roof constructions (such as R2 and R3 roofs) in buildings, the huge heat gains through these structures will be diminished, thus thermal comfort conditions will be ensured by the minimum energy consumption and operation cost for both winter and summer seasons.

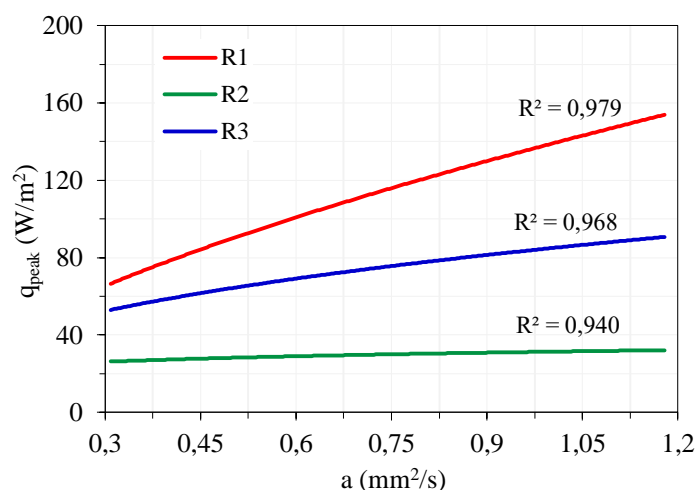


Figure 13. Comparison of the peak heat gains through the roofs with respect to the variation of the thermal diffusivity.

Figure 14 shows the peak heat gains with respect to different wall assemblies in the case of varying wall thickness with the same thermal property (the core of walls is considered as EPC50 wall material). Figure 14 depicts that there is an inverse exponential relationship between the peak heat gain and the wall thickness that the heat gain values for each wall decrease as the wall thickness increases. This is not surprising, as the wall thickness increases its heat storage capacity increases. The highest value of the peak heat gain is calculated as 11.92 W/m² for W1 (L=30 cm), the lowest one is calculated as 6.33 W/m² for the W3 wall (the wall with outer insulation layer). The results show that as the thickness of wall assemblies is varied from 10 to 30 cm (without increase the insulation thickness), the reductions in the peak heat gain value for W1, W2, W3, and W4 are 72.70 %, 63.13 %, 55.46 %, and 56.79 %, respectively. The results reveal that, especially in massive buildings, the thicker structure would absorb heat and delay the time when conditions would become uncomfortable. It can be concluded that when insulation is used in a wall, especially at the outside layer, thermal comfort conditions can be provided by the minimum energy consumption for both winter and summer seasons. Although the result of the present study is consistent well with Refs. [13–15] and [19], the thickness of the wall is not an effective parameter on heat gain due to the limitation of practical applications in passive or residential buildings. However, the result of the present study is useful for designing more effective massive constructions related to other energy-saving areas.

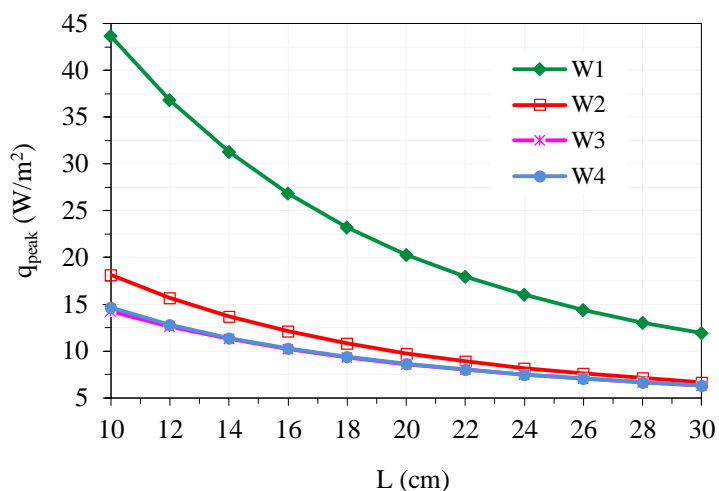


Figure 14. The peak heat gains with respect to different wall assemblies in the case of varying wall thickness with the same thermal property.

6. Conclusions

In this study, experimental and theoretical investigations were performed to establish the effect of each thermophysical property on heat gain through building wall and roof by taking account of a relationship between each thermophysical property. The main conclusions drawn are the following:

1. The use of relationships among the thermophysical properties in the calculations of dynamic thermal characteristics of building structures gives realistic results. However, those properties are taken as constant in the literature.
2. This result reveals that density, thermal conductivity, and diffusivity have a very profound effect on the heat gain. On the contrary, the degree of the relationship between heat gain and heat capacity is weaker than the other properties.
3. The results showed that the peak heat gains decreased from 51.884 W/m² to 21.221 W/m² for real wall material with varying the specific heat values from 709.07 to 991.80 J/kg K.
4. Despite the thickness of the wall has a superior effect on building heat gain, it is not an effective parameter due to the limitation of practical applications in passive or residential buildings.
5. Thanks to their insulation layers, huge reductions in the peak heat gains are observed for the wall assemblies of W2, W3, and W4 with respect to the W1. Moreover, the variations between the thermal diffusivity and the heat gain show a similar trend for all wall configurations (W1, W2, W3, and W4).
6. The most innovative point of this paper is that if the density of a building material is known, which can be measured with a relatively simple, rapid, and inexpensive way, the peak heat gains can be calculated easily for the selected walls by using expressions in Figure 6.

References

- [1] Bansal K., Chowdhury S., Gopal M.R. 2008. Development of CLTD values for buildings located in Kolkata, India. *Applied Thermal Engineering*, 28: 1127–1137.
- [2] Moosavi L., Mahyuddin N., Ghafar N.A., Ismail M.A. 2014. Thermal performance of atria: An overview of natural ventilation effective designs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 34: 654-670.
- [3] Yumrutas R, Unsal M, Kanoglu M. 2005. Periodic solution of transient heat flow through multilayer walls and flat roofs by complex finite Fourier transform technique. *Building and Environment*, 40: 1117-1125.
- [4] Yumrutas R, Kaska O, Yıldırım E. 2007. Estimation of total equivalent temperature difference values for multilayer walls and flat roofs by using periodic solution. *Building and Environment*, 42 (5): 1878-1885.

- [5] Kaska O, Yumrutas R, Arpa O. 2009. Theoretical and experimental investigation of total equivalent temperature difference (TETD) values for building walls and flat roofs in Turkey. *Applied Energy*, 86: 737-747.
- [6] Ulgen K. 2002. Experimental and theoretical investigation of effects of wall's thermophysical properties on time lag and decrement factor. *Energy and Building*, 34: 273-278.
- [7] Vijayalakshmi M.M., Natarajan E., Shanmugasundaram V. 2006. Thermal behaviour of building wall elements. *Journal Applied Sciences*, 15: 3128-3133.
- [8] Al-Sanea, S. A., Zedan M.F., Al-Hussain S.N. 2012. Effect of thermal mass on performance of insulated building walls and the concept of energy savings potential. *Applied Energy*, 89: 430-442.
- [9] Al-Sanea, S. A., Zedan M.F. 2011. Improving thermal performance of building walls by optimizing insulation layer distribution and thickness for same thermal mass. *Applied Energy*, 88: 3113-3124.
- [10] Asan H. 2000. Investigation of wall's optimum insulation position from maximum time lag and minimum decrement factor point of view. *Energy and Building*, 32: 197-203.
- [11] Asan H. 1998. Effects of Wall's insulation thickness and position on time lag and decrement factor. *Energy and Building*, 28: 299-305.
- [12] Ozel M. 2014. Effect of insulation location on dynamic heat-transfer characteristics of building external walls and optimization of insulation thickness. *Energy and Building*, 72: 288-295.
- [13] Zhang, Y., Chen, Q., Zhang, Y., Wang, X. 2013. Exploring buildings' secrets: The ideal thermophysical properties of a building's wall for energy conservation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 65: 265-273.
- [14] Asan H. 2006. Numerical computation of time lags and decrement factors for different building materials. *Building and Environment*, 41: 615-620.
- [15] Asan H., Sancaktar Y.S. 1998. Effects of Wall's thermophysical properties on time lag and decrement factor. *Energy and Building*, 28: 159-166.
- [16] Jin X., Zhang X., Cao Y., Wang G. 2012. Thermal performance evaluation of the wall using heat flux time lag and decrement factor. *Energy and Building*, 47: 369-374.
- [17] Zhang Y., Lin K., Zhang Q., Di H. 2006. Ideal thermophysical properties for free-cooling (or heating) buildings with constant thermal physical property material. *Energy and Building*, 38: 1164-1170.
- [18] Zhang Y., Dua K., Hec J., Yanga L., Lia Y., Lia S. 2014. Impact factors analysis on the thermal performance of hollow block wall. *Energy and Building*, 75: 330-341.
- [19] Kontoleon K.J., Theodosiou Th.G., Tsikaloudaki K.G. 2013. The influence of concrete density and conductivity on walls' thermal inertia parameters under a variety of masonry and insulation placements. *Applied Energy*, 112: 325-337.
- [20] Barrios G., Huelsz G., Rechtman R., Rojas J 2011. Wall/roof thermal performance differences between air-conditioned and non air-conditioned rooms. *Energy and Building*, 43: 219-223.
- [21] Khan M.I. 2002. Factors affecting the thermal properties of concrete and applicability of its prediction models. *Building and Environment*, 37: 607-614.
- [22] Oktay H., Yumrutas R., Akpolat A. 2015. Mechanical and thermophysical properties of lightweight aggregate concretes. *Construction and Building Materials*, 96: 217-225.
- [23] Unal O., Uygunoglu T., Yildiz A. 2007. Investigation of properties of low-strength lightweight concrete for thermal insulation. *Building and Environment*, 42: 584-590.
- [24] Canakci H., Demirboga R., Karakoc B., Sirin O. 2007. Thermal conductivity of limestone from Gaziantep (Turkey). *Building and Environment*, 42: 1777-1782.
- [25] ACI Committee 122, 2002. *Guide to Thermal Properties of Concrete and Masonry Systems*. American Concrete Institution, ISBN 9780870310850.
- [26] ASHRAE 1993. *ASHRAE handbook-fundamentals*. ASHRAE, Atlanta.
- [27] Duffie J.A., Beckman W.A. 2013. *Solar engineering of thermal process*. fourth ed., Wiley, New York.
- [28] ASM International Materials Properties Database Committee 2002. *Thermal Properties of Metals*, ISBN 0-87170-768-3.
- [29] Gagliano A., Patania F., Nocera F., Signorello C. 2014. Assessment of the dynamic thermal performance of massive buildings. *Energy and Building*, 72: 361-370.

Araştırma Makalesi / Research Article

Bitlis Katı Atık Tesisi Çevresindeki *Hypericum scabrum* L., *Achillea vermicularis* Trin, *Anchusa azurea* Miller var. *azurea* Gard. Dict. Bitkilerinin Ağır Metal İçeriklerinin Belirlenmesi

Şükrü HAYTA*, Nurfeşan AVCİL

*Bitlis Eren Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
(ORCID: 0000-0003-1008-487X) (ORCID: 0000-0002-3619-3890)*

Öz

Son yıllarda ağır metaller ile kirlenen toprakların temizlenmesinde (fitoremediasyon) hiperakümülatör bitkilerin kullanılması ve bu özelliğe sahip bitkilerin tespit edilmesi oldukça önemlidir. Bu çalışmada bazı bitkilerin bünyelerinde ağır metal biriktirebilme yetenekleri (hiperakümülatör) tespit edilmeye çalışılmıştır. Çalışma alanı olarak Bitlis İli Güroymak ilçesi sınırları içerisinde bulunan Katı Atık Entegre Bertaraf Tesisi çevresi seçilmiş ve bu alandan doğal olarak yetişen *Hypericum scabrum* L., *Achillea vermicularis* Trin, *Anchusa azurea* Miller var. *azurea* Gard. Dict. türlerine ait örnekler toplanmıştır. Bu bitkilerinin yetiştiği alandan alınan toprak numuneleri ile kök, gövde, yaprak ve çiçek gibi kısımlarına ayrılan bu bitkiler üzerinde çalışılarak, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cr, Ni ve Cd elementlerinin konsantrasyonları incelenmiştir. Ağır metal analizleri ICP-MS cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: Hiperakümülatör, Ağır metal, Bitlis.

Determination of Heavy Metal Contents of *Hypericum scabrum* L., *Achillea vermicularis* Trin, *Anchusa azurea* Miller var. *azurea* Gard. Dict. Plants Around Bitlis Solid Waste Landfill

Abstract

At present, it is very important to use hyperaccumulator plants to clean soils contaminated with heavy metals (phytoremediation method) and to identify plants with this characteristic. In this work, it is studied to detect the ability of accumulating heavy metal (hyperaccumulator) of some plants in their bodies. The area around the Solid Waste Integrated Disposal Facility located within the boundaries of Güroymak district of Bitlis Province selected and *Hypericum scabrum* L., *Achillea vermicularis* Trin, *Anchusa azurea* Miller. *azurea* Gard. Dict. naturally grown samples were collected from this area. Soil samples taken from the area where these plants grow with on the basis of the contents of calcium (Ca), magnesium (Mg), copper (Cu), lead (Pb), zinc (Zn), chromium (Cr), nickel (Ni), iron (Fe), manganese (Mn) and cadmium (Cd) were investigated. Heavy metal analyzes were performed using ICP-MS.

Keywords: Hyperaccumulator Heavy metals, Bitlis.

1. Giriş

Sanayileşme ve nüfusun giderek artması tüm ekosistemi etkilemekte ve bunun sonucu olarak da çevresel problemler ortaya çıkmaktadır. Hava ve su gibi çevre bileşenlerinin yanında toprak da önemli bir bileşendir. Çünkü insan yaşamanın devam etmesi için gerekli olan temel bileşenlerin başında toprak yer almaktadır. Toprağın en önemli özelliklerinden birisi besin maddelerinin çoğunu içermesidir. Sanayileşmenin gün geçtikçe artması toprakta ağır metal birikimine sebep olmaktadır. Özellikle Hg, Cd ve Pb gibi ağır ya da toksik metaller sayesinde ortaya çıkan çevre kirliliği, besin zincirini ve tüm dünyayı

*Sorumlu yazar: sukruhayta@hotmail.com

Geliş Tarihi: 11.06.2019, Kabul Tarihi: 20.08.2019

tehdit eder hale gelmiştir. Urano (2010) [1], birçok ağır metalin toprakta doğal olarak bulunmasıyla beraber farklı endüstriyel uygulamalar sonucu çevreye yayıldığını belirtmiştir. Toprakta bulunan metal derişimi genel olarak 1 ila 100.000 mg kg⁻¹ arasında değişkenlik göstermektedir. Ağır metallerin yüksek konsantrasyonlarda bulunması toprağın organik yapısının bozulmasına, ürününün verim ve kalitesinde düşürlere neden olmakta [2] ve bu nedenle insan ve diğer canlılar için olumsuz etkilere yol açmaktadır [3].

Toprakta ağır metallerin bertaraf edilmesi için hendek açma, kimyasal stabilizasyon, toprak yıkama ve gömme gibi teknikler kullanılmaktadır. Ancak bu tekniklerin uygulanabilirliği zor ve maliyetleri yüksek olduğu için pratik değildirler. Toprakta yetişen bazı bitkiler bünyelerinde bir kısım ağır metalleri yüksek oranda biriktirme kabiliyetine sahiptir. Ağır metalleri bünyelerinde toplayan bitkiler toksik etkiye sahip kirleticileri toprak üstü ve toprak altı dokuları vasıtasıyla bünyelerine alabilmektedirler. Literatürde bu tür bitkiler hiperakümülatör bitki olarak tanımlanmaktadır. Hiperakümülatör bitkiler, normal bitkilere göre toksik metalleri toprak altı dokularında yani köklerinde tutma özelliğine sahip, derişimleri 1000 ppm ile 10.000 ppm'e kadar metal biriktirme yeteneğine sahip bitkilerdir. Bitkiler bu birikim işlemini köklerinin yanı sıra gövde ve yapraklarında da yapabilmektedirler. Bakır (Cu), kadmiyum (Cd), kobalt (Co), mangan (Mn), nikel (Ni), çinko (Zn), kurşun (Pb), demir (Fe), magnezyum (Mg), krom (Cr) gibi metaller bu bitkiler tarafından en çok artırılabilen metallere aittir. Hiperakümülatör bitkiler ayrıca organik kirleticiler ve radyoaktif elementleri de yapraklarına alabilmektedirler [4].

Bu çalışmada, ağır metal birikimine neden olabilecek bir potansiyele sahip olan Bitlis İli Katı Atık Entegre Bertaraf Tesisi çevresinde doğal olarak yetişme alanı gösteren bazı hiperakümülatör bitkilerin ağır metalleri yaprak, gövde veya köklerinde absorbe ederek nasıl bir etki yaptığını incelenmiştir. Bu kapsamda Bitlis İli, Güroymak İlçesi'nde bulunan Katı Atık Entegre Tesisinin etrafında bir izleme çalışması yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Araştırma ve Çalışma Alanı

Çalışma alanı olarak Bitlis ilinin doğusunda, Kirkor dağı (Gökgören dağı) üzerindeki Kurukaval Tepesinin (2478 m) kuzeydoğu yönünde, Şikirin Tepesinin güneydoğusunda (2658 m) yer alan, deniz seviyesinden yüksekliği 1700 m civarında olan, yaklaşık 50 ha'lık bir alan üzerine kurulmuş ve Güroymak İlçesi Bellektepe civarında konumlanmış Katı Atık Entegre Bertaraf Tesisi çevresi olarak belirlenmiştir. Şekil 1'de çalışma alanının Google earth görüntüsü, Şekil 2' de ise Bitlis Katı Atık Tesisi'nin bitki örneğinin alındığı bir bölge gösterilmiştir.



Şekil 1. Çalışma Alanının Google Earth Görüntüsü



Şekil 2. Bitlis Katı Atık Tesisi Bitki Örneğinin Alındığı Bir Bölge

2.2. Kullanılan Bitkiler

***Hypericum scabrum* L.:** Bitki çok yıllık, gövde 11-50 cm boyunda, dik ya da tabanda yatık, tabanda dallanmış, tüysüz, tepesi kırmızı guddeli uzantılı dallanmamış skabrit ya da nadiren pürüzsüz ve guddesiz. Gövde yaprakları 2-5 x 8-20 mm, oblong ya da lanseolattan oblong eliptike ya da şeritsi, genellikle düz, mukronattan yuvalağa, tüysüz ya da hemen hemen dalgalı-papillalı, nadiren donuk mavimsi yeşil, koltuktaki sürgün yapraklar daha küçük ve daha dar. *Hypericum scabrum* L. (Şekil 3) kuru kayalık yamaçlarda ve açık ormanlık alanlarda yayılış gösterir ve çiçeklenme dönemi Mayıs-Temmuz ayları arasındadır [5]. Antispazmodik, sedatif ve anti-inflamatuar özelliklere sahip ve ülkemizde tıbbi bir bitki olarak kullanılan otsu çok yıllık bir bitkidir [6]. Türkiye'de, bu bitkinin toprak üstü kısımları kullanılarak bir cilt merhemi hazırlanmış ve sedef hastalığına karşı ilaç olarak kullanılmıştır. Ayrıca bu bitki çok güçlü antibakteriyel [7] ve antimikrobiyal [8] özelliklerinden dolayı önemli bir farmakolojik potansiyele sahiptir.



Şekil 3. *Hypericum scabrum* L.

***Achillea vermicularis* Trin.:** Bitki kalın odunsu rizomlu. Gövde 15-65 cm, yükselici, çok sayıda, uzun steril sürgünlü, dallanmış, sık yapraklı, silindirik, boyuna çizgili, beyaz yatık tomentozdan tüysüze kadar. Yapraklar homomorfik, lineer, 0,5-2,5 x 0,1-0,3 cm, sapsız, pinnatisekt, ± orak şeklinde içe doğru kıvrılmış ya da eğri büğrü, sık imbrikat ya da aralıklı segmentlere bölünmüş; segmentler 0,3-1 x 1-1,5 mm, 3 loplu ya da 3 partite, ortadaki lop kenardakilerden daha büyük, loplar oblongdan dairemsiye kadar, 0,3-1 x 0,5 mm, 100 kenarı kikencikli, uçtaki dikencik kenardakilerden uzun, üst gövde yaprakları daha kısa, korimbus'a erişmez, sık kısa dağınık tüylü. Çiçek durumu sapı (3-) 5-28 mm. Kapitulum (1-2-40(-45)), korimbus 1-8(-10) cm genişliğinde. İnvolukrum yarı küresiden genişçe yarı küremsiye kadar, 2-6 x 2,5-8 mm, tabanı yuvarlak. Çiçeklenme dönemi Haziran-Eylül ayları arasında olup, step, kayalık ve taşlık yamaçlarda yayılış gösterirler (Şekil 4) [9].



Şekil 4. *Achillea vermicularis* Trin.

***Anchusa azurea* Miller var. *azurea* Gard. Dict.:** İki yıllık veya çok yıllık, oldukça uzun ve özellikle nemli bölgelerde oldukça kalın kazık köklere sahip. Bitki otsu gövdeli, toprak üstü gövdesi 30-115 cm. uzunluğunda, gövde tamamen strigoz tüylerle kaplı. Bazal yapraklar, linear-lanceolate, 7-30x1,2-3.5 cm. uzunluğunda. Meyvelenme döneminde özellikle yaprakların uç kısmındaki tüyler skabroz yapıda ve tabanı tüberküllü; yapraklarda ana damarlar ayırt edilebilmektedir. Çiçek durumu panikül, meyveli dönemde gevşek panikül. Çiçeklenme dönemi Nisan-Temmuz ayları arasında olup, yol kenarları, açık alanlar, tarlalar ve step alanlarda yayılış gösterirler (Şekil 5) [10].



Şekil 5. *Anchusa azurea* Miller var. *azurea* Gard. Dict.

2.3. Ağır Metal Analizi

Çalışmamızda ağır metal birikimine neden olabilecek bir potansiyele sahip olan Bitlis İli Katı Atık Entegre Bertaraf Tesisi çevresinde doğal olarak yetişebilen ve bu bölgede baskın özelliğe sahip 3 farklı *Anchusa azurea* Miller var. *azurea* Gard. Dict., *Achillea vermicularis* Trin., *Hypericum scabrum* L., bitki türü toplanmıştır. Toplanan bu türler teşhis edilmek amacıyla Çevre Mühendisliği Laboratuvarına getirilmiştir. Flora of Turkey adlı eser ve Botanik kılavuzu yardımıyla bu türlerin teşhisi yapılmıştır. Teşhisleri yapılan bu türler daha sonra yaprak, gövde, çiçek, kök gibi kısımlara ayrılmıştır. Buradaki amacımız bitkinin sahip olduğu toprak altı ve toprak üstü organlarında birikim gösteren ağır metal içeriklerinin ayrı ayrı tespit edilmesi ve bu organlar arasında karşılaştırılma yapılabilmesidir. Yaprak, gövde, çiçek, kök gibi kısımlarına ayrılan bu bitkiler öncelikle laboratuvardaki çeşme suyuyla yıkanmıştır. Daha sonra ELGA PURELAB-Q DV25 marka saf su cihazından alınan sudan geçirilen bu parçalar kurutulmak üzere ayrı ayrı filtre kağıtları üzerine serilmiştir. Kurutulduktan sonra MST55 marka Etüv cihazında her bir bitki parçası filtre kağıtlarına sarılı bir biçimde 80 °C' de 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonunda bu bitki numuneleri ayrı ayrı ağzı kapalı poşetlere konulup dolaplara kaldırılmıştır. Ayrıca bu türlerin toplandığı alanda birbirinden farklı görülen 3 farklı alandan toprak numuneleri alınmıştır. Yine bu toprak numuneleri ön işlem yapılmak üzere Çevre Mühendisliği Laboratuvarına getirilmiştir. Uygun bir yerde bu toprak numuneleri filtre kağıtlar üzerine serilerek iki hafta boyunca havalandırılmıştır. Toprak numuneleri ön işlem ve analizleri yapılmak üzere plastik ağzı kapalı poşetlere alınmış ve dolaplara konulmuştur. Numuneler ilk olarak mikrodalga cihazında yakma işlemine tabi tutularak, 0,5 gr numune alınarak üzerine 6 mL % 65 lik HNO₃ ve 2 mL %30 luk H₂O₂ eklenmiştir. Yakılan numuneler ICP-MS cihazında okuma yapılabilmesi için 50 kat %2 lik HNO₃ ile seyreltilmiştir (200 uM numune+ 9800 uM%2 lik HNO₃). ICP-MS cihazında yapılan okumada mikrodalgadaki seyreltmede kullanılan peroksit ve nitrik asit te ayrıca blank olarak yakma işlemine tabi tutulup special blank olarak okutulmuş ve bu değer ICP okumasında sonuçlardan düşülerek hesaplama yapılmıştır. Yapılan 50 katlık seyreltmelerde ICP cihazında hesaplanarak sonuçlar excel dosyasına aktarılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Çalışmamızda Bitlis İli Katı Atık Tesisi çevresinde en fazla yayılış gösteren 3 tür (*Anchusa azurea* Miller var. *azurea* Gard. Dict., *Achillea vermicularis* Trin., ve *Hypericum scabrum* L.) ile bunları çevreleyen toprak örnekleri ICP*MS cihazı kullanılarak Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb ve Zn ağır metal konsantrasyonları belirlenmiştir. Ayrıca bu bitkilerin hangi ağır metalleri biriktirebilme yetenekleri olduğu tespit edilmeye çalışılmıştır.

Kadmiyum (Cd), bitkilerin büyüme, metabolizma ve su durumunu etkileyen, oldukça toksik, esansiyel olmayan bir elementtir [11]. Cd toksisitesinin nedenlerinden biri, diğer elementlerle olan etkileşimidir. Örneğin, Hernández vd. (1998) [12] Mn alımındaki azalma ile Cd'nin varlığı arasında bir korelasyon bulmuştur. Kadmiyum ayrıca zarların lipidlerine, proteinlerine, pigmentlerine ve nükleik asitlerine zarar vererek bitkilerin ölümüne neden olan reaktif oksijen türlerini ve serbest radikalleri serbest bırakarak oksidatif stres üretir [13]. Daha önceki çalışmalar, kadmiyumla uyarılan morfo-fizyolojik değişiklikler keşfetmekte başarısız olmuştur [14-15]. Ancak bazı çalışmalar, yüksek Cd konsantrasyonlarında sürgünlerde ultrastrüktürel değişiklikler yapma olasılığını göstermiştir [16].

Cd, topraklarda oldukça hareketlidir ve alım mekanizmaları iyi bilinmemekle birlikte bitkiler için kolaylıkla kullanılabilir [17]. Chaney (1989) [18] tarafından bildirilen Cd nin fitotoksik aralığı (5-700 mg kg⁻¹) değerleri arasında değişkenlik gösterir. Buna karşılık Allen (1989) [19] kirletilmemiş ortamlarda bitkilerdeki Cd içeriğinin 0,01-0,3 mg kg⁻¹ olduğunu savunmaktadır. FAO/WHO'nun bitkilerde kabul ettiği Cd sınır değeri 0,5 mg kg⁻¹'dir. Bitki dokularındaki Cd konsantrasyonundaki farklılık esas olarak kentsel atık su, gübreler ve yol trafiğinden kaynaklandığı düşünülebilir. Araştırma sonuçlarına göre Cd birikim oranı en yüksek seviyede *Hypericum scabrum* L. bitkisinin gövde kısmında (0,093 mg kg⁻¹) tespit edilmiştir. Ölçülebilen en düşük Cd konsantrasyonu *Anchusa azurea* var. *azurea* bitkisinin gövde örneklerinde 0,001883 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu verilere göre yaptığımız analizler sonucunda Cd herhangi bir bitkide fitotoksik özellik gösterebilecek bir konsantrasyonda görülmemiştir.

Krom (Cr), bitkiler için toksik olarak kabul edilen bir elementtir. Allen (1989)'e göre, 0,5 mg kg⁻¹'den daha yüksek Cr konsantrasyonları bitkiler için toksik etki gösterir. Havadaki ağır metal konsantrasyonları büyük oranda vejetatif mevsime bağlıdır. Özellikle büyüme mevsimi sonunda birikim keskin bir şekilde artabilir [20]. Yapı malzemelerinin ve tarımsal kimyasalların çöp dökümleri, Cr biyoakümüülasyonunun ana kaynağı olarak düşünülebilir. Allen (1989)'e göre, bitkilerde bulunmasına izin verilebilen Cr konsantrasyonu 0,05 – 0,5 mg kg⁻¹, sedimentlerde ise sınır değerler 10 – 200 mg kg⁻¹'dir. FAO/WHO'nun bitkilerde kabul ettiği Cr sınır değeri 0,5 mg kg⁻¹'dir. Bu sonuçlara bakıldığında Cr çalıştığımız bitkiler içerisinde fitotoksik sınırlar içerisinde kalmıştır.

Bakır (Cu), bitki besleme için hayati önem taşımaktadır ve oksidasyon-indirgemenin çeşitli enzimatik faaliyetleri için gereklidir. Cu, köklerde birikme eğilimi gösterir ve neredeyse yerüstü organlara translokasyona girer [21]. Bu çalışmada, kökler rizomlarda Cu miktarı %70 azaldığından bir tür filtre gibi davranıyordu. Bu filtre etkisi, rizomları ve sürgünleri bakır kaynaklı yaralanmalardan korumada en etkili stratejidir [22]. Bununla birlikte, uzun süreli maruz kalınması durumunda, yüksek Cu konsantrasyonları kök enerji metabolizmasını etkileyebilir [23]. Cu konsantrasyonunun bitkilerdeki fitotoksik aralığı (25 - 40 mg kg⁻¹)'dir [18]. Alanın ve tarımın ana iş olarak yüksek kentleşmesi nedeniyle, Bitki dokularındaki Cu konsantrasyonlarının pestisit ve kanalizasyon çamurundan kaynaklanması muhtemeldir [24].

Allen (1989)'e göre, sediment ve bitki örneklerinde bulunması gereken Cu konsantrasyonu 2,5 – 25 mg kg⁻¹'dir. FAO/WHO'nun bitkilerde kabul ettiği Cu sınır değeri 5 mg kg⁻¹'dir. En yüksek Cu konsantrasyonu *Hypericum scabrum* bitkisinin çiçek kısmında 1,725 mg kg⁻¹ değerinde iken, en düşük konsantrasyon *Anchusa azurea* var. *azurea* bitkisinin 0,3234 mg kg⁻¹ gövde örneklerinde belirlenmiştir. Araştırma alanından topladığımız bu bitki örnekleri yaptığımız analiz verilerine göre Cu bakımından biyoakümülatör özellik gösteriyor diyemeyiz.

Mangan (Mn), bitkiler için önemli bir mikro besleyicidir ve çeşitli enzimlerin aktivitesinde önemli bir rol oynamaktadır. Köklerde Mn'nin yüksek birikimi, sedimentlerde dikkate değer bir kullanılabilirlik anlamına gelmektedir [25]. Allen (1989)'e göre Mn aralığı 50-500 mg kg⁻¹ bitkiler için toksik olarak kabul edilir, sedimentlerde ise 5 – 500 mg kg⁻¹'dir [26]. Bu nedenle köklerde ve yapraklarda bulunan konsantrasyonlar bitki yaşamı için tehlikelidir. Mn varlığı, çelik malzemelerin imalatıyla ve gübrelerin kullanımı ile bağlantılı olmalıdır [24]. Mn miktarının ölçülebilen en yüksek

konsantrasyonu 4,465 mg kg⁻¹ değeri ile *Achiella vermicularis* bitkisinin kök kısmına aittir. Ölçülebilen en düşük Mn konsantrasyonu yine aynı bitkinin gövde kısmında 1,067 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Nikel (Ni), Bazı çalışmalar sonucunda [27-28] çeşitli bitki organlarındaki biyoakümülyasyon değerleri göz önüne alındığında Ni'nin bitkiler üzerinde toksik etkileri olduğu düşünülmektedir. Bragato vd. (2006) [20] yaptığı çalışmada büyüme döneminin sonunda yaprakların 60 mg kg⁻¹'e kadar birikebileceğini gösterdi. Allen'e (1989) göre, bitkilerdeki Ni konsantrasyonları 5 mg kg⁻¹'in üzerinde zehirlidir. Sonuç olarak, yalnızca köklerde konsantrasyon tehlikeli olarak düşünülebilir.

Allen'e (1989) göre, bitkilerde bulunması gereken Ni konsantrasyonu 0,5 – 5 mg kg⁻¹, sediment örneklerinde ise 5 – 500 mg kg⁻¹ 'dır [26]. FAO/WHO'nun bitkilerde kabul ettiği Ni sınır değeri 5 mg kg⁻¹'dir. Analizi yapılan bitkiler arasında *Anchuza azurea* var. *azurea* bitkisinin kökündeki Ni konsantrasyonu en yüksek seviyede (0,3077 mg kg⁻¹) bulunmuştur. Buna karşılık bu bitkiler arasında *Achiella vermicularis* bitkisinin gövde kısmındaki Ni konsantrasyonu ise en düşük konsantrasyonda (0,0317mg kg⁻¹) tespit edilmiştir. Analiz sonucu bu bitkilerdeki Ni konsantrasyonları göz önüne alındığında bitkiler için kabul edilen sınır değerleri içerisinde olduğu tespit edilmiştir.

Kurşun (Pb), bitki organizmaları için esansiyel değildir ve toksik olabilir. Pb, toprakta oldukça hareketsizdir ve köklerde birikme eğilimi gösterir ve toprak üstü organlara doğru seyrek translokasyona neden olur [21]. Bu çalışmada bulunan Pb konsantrasyonları, çeşitli yazarlar tarafından, özellikle yaprak ve saplar açısından bildirilen değerlerden daha yüksekti [28-29]. Bunun nedeni, Pb kirliliğinin birincil kaynağı olan araçların egzoz dumanı ve bunun sonucu olarak, yer üstü organların doğrudan etkilenmesinden kaynaklanıyor olabilir. Ayrıca bitki kök örneklerinin diğer bitki kısımlarına göre, daha fazla kurşun içermesi kurşunun bitkide hareketinin yavaş olduğunu ve kökler tarafından daha fazla tutulduğunu göstermektedir. Kurşun konsantrasyonunun sediment>kök>gövde>yaprak şeklinde sıralanması ve her iki bitkinin de kurşun kirliliğinin biyomonitörü olarak kullanılabilmesi ile ilgili bulgularımız, benzer çalışmalarda da ortaya konmuştur [26,30-32]. Allen (1989)'e göre, sucul ortam sedimentlerinde kurşun konsantrasyonunun normal değerleri 2 – 20 mg kg⁻¹, bitkilerde ise 0,05-3 mg kg⁻¹ 'dır [26].

FAO/WHO'nun bitkilerde kabul ettiği Pb sınır değeri 2 mg kg⁻¹'dir. Yaptığımız analizler sonucunda Pb konsantrasyonu en yüksek seviyede 0,031 mg kg⁻¹ değeri ile *Achiella vermicularis* bitkisinin yaprak kısmında, en düşük konsantrasyon ise *Anchuza azurea* var. *azurea* bitkisinin 0,002368 mg kg⁻¹ olarak gövde kısmında tespit edilmiştir. Bununla birlikte, tüm bitki organlarında saptanan Pb konsantrasyonları Roos'a (1994) [33] göre belirtilen fitotoksik aralığın (30-300 mg kg⁻¹) altındadır. Ayrıca yukarıdaki verilerle analiz sonuçlarımız karşılaştırıldığında tüm bitki örneklerindeki Pb değeri bitkiler için kabul edilen kurşun sınır değerleri içerisinde olduğu görülmektedir.

Çinko (Zn), bitki besleme ve enzimatik faaliyetlerde önemli rol oynamaktadır. Rizomlar, gövde ve yapraklarda tespit edilen konsantrasyon değerleri çeşitli yazarlar ile uyumluydu [27-29]. Köklerdeki değerler, Quan vd. (2007) [34] tarafından bulunan Zn değerlerine benzerdir. Dahası, kökler Zn akümülatörleri olma eğilimindedir [35]. Çeşitli çalışmalar, Zn'nin büyüme mevsimi boyunca değişken olduğunu göstermektedir. Gerçekten de vejetatif dönemde Zn konsantrasyonu düşer [35]. Ancak, bazı bilim adamları ise böyle bir düşüşün anlamlı olmadığını belirtmektedir [20]. Zn konsantrasyonları, Chaney (1989) [18] tarafından önerilen fitotoksik aralıkta (500-1.500 mg kg⁻¹) bulunmamaktadır. Bu alandaki ana kaynak Zn arıtma çamuru ve gübrelerdir. P. australis ayrıca Cd, Pb ve Zn'ye karşı doğuştan gelen bir hoşgörüyeye sahip olabilir, çünkü yetersiz deliller, metal kontamine alanlarda yaşayan yaygın karniyum popülasyonlarının bir Cd, Pb veya Zn tolerant eko-tipe dönüştüğü fikrini desteklemektedir [14].

Allen (1989)'e göre, bitkilerde Zn için normal konsantrasyon 10-100 mg kg⁻¹, sedimentte ise 1– 40 mg kg⁻¹ aralığındadır [26,30]. FAO/WHO'nun bitkilerde kabul ettiği Zn sınır değeri 50 mg kg⁻¹'dir. Çalıştığımız bitki örnekleri arasında Zn konsantrasyonu bakımından en yüksek değere sahip bitki 5,461 mg kg⁻¹ konsantrasyon değeriyle *Anchuza azurea* var. *azurea* bitkisinin yaprak kısmıdır. En düşük Zn konsantrasyonu ise 0,6165 mg kg⁻¹ değeri ise yine aynı bitkinin gövde kısmına aittir. Çalışmamızda kullanılan bitkilerin analizleri sonucunda elde ettiğimiz veriler, Zn için literatürlerde belirtilen normal konsantrasyon olarak kabul edilen değerlerin altında tespit edilmiştir.

Demir (Fe), Allen (1989)'e göre, sedimentlerde bulunması gereken Fe konsantrasyonu 50- 1.000 mg kg⁻¹, kirlenmemiş ortamlardaki bitkiler için ise 40-500 mg kg⁻¹'dir [26]. FAO/WHO'nun bitkilerde kabul ettiği Fe sınır değeri 30 mg kg⁻¹'dir. Bitkiler demiri topraktan Fe⁺³, Fe⁺² iyonları ve Fe halinde almaktadırlar. Bitkilerin demir kapsamları türlerine, yaşlarına, organlarına, yetiştikleri toprakların yarıyıllık demir miktarına göre, kuru ağırlıklarının birkaç ppm ile 500-600 ppm arasında

değişmektedir [36]. Fe miktarının ölçülebilen en yüksek konsantrasyonu 50,29 mg kg⁻¹ değeri ile *Anchuza azurea* var. *azurea* bitkisinin kök kısmına aittir. Ölçülebilen en düşük Fe konsantrasyonu *Achiella vermicularis* bitkisinin gövde örneklerinde 4,896 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu değerler dikkate alındığı zaman *Anchuza azurea* var. *azurea* bitkisinin, FAO/WHO'nun bitkilerde kabul ettiği Fe sınır değerinin oldukça üzerinde olduğu görülmüştür.

Kalsiyum (Ca), diğer bitki besin elementlerine göre yer kabuğunda daha yaygın ve daha fazla bulunmaktadır. Yer kabuğunun kalsiyum kapsamı % 3,64'tür. Bitkilerde kalsiyum eksikliği verimi azalttığı gibi kalitesinde de düşüşe sebep olmaktadır. Toprakta kalsiyum miktarında azalma olması bitkinin gelişimini olumsuz etkilemektedir. Topraktaki kalsiyum eksikliğinde toprağa yan ürün olarak kalsiyum gübreleri kullanılmakta ve bitkinin temel besin maddesinden biri olan kalsiyumu bünyesine alması sağlanmaktadır. Kalsiyumlu gübreleme toprak şartları ve bitki çeşidine bağlı olarak toprak ve yaprak yoluyla yapılabilmektedir. Kalsiyum bitki bünyesinde hareketsiz bir elementtir ve yaprak yoluyla verilen kalsiyumdan genellikle daha çabuk cevap alınabilmektedir [37]. İncelenen alandaki bitki türleri arasında Ca konsantrasyonunun en yüksek olduğu bitki türü *Anchuza azurea* var. *azurea*'dır. Bu bitkinin yaprak kısmındaki Ca miktarı 594,1 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. En düşük Ca konsantrasyonuna sahip bitki ise *Hypericum scabrum*'dur. Bu bitkinin organları arasında en düşük Ca konsantrasyonu 0,642 mg kg⁻¹ ile gövdeye aittir.

Magnezyum (Mg), kök ve gövdenin büyüme uçlarında birikir. Gelişme döneminin sonuna doğru magnezyum genç vejetatif organlardan tohumu taşınır ve tohumda birikir. Eğer tohumun oluşumu herhangi bir nedenle gerilerse bitkinin daha uzun süre yeşil kaldığı görülür. Mg bitki bünyesinde hareketli olup hareket yönü yaşlı organlardan genç organlara doğrudur. Dolayısıyla magnezyumun eksiklik belirtileri ilk bitkinin alt tarafındaki yaşlı yapraklarında görülür. Mg noksanlığında klorofil oluşumunun azalması nedeniyle yapraklarda sarılık kloroz belirtisi ortaya çıkar. Mg noksanlığında yaprağın her tarafının sarı renk almasına karşın yaprak damarları yeşil kalır. Bitkilerde magnezyumun çoğunlukla hücre öz suyunda inorganik maddeler halinde, klorofilin yapı maddesi olarak ve protoplazmada bileşikler halinde bulunduğu inanılmıştır. Mg bitkilerde kalsiyuma oranla çoğunlukla daha az bulunur. Bitkilerde ortalama % 0,30 magnezyum bulunmasına karşın % 0,77 kalsiyumun bulunduğu saptanmıştır. Mg bitkilerin diğer organlarına oranla yaprak ve tohumlarında daha fazla miktarda bulunur [36]. Nitekim bizim çalışmamızda da Mg konsantrasyonu *Hypericum scabrum* bitkisinin yaprağında (287,3 mg kg⁻¹) diğer organlara oranla daha fazla olduğu belirlenmiştir. En düşük Mg konsantrasyonu ise 54,86 mg kg⁻¹ değeri ile *Anchuza azurea* var. *azurea*'nın gövdesinde tespit edilmiştir.

Yaptığımız analizler sonucunda çalıştığımız bitkilerin dokularında biriktirdiği Mg, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Ca ağır metal yoğunluklarının toksiteye neden olacak seviyelere ulaşmadığı görülmüştür. Sadece Fe bakımından *Anchuza azurea* var. *azurea* bitkisinin, FAO/WHO'nun bitkilerde kabul ettiği Fe sınır değerinin oldukça üzerinde olduğu görülmüştür.

Tablo 1. Çalışma Alanından Alınan Toprak Numune Değerleri

TÜRLER	Mg	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Ca
Toprak 1	72,15	0,3998	39,83	779,9	0,4041	0,4117	6,857	0,0608	2,022	5,532
Toprak 2	408,2	3,237	83,59	1683	3,307	1,23	9,523	0,0870	2,161	23,49
Toprak 3	412,4	5,874	168,3	3132	7,697	2,34	13,15	0,1167	3,113	67,10

Toprak örneklerinde Mg, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb ve Ca elementlerinin ortalama konsantrasyonları sırasıyla 297,58; 3,17; 97,24; 1864,96; 3,80; 1,32; 9,84; 0,08; 2,46; 32,04 mg kg⁻¹ olarak tayin edilmiştir (Tablo 1). Bitki türlerinin yayılış gösterdiği 3 farklı istasyondan alınan toprak örneklerindeki ağır metal konsantrasyonları mangan (Mn) ve demir (Fe) hariç, Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliğinde verilen topraktaki ağır metal sınır değerlerinin (Tablo 2) altında tespit edildi. Toprakta tolere edilebilir Fe değerleri sırasıyla şöyledir; 0,2 mg/kg'ın altında ise az, 0,2- 4,5 mg/kg arasında orta ve 4,5 mg/kg'dan fazla ise genellikle yüksek ve toksik olarak kabul edilmektedir [38]. Elde ettiğimiz analiz sonuçlarına bakıldığında toprakta tespit edilen Fe miktarı oldukça yüksek olduğundan toksik etki gösterebilir.

Tablo 2. Topraktaki ağır metal sınır değerleri (mg/kg) [39]

Ağır Metal	pH 5-6 (mg/kg kuru toprak)	pH>6 (mg/kg kuru toprak)
Pb	50	300
Cd	1	3
Ni	30	75
Cr	100	100
Co	80	80
Cu	50	140
Fe	4,5	4,5
Zn	150	300
Mn	70	70

Tablo 3. Çalışma alanındaki *Anchusa azurea* Miller var. *azurea* Gard. Dict. bitkisinin organlarındaki ağır metal değerleri

Tür	Organlar	Mg	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Ca
<i>Anchusa azurea</i> var. <i>azurea</i>	Kök	63,6	Tespit edilemedi	1,372	50,29	0,2166	0,5611	2,286	0,00544	0,02969	434,400
	Gövde	54,86	Tespit edilemedi	1,096	6,059	0,0914	0,3234	0,6165	0,001883	0,002368	215,700
	Çiçek	158,7	Tespit edilemedi	1,246	14,79	0,0996	0,7887	1,882	0,003138	0,02227	372,000
	Yaprak	137,4	Tespit edilemedi	2,468	35,73	0,3077	0,7369	5,461	0,001884	0,023	594,100

Anchusa azurea Miller var. *azurea* Gard. Dict. bitkisinin kökünde ağır metal konsantrasyonundaki azalma eğilimi Ca>Mg>Fe>Zn>Mn>Cu>Ni>Pb>Cd, gövdede Ca>Mg>Fe>Mn>Zn>Cu>Ni>Pb>Cd, çiçekte Ca>Mg>Fe>Zn>Mn>Cu>Ni>Pb>Cd ve yaprakta Ca>Mg>Fe>Zn>Mn>Cu>Ni>Pb>Cd tespit edildi. Cr ise bu bitkinin dört farklı organında yaptığımız analizlerde tespit edilemedi (Tablo 3.).

Tablo 4. Çalışma Alanındaki *Achillea vermicularis* Trin. bitkisinin organlarındaki ağır metal değerleri

Türler	Organlar	Mg	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Ca
<i>Achillea vermicularis</i>	Gövde	71,78	Tespit edilemedi	1,067	4,896	0,0317	0,3717	1,151	0,02511	Tespit edilemedi	24,800
	Kök	113,5	Tespit edilemedi	2,893	27,96	0,2293	0,7311	4,584	0,04666	0,02421	13,24
	Çiçek	215	Tespit edilemedi	2,744	8,842	0,1801	1,197	5,205	0,01524	0,01689	225,300
	Yaprak	145,1	Tespit edilemedi	4,465	35,27	0,2826	0,9998	4,565	0,0317	0,031	372,000

Achillea vermicularis Trin. bitkisinin gövdesinde ağır metal konsantrasyon miktarındaki değişim Mg>Ca> Fe>Zn> Mn>Cu> Ni>Cd, kökte Mg> Fe>Ca>Zn>Mn>Cu>Ni>Cd>Pb, çiçekte Ca>Mg> Fe> Zn>Mn>Cu>Ni>Pb>Cd ve yaprakta Ca>Mg> Fe> Zn>Mn>Cu>Ni>Cd>Pb tespit edildi. Cr ise bu bitkinin dört farklı organında yaptığımız analizlerde tespit edilemedi (Tablo 4).

Tablo 5. Çalışma Alanındaki *Hypericum scabrum* L. bitkisinin organlarındaki ağır metal değerleri

Türler	Organlar	Mg	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	Ca
<i>Hypericum scabrum</i>	Çiçek	181,5	Tespit edilemedi	1,867	23,03	0,06166	1,725	4,624	0,01465	0,005137	127,700
	Yaprak	287,3	Tespit edilemedi	3,043	19,96	0,2314	0,6747	4,653	0,07846	0,005642	230,700
	Kök	82,19	Tespit edilemedi	2,139	37,38	0,1287	1,052	1,732	0,07721	0,02285	38,550
	Gövde	95,57	Tespit edilemedi	1,242	5,063	0,06753	0,5984	1,126	0,09384	Tespit edilemedi	0,642

Hypericum scabrum L. bitkisinin çiçeğinde ağır metal konsantrasyonundaki azalma eğilimi Mg>Ca>Fe>Zn>Mn>Cu>Ni>Cd>Pb, yaprağında Mg>Ca>Fe>Zn>Mn>Cu>Ni>Cd>Pb, kökünde Mg>Ca>Fe>Mn>Zn>Cu>Ni>Cd>Pb ve gövdede Mg>Fe>Mn>Zn>Ca>Cu>Cd>Ni tespit edildi. Cr ise bu bitkinin dört farklı organında yaptığımız analizlerde tespit edilemedi (Tablo 5).

4. Sonuç ve Öneriler

5.

Araştırmamız sonucunda çalışma alanından toplanan bu 6 bitki türünün dokularında biriktirdiği Mg, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb ve Ca elementlerinin yoğunluklarının toksisiteye neden olacak seviyelere ulaşmadığı görülmüştür. Ancak *Anchusa azurea* Miller var. *azurea* Gard. Dict. türü FAO/WHO'nun bitkilerde kabul ettiği Fe sınır değerinin oldukça üzerinde olduğu görülmüştür. Dolayısıyla *Anchusa azurea* var. *azurea* bitkisi Fe bakımından kirlenmiş toprakların temizlenmesinde denenebilir. Tür sayısı ve çeşitliliği bakımından oldukça zengin bir floraya sahip olan ülkemizde yaptığımız araştırmalara benzer çalışmaların sayısını artırmayı teşvik ettiğimizde, hiperakümülatör özelliğine sahip tür sayısı ve çeşitliliği artmış olacaktır. Böylece kirlenmiş toprakların temizlenmesinde kullanılan birçok pahalı yöntemden kurtularak ülke ekonomimize önemli bir katkı sağlarken, gelecek nesillere ise temiz ve yaşanılabilir bir çevre miras olarak bırakılacaktır.

Teşekkür

Bu çalışma 2017/12 nolu proje kapsamında Bitlis Eren Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Koordinatörlüğüne (BEBAP) tarafından desteklenmiş olup ikinci yazarın yüksek lisans tezinden özetlenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Urano K., Kurihara Y., Seki M., Shinozaki K. 2010. 'Omics' Analyses of Regulatory Networks in Plant Abiotic Stress Responses. *Current Opinion in Plant Biology*. 13: 132-138.
- [2] Long X.X., Yang X.E., Ni W.Z. 2002. Current Status and Perspective on Phytoremediation of Heavy Metal Polluted Soils. *Journal of Applied Ecology*. 13: 757-762.
- [3] Blaylock M.J., Huang J.W. 2000. Phytoextraction of Metals. In: Raskin, I. and Ensley, B.D. (eds.), *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean-up the Environment*. Wiley, New York.
- [4] Yalçuk A., Evirgen O.A., Uğurlu A. 2004. Tehlikeli Atık Sahalarında Yetişen Hiperakümülatör Bitkiler. 6. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 7-10 Eylül 2004, İzmir.
- [5] Davis P.H. 1988. *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. Edinburgh, Edinburgh University Press, pp. 266-400.
- [6] Tanker N. 1971. Studies on *Hypericum scabrum* L. *J Fac Pharm Ankara Univ.*, 1: 10-15.
- [7] Azırak S., Erdoğan Ö.T. 2003. Antibacterial activities of *Hypericum scabrum*. *ISOPS-7: International Symposium on Pharmaceutical Sciences-7*, Ankara University, Faculty of Pharmacy Publications, No: 87. Proceedings and Abstracts, June 23-26, Ankara, Turkey, pp. 17-21.
- [8] Erdoğan Ö.T., Azırak S., Tosyalı C. 2004. Antimicrobial activities of *Hypericum scabrum* L. extracts. *KSU J Sci Eng.*, 7: 38-42.
- [9] Davis P.H. 1975. *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. Vol. 5, p. 465-585. Edinburgh University Press.
- [10] Davis P.H. 1978. *Flora of Turkey and the East Aegean Islands*. Vol. 6, Edinburgh University Press.
- [11] Divan Jr A.M., De Oliveira P.L., Perry C.T., Atz V.L., Azzarini-Rostirola L.N., Raya-Rodriguez M.T. 2009. Using wild plant species as indicators for the accumulation of emissions from a thermal power plant, Candiota, South Brazil. *Ecol. Indic.* 9: 1156-1162.
- [12] Hernández L.E., Lozano E., Gârate A., Carpena R. 1998. Influence of cadmium on the uptake, tissue accumulation and subcellular distribution of manganese in pea seedlings. *Plant Sci.* 132: 139-151.
- [13] Foyer C.H., Lelandais M., Kunert K.J. 1994. Photooxidative stress in plants. *Physiol. Plantarum*, 92: 696-717.

- [14] Ye Z.H., Baker A.J.M., Wong M.H., Willis A.J. 1997. Zinc, lead and cadmium tolerance, uptake and accumulation by the common reed, *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel. *Ann. Bot.* 80: 363–370.
- [15] Ederli L., Reale L., Ferranti F., Pasqualini S. 2004. Responses induced by high concentration of cadmium in *Phragmites australis* roots. *Physiol Plant.* 121: 66-74.
- [16] Pietrini F., Iannelli M.A., Pasqualini S., Massacci A. 2003. Interaction of cadmium with glutathione and photosynthesis in developing leaves and chloroplasts of *Phragmites australis* (Cav.) Trin. Ex Steudel. *Plant Physiol.*, 133: 829–837.
- [17] Madejón P., Marañón T., Murillo J.M., Robinson B. 2004. White poplar (*Populus alba*) as a biomonitor of trace elements in contaminated riparian forests. *Environ. Pollut.* 132: 145–155.
- [18] Chaney R.L. 1989. Toxic element accumulation in soils and crops: protecting soil fertility and agricultural food chains. In: Bar-Yosef B, Barrow N.J, Goldshmid J. (Eds.), *Inorganic Contaminants in the Vadose Zone*. Springer-Verlag, Berlin, 140–158.
- [19] Allen S.E. 1989. *Chemical Analysis of Ecological Material*, 2nd edition. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 368 pp.
- [20] Bragato C., Brix H., Malagoli M. 2006. Accumulation of nutrients and heavy metals in *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steudel and *Bolboschoenus maritimus* (L.) Palla in a constructed wetland of the Venice lagoon watershed. *Environ. Pollut.*, 144: 967–975.
- [21] Siedlecka A., Tukendorf A., Skórzynska-Polit E., Maksymiec W., Wójcik M., Baszynski T., Krupa Z. 2001. Angiosperms (Asteraceae, Convolvulaceae, Fabaceae and Poaceae; other than Brassicaceae). In: Prasad M.N.V. (Ed.), *Metals in the Environment. Analysis by Biodiversity*. Marcel Dekker Inc, New York, 171–217.
- [22] Yruela I. 2005. Copper in Plants. *Brazilian J. Plant Phys.* 17: 145-156.
- [23] Fürtig K., Pavelic D., Brunold C., Brändle R. 1999. Copper-and-iron induced injuries in roots and rhizomes of reed (*Phragmites australis*). *Limnologica*, 29: 60–63.
- [24] Bonanno G., Giudice R. Lo. 2010. Heavy metal bioaccumulation by the organs of *Phragmites australis* (common reed) and their potential use as contamination indicators. Department of Agronomic and Agrochemical Sciences and Animal Productions, University of Catania, via Valdisavoia 5, 95123 Catania, Sicily, Italy *Ecological Indicators*, 10: 639–645.
- [25] Baldantoni D., Alfani A., Di Tommasi P., Bartoli G., Virzo De Santo A. 2004. Assessment of macro and microelement accumulation capability of two aquatic plants. *Environ. Pollut.* 130: 149–156.
- [26] Demirezen D. 2002. Sultan Sazlığı ve Çevresindeki Sucul Ekosistemlerde Ağır Metal Kirliliğinin İncelenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- [27] Samecka-Cymerman A., Kempers A.J. 2001. Concentrations of heavy metals and plant nutrients in water, sediments and aquatic macrophytes of anthropogenic lakes (former open cut brown coal mines) differing in stage of acidification. *Sci. Total Environ.* 281: 87–98.
- [28] Lesage E., Rousseau D.P.L., Meers E., Tack F.M.G., De Pauw N. 2007. Accumulation of metals in a horizontal subsurface flow constructed wetland treating domestic wastewater in Flanders, Belgium. *Sci. Total Environ.* 380: 102–115.
- [29] Vymazal J., Svehla J., Kröpfelová L., Chrástný V. 2007. Trace metals in *Phragmites australis* and *Phalaris arundinacea* growing in constructed and natural wetlands. *Sci. Total Environ.*, 380: 154–162.
- [30] Duman F. 2001. Sarımsaklı - Karasu'da yetişen *Phragmites australis* (Cav.) Trin ex.steud ve *Typha angustifolia* L. Bitkileri ve Bunları Çevreleyen Sedimentlerde Ağır Metal Tayini, Y. Lisans Tezi, E. Ü. Fen Bil. Enst., Kayseri.
- [31] Windham L., Weis J.S., Weis P. 2003. Uptake and distribution of metals in two dominant salt macrophytes, *Spartina alternifolia* (cordgrass) and *Phragmites australis* (common reed). *Estuarine, Coastal and Shelf Science.* 56: 63-72.
- [32] Demirezen D., Aksoy A. 2004. Accumulation of heavy metals in *Typha angustifolia* (L.) and *Potamogeton pectinatus* (L.) living in Sultan Marsh (Kayseri, Turkey). *Chemosphere*, 56: 685-696.
- [33] Roos M.S. 1994. Sources and forms of potentially toxic metals in soil-plant systems. In: Ross M.S. (Ed.), *Toxic Metals in Soil-Plant System*. John Wiley, Chichester, pp. 3–25.

- [34] Quan W.M., Han J.D., Shen A.L., Ping X.Y., Qian P.L., Li C.J., Shi L.Y., Chen Y.Q. 2007. Uptake and distribution of N, P and heavy metals in three dominant salt marsh macrophytes from Yangtze River estuary, China. *Mar. Environ. Res.* 64: 21–37.
- [35] Weis J.S., Glover T., Weis P. 2004. Interactions of metals affect their distribution in tissues of *Phragmites australis*. *Environ. Pollut.* 131: 409–415.
- [36] Güven A. 2002. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 11 (1-2).
- [37] Locascio S.J., Bartz J.A., Weingartner D.P. 1992. Calcium and Potassium Fertilization of Potatoes Grown in North Florida I. Effects On Potato Yield and Tissue Ca And K Concentrations. *American Potato Journal*, 69(2): 95–104.
- [38] Lindsay W.L., Norvell W.A. 1978. Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganase and Copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 421- 428.
- [39] Anonim 2005. Resmi Gazete. Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği. 31/05/2005 tarihli, 25831 sayılı.

Derleme Makalesi / Review Article

Adli Bilimlerde DNA Parmak İzine Adli Genetik ve Adli Antropolojik Bakış

Elif ÇETLİ^{1*}, Demet TATAR², Vahdet ÖZKOÇAK³

¹Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adli Bilimler ABD, Çorum

²Hitit Üniversitesi, Ömer Derindere Meslek Yüksek Okulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Çorum

³Hitit Üniversitesi, Fen- Edebiyat Fakültesi, Antropoloji Bölümü, Çorum

(ORCID: 0000-0002-4425-3064) (ORCID: 0000-0002-9317-3263) (ORCID: 0000-0002-4603-2548)

Öz

Suç olaylarının çözümlenmesinde ve suçlunun belirlenmesinde yardımcı olan Adli Bilimler alanı gün geçtikçe önemini arttırmaktadır. Olay yerinden elde edilen deliller aracılığı ile kişilerin tanımlanmasında her kişide farklı yapıya sahip olan DNA molekülü olayları çözüme kavuşturmaktadır. Adli amaçlı olarak da kullanılan DNA molekülü Adli Antropoloji ve Adli Genetik alanında kullanılan ortak moleküldür. Antropoloji insan bilimidir ve insanı tüm yönleri ile ele alır. Adli Antropoloji alanı ise suçlunun tespitinde, kimliği belirsiz cesetlerin kimliklendirilmesinde, yaş, cinsiyet ve etnik kökenin belirlenmesinde yardımcı olmaktadır. Antropoloji içerisinde kullanılan Antik DNA sayesinde geçmiş ile günümüz arasında köprü kurulabilmektedir. Olay yerinde her zaman vücut sıvısı veya biyolojik materyaller yer almaz. Bir iskelet kalıntısından olayın çözümlenmesinde devreye Adli Antropoloji girmektedir. İskeletleri kimliklendirme aşamasında Somatoskopi ve Antropometri teknikleri kullanılmaktadır. Bu iki teknik Adli Antropoloji alanında önemli yere sahiptir. Adli Genetik alanı ise olay yerinde bulunan vücut sıvıları ve biyolojik materyaller ile ilgilenir. Bu sıvıları laboratuvar testlerine tabii tutarak DNA analizlerinin sonuçlanmasını sağlamaktadır. Her iki bilim dalının da suçlunun tespitinde DNA molekülünden yararlandığı görülmektedir. DNA molekülünden elde edilen DNA parmak izi kişiye özgüdür ve bu durum suçlu profillerinin belirlenmesi açısından muazzam bir durumdur. DNA Parmak izi ile ilgili yeni gelişmeler söz konusudur. Yeni geliştirilen Optik Koherans Tomografi Sistemi ve ParaDNA Vücut Sıvısı Kimliklendirme Sistemi, DNA parmak izi üzerinde oldukça olumlu sonuçlar ortaya koymaktadır. DNA'nın geri kazanımı ile ilgili çalışmalar sonucunda ise gizli DNA parmak izi olarak tanımlanan izlerin kolayca elde edilebilmesi sağlanmaktadır. Geri kazanım ile olayların çözümlenmesi kısa sürede olmakta ve bu durum birçok laboratuvarın rutin sırasını değiştirmektedir. Aynı zamanda parmak izinin alınması zor olan materyaller üzerinden parmak izinin profillendirilmesine imkân sağlamaktadır.

Anahtar kelimeler: Adli Bilimler, Adli Antropoloji, Adli Genetik, DNA Parmak İzi.

Forensic Genetics and Forensic Anthropological Perspective on DNA Fingerprints in Forensic Sciences

Abstract

The field of Forensic Sciences that helps to resolve crime cases and identify the offender is increasing its importance day by day. The DNA molecule, which has a different structure in each person in the identification of individuals by means of the evidence obtained from the crime scene, resolves the events. The DNA molecule used for forensic purposes is a common molecule used in Forensic Anthropology and forensic genetics. Anthropology is the science of Man and it deals with all aspects of man. Forensic Anthropology helps identify the offender, identify unidentified bodies, identify age, gender and ethnicity. Thanks to the ancient DNA used in anthropology, a bridge can be established between the past and present. No body fluids or biological materials are always present at the scene. Forensic Anthropology is involved in the analysis of the case from a skeletal remains. Somatoscopy and Anthropometry techniques are used in the identification phase of skeletons. These two techniques have an important place in Forensic Anthropology. The forensic genetic field deals with body fluids and biological materials found at the scene. These fluids are subjected to laboratory tests and provide the results of DNA analysis.

*Sorumlu yazar: elcet41@gmail.com

Geliş Tarihi: 09.03.2019, Kabul Tarihi: 23.07.2019

It is observed that both branches of science benefit from DNA molecule in the detection of the offender. DNA fingerprinting from the DNA molecule is unique to the individual, and this is a tremendous case in terms of determining the profile of the offender. There are new developments concerning DNA fingerprints. The newly developed Optical Coherence Tomography System and the ParaDNA body fluid identification system have very positive results on DNA fingerprints. As a result of the studies related to DNA recovery, traces identified as latent DNA fingerprints are easily obtained. Recovery and the solution of events in a short time, this situation changes the routine sequence of many laboratories. It also enables profiling of fingerprints through materials that are difficult to remove.

Keywords: Forensic Sciences, Forensic Anthropology, Forensic Genetics, DNA Fingerprints.

1. Giriş

DNA, bazı virüsler hariç bütün organizmalarda kalıtsal bilgileri içerisinde barındıran küçük şifrelerdir. Nükleotit olarak isimlendirilen iki uzun polimerden oluşur. Bu yapılar birbirlerine ester bağları aracılığı ile bağlanan şeker ve fosfat gruplarından oluşmaktadır [1]. DNA'nın yapısında adenin, guanin, sitozin ve timin olarak isimlendirilen azotlu bazlar bulunmaktadır. Bu bazlar birbirlerine hidrojen bağları ile bağlanırlar [2].

DNA molekülü genetik bilgileri içermesinden dolayı pek çok alanda kullanılmaktadır. Sağlık alanında kalıtsal temelli hastalıkların analizine olanak sağlarken, Adli Bilimler alanı içerisinde ise suçlunun tespit edilmesi açısından kullanılmaktadır. Adli vakalarda DNA analiz yöntemleri kullanılarak kimliği belirsiz kişilerin kimliklendirilmesinde, babalık - annelik davalarının sonuçlandırılmasında, felaket kurbanlarının kimliklendirilmesinde ve suçlunun olay yerinde bıraktığı biyolojik materyaller üzerinden suçlunun kimliğinin saptanması amacı ile yararlanılmaktadır [3].

Bir toplumun genetik yapısındaki varyasyonların varlığına "*genetik polimorfizm*" denir. Bir lokus bölgesinin polimorfik olarak adlandırılması için toplum içinde o lokusla ilgili iki veya daha fazla allelin bulunması zorunludur. Kişiler arasında farklılıkların bulunması, yani polimorfizm önemlidir. Olay yeri inceleme sonucu toplanan biyolojik materyalden kimliklendirme yapılmasında, akrabalık ilişkilerinin tespit edilmesinde polimorfizm araştırmacılara önemli katkılar sağlar. Adli Seroloji ve Adli Hemogenetik bu konular üzerinde çalışan bilim dallarıdır [4].

Adli Antropoloji ve Adli Genetik de adli bilimlerin diğer alt dalları içerisinde yer almaktadır. Suç olaylarının çözümlenmesinde, suçlu veya kayıp kişinin belirlenmesinde, maktul, mağdur ve olay yeri arasındaki ilişkinin kurulmasında bu bilim dallarından sıklıkla yararlanılmaktadır. Adli Antropoloji bunu iskelet kalıntıları, yumuşak doku ve kişisel veriler üzerinden yaparken Adli Genetik ise DNA materyallerinin PCR tabanlı analizi ile yapmaktadır [5].

Bu çalışmanın amacı, DNA parmak izinin Adli Genetik ve Adli Antropoloji alanları içerisindeki ilişkisinin değerlendirilmesi, bu alanlar içerisinde nasıl kullanıldığının saptanması ve DNA parmak izi ile ilgili son gelişmelerin alanda çalışma yapan bilim insanlarına ve araştırmacılara sunulmasıdır.

2. Adli Antropoloji ve Adli Genetik Alanları

Adli Antropoloji; iskelet kalıntılarından, yumuşak doku ve kişisel veriler üzerinden biyolojik profil oluşturulmasını sağlayan bilim dalıdır. Profil oluşturma sırasında Fiziki Antropoloji ve Genetik bilgilerinden de yararlanır. Fiziki Antropoloji'de kullanılan metotların adli vakalara uygulanması sonucunda insan iskeletlerinden yaş, boy, cinsiyet, etnik köken, dişlere ait özellikler ve bireylere ait patolojik bulgular tespit edilebilmektedir [6-7].

Adli Antropolojinin önemli kurallarından birisi olay yerinde bulunan kemiğin bir insana mı yoksa hayvana mı ait olduğunun belirlenmesidir. Bunun yanı sıra karışık insan kemiklerinin birbirinden ayırt edilmesi gerekir. Özellikle bu durum toplu ölüm olaylarında bulunan kişi sayısının minimum düzeyde tespit edilmesini ve bu sayede kaç kişinin kalıntılarına dair bilgi sağladığımız açısından önem arz etmektedir [8].

Somatoskopi ve Antropometri teknikleri, Adli Antropoloji içerisinde değerlendirilen en önemli tekniklerin başında gelir. Bu iki teknikten Somatoskopi tekniğinde cesedin yumuşak dokularından yararlanılarak kimliklendirme yapılırken, Antropometri tekniğinde ise cesedin boy uzunluğu, büst yüksekliği gibi Antropometrik ölçümlerinin alınmasında ve iskelet haline gelmiş cesetlerin kemiklerinden ve dişlerinden alınan Antropometrik ölçülerle kimliklendirmesinde yararlanır [5].

Adli Genetik alanı ise DNA materyalinin adli yönden incelenmesi ile ilgilidir. Adli DNA analizlerinde PCR'a dayalı yöntemler 1990'dan beri kullanılmaya başlanmıştır. Eser miktarda DNA içeren örneklerin analizi mümkün hale gelmiştir. Sonraki çalışmalarda, STR olarak adlandırılan kısa tekrar dizilerinin PCR ile çoğaltılarak incelenebileceği gösterilmiştir. Bu sayede adli amaçlı DNA analizinde yeni bir dönem başlamıştır [9].

3. Antropolojik Çalışmalarda DNA Analizleri

3.1. Antik DNA ve Kullanım Alanları

Geçmiş döneme ait olan, biyolojik örneklerden toplanan DNA için “geçmişte kalan” anlamına gelen “ancient” ifadesi kullanılır. Türkçe kaynaklarda ise “Antik DNA” olarak geçmektedir [10].

Antik DNA alanındaki ilk çalışmalar 1984 yılında yapılmıştır. Bu çalışmada, zebanın bir alt türü olan quaggadan (soyu tükenmiş) mitokondriyal DNA dizileri çıkarılmıştır. 1985 yılında ise Mısır'da bulunan bir müzede 2400 yıllık bir insana ait mumyadan nükleer DNA dizilimi başarı ile yapılmıştır [11].

Antik DNA çalışması ile eski iskelet kalıntılarında arkeolojik, paleontolojik ve antropolojik sorulara yanıt bulunur ve böylece insanın kökeni ve tarihi hakkında bilgi edinilir. Bunun yanı sıra hayvan ve bitki DNA'ları ile yapılan çalışmalar neticesinde geçmişten günümüze yaşayan canlı türleri ve türler arası ilişkiler belirlenerek türlerin kökeni hakkında yapılan çalışmalara katkı sağlanır. Antik DNA bilgisi, popülasyonlar arasındaki genetik farklılıkların ve gen akışının izlenmesinde, filogenetik ağacın oluşturulmasında ve demografik süreçlerin belirlenmesinde kullanılmaktadır [12].

İnsanda cinsiyeti belirleyen X ve Y kromozomlarıdır. Adli Antropoloji alanı, kimliklendirmeye dayalı çalışmaları kapsadığı için cinsiyet belirlemede önemli bir yer oluşturur. İskeletler üzerinde Antropologlar tarafından yapılan morfolojik inceleme ile cinsiyet tespiti yapmak mümkündür. İskelet kalıntıları ile yapılacak olan DNA çalışmaları da oldukça önemlidir [13].

Mitokondri organeli kendine özgü DNA molekülüne sahiptir. Halkasal yapıda olan bu DNA molekülüne mitokondriyal DNA (mtDNA) denilmektedir. Mitokondriyal DNA yapısından dolayı çok sayıda polimorfizm içermektedir. Polimorfizm, mitokondriyal DNA'nın protein kodlayan kısmında görülebileceği gibi kodlama yapmayan ancak mitokondriyal DNA'nın kontrol noktasını içeren bölgesinde de görülebilmektedir. Bu çeşitliliğe göre mitokondriyal DNA'lar sınıflandırılmaktadır. Oluşan her bir sınıflandırmaya haploit denilmektedir. Her bir haploit topluluğuna haplogrup denmektedir. Göç yollarının belirlenmesinde haplogruplar sıklıkla kullanılmaktadır. Mitokondriyal DNA ve Y kromozomunda yüzlerce kuşak sonrasında zararsız olan mutasyonlar oluşabilmektedir. Mutasyonlar sonrasında oluşan genetik işaretler bireylerin geçmişe ait ataları ile arasındaki genetik bağı belirlemektedir. Bireyler soylarını devam ettirmek için bu genetik işaretler kuşaktan kuşağa aktarılır ve göç ederek gittikleri popülasyonlar içerisinde haplogruplar açısından yol belirlenir [12-14].

4. Adli Genetik Çalışmalarında DNA Analizleri

Polimorfizmin ortaya çıkabilmesi için genomun belli bölgesindeki baz çiftleri dizisinde değişiklik olması gerekir. Değişikliklerin o popülasyonda kalıcı olması ve sıklığının %1'den fazla olması gerekmektedir [15].

1983'te Kary Mullis'in icat ettiği PCR ile birlikte adli amaçlı kimliklendirme hem daha kolay hem de daha kısa sürede gerçekleşmeye başlamıştır [16]. İnsan genomunda yer alan yaklaşık 3 milyar baz çifti, farklı lokuslarda bulunur ve 25.000–30.000 geni kodlamaktadır. Protein kodlayan kısım tüm genomun hemen hemen %3'nü oluşturmaktadır. Geri kalan kısım protein kodlamaz ve bu kısım çoğunluk olarak tekrar dizilerinden oluşur [17].

DNA'nın intron bölgelerinde, farklı uzunluklarda nükleotid dizilerinin farklı sayıda, ard arda tekrarlanmasıyla oluşan bölgeler polimorfizm açısından önemlidir. Polimorfik bölgelere ait alleller mutasyonları depolama özellikleri ve gen göçünün analizi için sağlam bilgi oluşturduğundan, bu bölgeler filogenetik çalışmalarda ve insan göç modellerinin oluşturulmasında bilgi kaynağı olarak kullanılmaktadırlar [18]. Ardışık olarak tekrar eden dizilerin tekrar sayıları, toplumu oluşturan bireyler arasındaki farklılıkları ortaya koyduğu için bu polimorfizmler adli amaçlı kimliklendirme işlemleri için kullanılmaktadır [19].

4.1. STR Lokusları ve Kullanım Alanları

Genom üzerinde yaklaşık olarak bir milyon STR lokusu bulunur [20]. STR dizileri basit ve karmaşık olmak üzere ikiye ayrılırlar. Basit tekrar eden STR'lerde tekrar eden ünite aynıdır. Karmaşık olanda ise farklı tekrar üniteleri vardır. Adli amaçlı olarak genellikle tetranükleotit tekrarlar kullanılmaktadır [21]. STR'ler günümüzde daha kısa DNA fragmanları içermesi nedeni ile kısmen bozulmuş örneklerde bile sonuç alınabilmesi, çalışma kolaylığının olması ve birçok lokusun bir arada çoğalabilmesi, yüksek ayırım gücüne sahip olması gibi özellikleri içermesinden dolayı adli amaçlı kimliklendirmede ve nesep tayininde tercih edilen sistemlerdir [22].

Bir kadının biyolojik materyali yine bir kadına ait biyolojik materyalle karşılaştırılmak istendiğinde, X'e bağlı belirteçlerin değeri otozomal belirteçlerin değerine eşit çıkar. Eğer erkeğin biyolojik materyali başka bir erkeğe ait biyolojik materyalle karşılaştırılırsa, X'e bağlı belirteçlerin değeri otozomal belirteçlerin değerinden az olacaktır. Karışık biyolojik örneklerde erkek varlığının tespiti için Y-STR'lerin kullanılması uygun iken, kadın varlığının saptanması için X-STR'lerin kullanılması otozomal STR'lere oranla daha etkin olmaktadır [23].

Babalık davalarında sadece otozomal STR'lerin kullanımı yeterlidir. Baba ve oğul ilişkisi belirlendiğinde X STR'ler kullanılamaz. Çünkü baba ve erkek çocuk arasında X kromozomu geçişi söz konusu değildir [24].

Baba adayının ölmesi ya da bulunamaması durumunda çocuğun kız olması şartı ile babaanne ve kız çocuk arasında X-STR analizleri ile babalık davaları çözüme kavuşur. Çünkü çocuğun X kromozomlarından biri babasından gelir ve babasının X kromozomu da onun annesinden gelir. Kız çocuktaki babadan gelen X kromozomu kesin bir şekilde babaannenin X kromozomlarından biridir [23]. Cinsel saldırı olgularında Y-STR analizi suçlunun belirlenmesinde etkili bir yöntemdir. Karışık örneklerde erkekte bulunan Y kromozomu üzerindeki bölgelere özgü primerler kullanılarak Y-STR analizi yapılabilmektedir [3].

5. DNA Parmak İzi İle İlgili Son Gelişmeler

5.1. Optik Koherens Tomografi İle Yapışkan Bant Altında Gizli Parmak İzi Tespiti

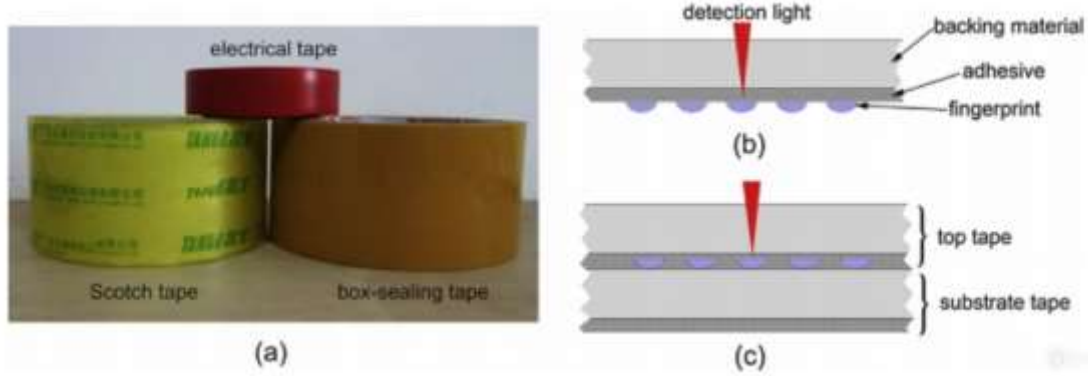
Yapışkan bantlar; tecavüz, cinayet, kaçırma ve patlayıcı maddeler de dâhil olmak üzere adli olaylarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin şüpheli kurbanın ağızını ve ellerini bağlamak istediğinde, yasadışı mallarla paketleri mühürlemek istediğinde veya patlayıcı cihazlar üretirken telleri izole etmek için yapışkan bantlar kullanılır [25]. Bir suç mahallinde bulunan yapışkan bantlar genellikle birbirine yapışır veya belirli bir alt tabakaya bağlanır. Başka bir deyişle, yapışkan tarafına yerleştirilen gizli parmak izlerine sahip yapışkan bant parçası, başka bir bant parçasına veya bir karton gibi belirli bir alt tabakaya bağlanır. Sonuç olarak, gizli parmak izleri iki yapışkan bant şeridi arasında sıkıştırılır [26].

Birbirine yapışmış bantların mekanik olarak ayrılması, bantların orijinal durumuna zarar verir ve gizli baskıları rahatsız eder. Buhar ısı, kimyasallar ve soğutma ile dondurma gibi diğer fiziksel veya kimyasal yöntemler de bant ayrılması için kullanılmaktadır [27].

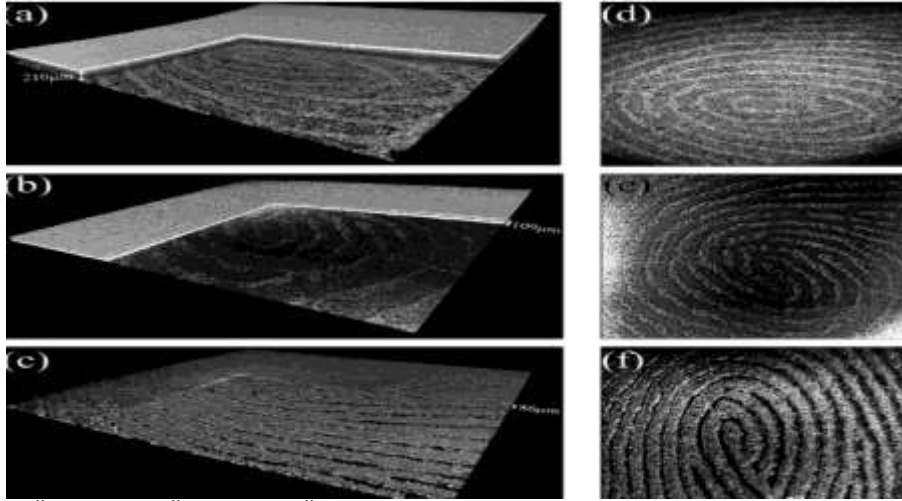
Optik koherens tomografi (OCT) ise Adli Tıpta yeni olan ve yüksek çözünürlüklü bir optik görüntüleme tekniğidir [28]. OCT, ses yerine kızılötesi ışık kullanılması dışında ultrason görüntülemesine benzer. OCT, yerinde ve gerçek zamanlı olarak mikron ölçeğinde örnek yapının kesitsel görüntülerini sağlayabilir. Ayrıca, numuneye zarar vermeyen bir optik biyopsi türü olarak işlev görür. Bu nedenle, bu teknik Adli Bilim çalışanları için güçlü bir araçtır [29].

Deneylerde en sık kullanılan üç yapışkan bant türü vardır. Bunlar; elektrik bantları, kutu sızdırmazlık bandı ve şeffaf Scotch bandıdır (Şekil 1). Bunlardan uygun olanı seçilir ve iç kısmı elde etmek için dokuz parmak izi numunesi hazırlanır. 6 mm çözünürlük ve gerçek zamanlı iki boyutlu (2D) kesit görüntüleme hızı elde edilen, elle tutulan bir prob ile özel bir spektral etki alanı OCT (SD-OCT) sistemi benimsenmektedir. Üç boyutlu (3D) sekiz rekonstrüksiyonlar uygulanarak ve gizli parmak izlerinin yer altı tabakasındaki her numunenin yüzey (enine kesit) görüntüleri sunulmaktadır. Sonuçlar, numunenin orijinal fiziksel ve kimyasal durumunu korurken, yapışkan bantların altında gizlenmiş gizli parmak izlerinin hassas görüntülerini hızlı bir şekilde tespit edebildiğini ve kurtarabildiğini göstermektedir. OCT'nin yapışkan bant altında olmayan yıkıcı ve hızlı algılama şeklinin, gizli parmak

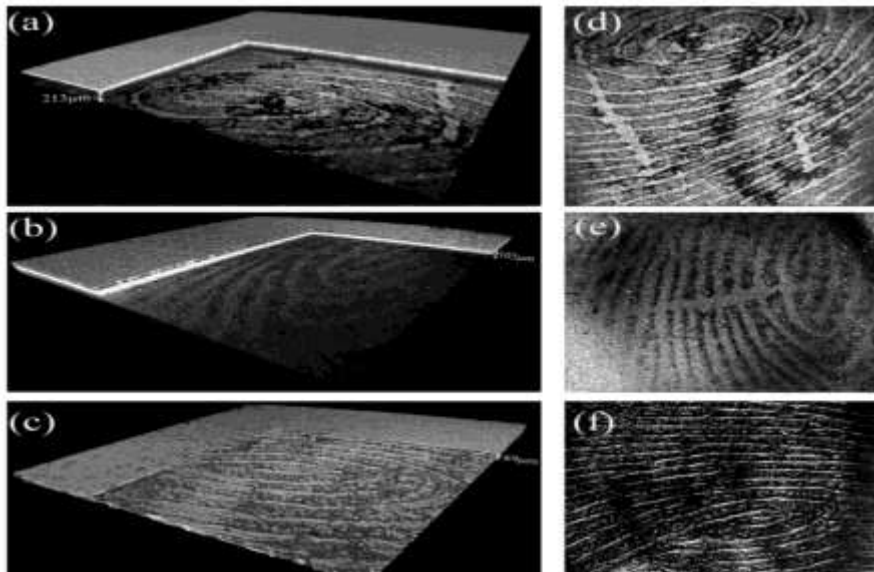
izi geliştirmek için güvenilir bir rehber ve tamamlayıcı yöntem olduğu belirtilmiştir (Şekil 2, Şekil 3, Şekil 4) [30].



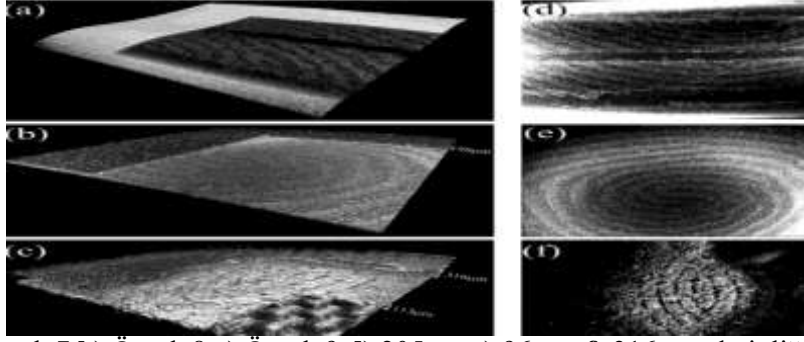
Şekil 1. a) Elektrik bantı, Kutu sızdırmazlık bantı, Şeffaf Scotch bant görüntüsü b) Yapışkan tarafında parmak izi bulunan tek bant parçasının diyagramı c) İki parça bant arasında sıkışmış gizli parmak izi diyagramı.



Şekil 2. a) Örnek 1 b) Örnek 2 c) Örnek 3 d) 210µm e) 109 µm f) 86 µm derinliğinde çıkarılan, karşılık gelen en yüz görüntülerinin köşe kesim 3D görünümü



Şekil 3. a) Örnek 4 b) Örnek 5 c) Örnek 6 d) 213 µm e) 103 µm f) 89 µm derinliğinde çıkarılan, karşılık gelen en yüz görüntülerinin köşe kesim 3D görünümü



Şekil 4. a) Örnek 7 b) Örnek 8 c) Örnek 9 d) 205μm e) 96 μm f) 316 μm derinliğinde çıkarılan, karşılık gelen en yüz görüntülerinin köşe kesim 3D görünümüleri

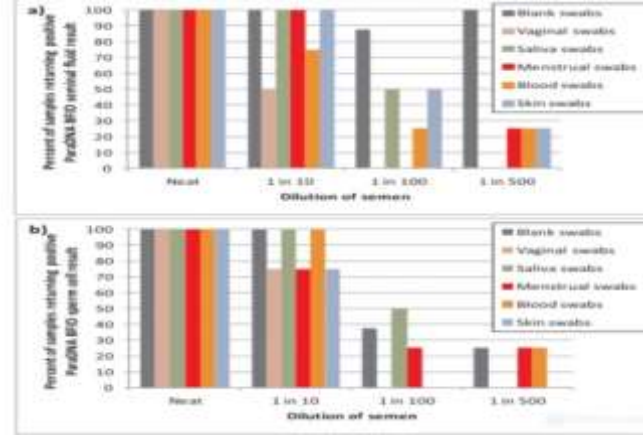
5.2. ParaDNA Vücut Sıvısı Kimliklendirme Sistemi

Biyolojik sıvılar, suç soruşturmasında hayati kanıtlar sağlar. Biyolojik sıvıların tanımlanması önemlidir ve malzemenin kaynağı olay yerinde, olayların yeniden yapılandırılması ve canlandırılması için oldukça kritik bir öneme sahiptir. Ayrıca, bir laboratuvara gönderilmeden önce biyolojik materyali hızla tanımlamaya, araştırmacıların DNA ekstraksiyonu ve profil oluşturma için en uygun örnekleri göndermelerini sağlayacak bir mekanizma sağlamak için ihtiyaç duyulur. Geleneksel vücut sıvısı tanımlama yöntemleri genellikle uzun, çok aşamalı, laboratuvar tabanlı mikroskopi veya immünojenik, kimyasal veya tüm vücut akışkanlarının tanımlanmasına izin vermeyen enzimatik deneylerdir ve bu testlerin birçoğunda çapraz reaktivite ile ilgili sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle sadece varsayımsal sonuçlar sunmaktadır [31].

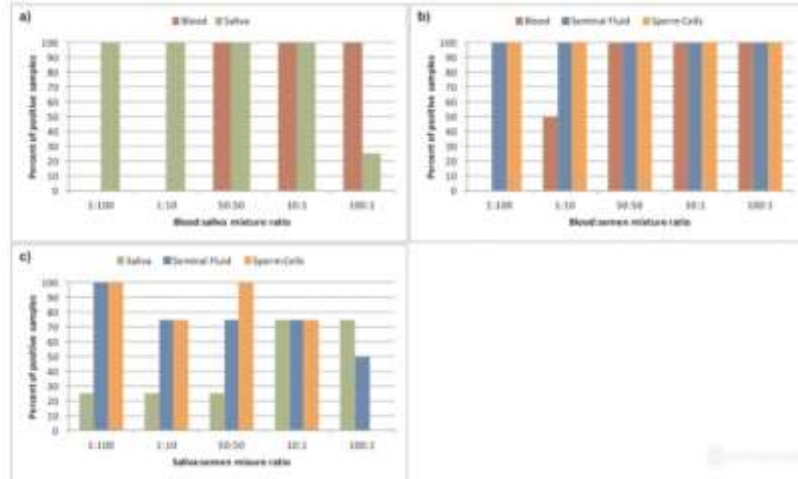
Tüm ilgili vücut sıvılarının adli olarak kesin tanımlanabilmesi için daha kesin, moleküler tabanlı yöntemler geliştirmeye yönelik önemli araştırmalar yapılmıştır. Bu yöntemlerden bazıları spesifik protein belirteçleri, DNA metilasyon belirteçleri veya mikro RNA'yı hedeflemektedir [32]. Mesajcı RNA (mRNA) analizi en köklü moleküler vücut sıvısı tanımlama yaklaşımıdır ve kesin olarak bir vücut sıvısını tanımlayan doğrulayıcı bir test olarak da kabul edilir. Adli Bilimlerde ilgili tüm vücut sıvılarını tanımlamak için bir dizi spesifik ve hassas mRNA tahlili geliştirilmiştir [33].

Daha sonra bilim insanları tarafından ParaDNA Vücut Sıvısı Kimliklendirme Sistemi geliştirilmiştir. ParaDNA Vücut Sıvısı Kimliklendirme Sistemi, termal döngü kullanılarak floresans ışık altında numunelerin tespit edilmesini sağlayan bir cihaz ve numune toplayıcısı ve toplanan numunelerinin kullanımına hazır bir kitten oluşmaktadır. ParaDNA Vücut Sıvısı Kimliklendirme Testi gerçek zamanlı PCR ve erime eğrisi tespiti için gerekli tüm reaktifler ile önceden yüklenmiş, özel olarak tasarlanmış bir plakadır. Test aynı anda altı mRNA vücut sıvısı işaretleyicisini büyütür ve tespit eder. Bu vücut sıvıları şu şekildedir; periferik kan, seminal sıvı, sperm hücreleri, tükürük, vajinal sıvı ve regl kanıdır. Tek adımlı, kullanımı kolay, hızlı, mevcut ParaDNA enstrümanları doğrulayıcı test üzerinde çalışmakta ve laboratuvar bazlı ekstraksiyon teknikleri gerektirmemektedir. ParaDNA yazılımı, 90 dakikanın hemen altında, hem ekranda hem de yazdırılabilir bir PDF raporu olarak sıvıların tespit edildiği açık bir gösterge sağlamaktadır [32-34].

Vücut sıvısı tanımlama için mRNA analizi daha doğrulayıcı sonuçlar sağlar. Bunun yanı sıra ParaDNA Vücut Sıvısı Kimlik Sistemi sayesinde vücut sıvılarının kolayca ve hızlı bir şekilde tanımlanması kolaylaşmaktadır. ParaDNA Vücut Sıvısı Kimliklendirme Testi, vücut sıvılarından elde edilen kanıt öğelerinin mevcut hızla onaylamak amacıyla, adli soruşturma süreçlerini desteklemek için kullanılabileceğini göstermektedir. (Şekil 5, Şekil 6) [35-36].



Şekil 5. Pozitif ParaDNA vücut sıvısı kimliği **a)** seminal sıvı **b)** sperm hücrelerinin geri dönen örneklerin yüzdesi, bu yüzde boş sürüntüler dışında her koşul için 50 µl sperm seyreltme aralığı ile çeşitli boş ve doymuş örnek sürüntülerden kaynaklanır

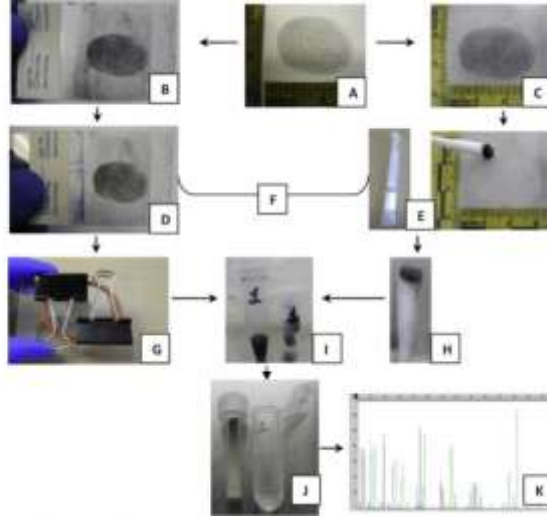


Şekil 6. Pozitif ParaDNA vücut sıvısı veren örneklerin yüzde kimliği **a)** kan ve tükürük karışım oranları bir dizi sıvıların her biri için sonuçlar **b)** Kan ve semen **c)** tükürük ve meni

6. Tartışma

Adli DNA fenotipleme, olayların çözüme kavuşması için gerekli olan bir işlemdir. Olay yerinden alınan biyolojik materyaller ve vücut sıvılarından DNA analizleri yapılarak suçlunun kimliğinin belirlenmesi gerekmektedir. Fenotipleme tekniklerinin geliştirilmesi ile DNA analiz sonuçlarının kesinliği artırılabilmektedir. Bu konuda literatürde çeşitli araştırmalar yer almaktadır.

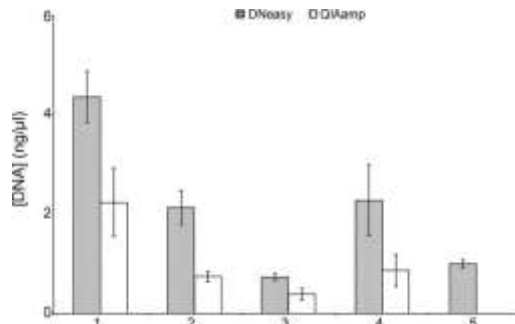
Sinelnikov ve Reich çalışmalarında, fenotipleme için kullanılan standart prosedür üzerinde bazı değişiklikler yaparak, fenotipleme için yeni prosedür geliştirmişlerdir. Geliştirdikleri genel prosedür, Adli Tıp için kullanılan prosedürdür. Protokolde bez parçalarından kanıt toplama, proteolitik sindirim, DNA arıtma, amplifikasyon ve analiz kısımları yer almaktadır. Akım işleminde yaptıkları değişiklikler ile prosedürde örnek toplama, DNA arıtma ve POST-PCR adımlarının verimliliğini artırdıklarını kanıtlamışlardır. Deterjan bazlı toplama tamponu kullanarak, suyun aksine, DNA toplama verimliliğinde önemli bir gelişme olduğunu ve yüzey alanı başına gereken sıvı hacmini azalttıklarını belirtmişlerdir (Şekil 7) [37].



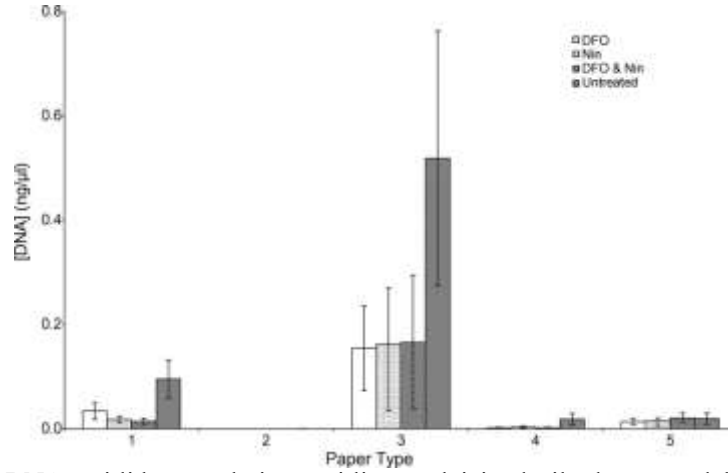
Şekil 7. İş akışı şematiği: Gizli parmak izlerinden DNA profilleri. **A)** başlangıç malzemesi: toz (parmak izi) ile geliştirilmiş gizli parmak izi. **B)** Mentеше kartındaki parmak izinin kaldırılması. **C)** Gizli parmak izi kanıt kaldırma üzerinde bıraktıkları. **D)** Asansör kartındaki Parmak izine maruz kalındığında, eldiven ile elle tutulan şeffaf astarın not edilmesi. **E)** Swab ve koleksiyon tamponunu kullanarak geri DNA kazanım' materyalinin toplanması. **F)** Parmak izi kanıt = kaldırma kartı + geri kalan malzeme toplanımını temsil eder. **G)** Lizis odasındaki hareketsiz kaldırma kartı, o-ring, bağlayıcı klipslerin not edilmesi. **H)** Sol arka malzemeyi kurtarmak için kullanılan çubuğun kuluçka lizis odasından özü toplamak için kullanılması. **I)** Spin sepetinden sonra elde edilen toplam lizat; bu materyalde ikinci bir proteolitik sindirim yapılmaktadır. **J)** Kombine lizat = asansör kartından lizat + XS sütununda saflaştırılmış ayrılmış sürüntü lizat; sütun (sol) ve temiz saflaştırılmış lizat (sağ) içinde muhafaza tozun not edilmesi. **K)** CE GeneScan elektroferogramı analiz PowerPlex 16 PCR reaksiyonu

Diğer yönden elde edilen materyallerin cinsi ve kurtarılan DNA miktarları arasında bir ilişki bulunmaktadır. DNA parmak izinin geri kazanımı parmak izlerinin alınmasının mümkün olmadığı materyaller üzerinde etkili olmaktadır. DNA geri kazanımı sayesinde çeşitli koşullarda az miktarda DNA'nın bile suçluyu tanımlamak için yeterli olduğu görülmüştür.

Sewell ve arkadaşları çalışmalarında, kâğıt üzerinden elde edilen parmak izinin geri kazanımının yüksek miktarda gerçekleşmesi için iki DNA kiti karşılaştırmışlardır. Bu DNA kitleri DNeasy1 bitki mini kiti ve QIAAMP1 mini kitidir. Bu çalışma sonucunda DNeasy1 bitki mini kitinin kâğıttan DNA çıkarmak için etkili bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır ve ağartılmamış filtre kâğıdı, dergi ve gazete gibi kâğıt türleri, aktarılan DNA'nın daha fazla iyileşmesine izin vermektedir (Şekil 8 Şekil 9) [38].

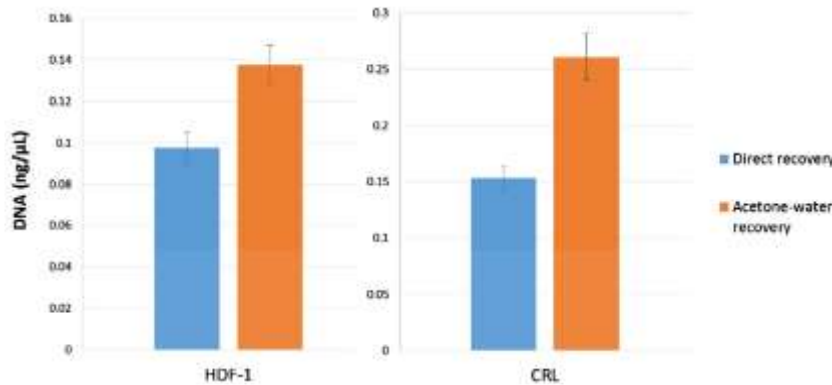


Şekil 8. DNAASY1 ve QIAamp1 kullanarak iki kâğıt türü ve beş parmak izi üzerinde tükürük çeşitli miktarlarda DNA kurtarma (ng/ml) karşılaştırılması. Hata çubukları standart hatayı gösterir, N = 4. Tedaviler: (1) 20 ml tükürük (Whatman1); (2) 10 ml tükürük (Whatman1); (3) 5 ml tükürük (Whatman1); (4) 5 ml (Whatman1); (5) 20 ml tükürük (ofis kâğıdı)



Şekil 9. Ortalama DNA çeşitli kağıt türleri ve çeşitli parmak izi tedavilerden sonra dokunulan belgelerden (ng/ml) kurtarıldı. Çubuklar standart hatayı gösterir, N = 6. Kağıt türleri: (1) filtre kağıdı; (2) ofis kağıdı; (3) dergi; (4) kart; (5) gazete

Feine ve arkadaşları çalışmalarında elektrik bantlarından DNA geri kazanımının mümkün olduğunu göstermişlerdir. Bomba ve patlayıcı maddelerde sıklıkla kullanılan elektrik bantlarının yapışkan yüzeylerinde gizli parmak izi bıraktığını ortaya koymuşlardır. Bu çalışma sonucunda elektrik bantları üzerinde iki DNA kurtarma yönteminin karşılaştırılmasını yaparak sonuçlarında iki aşamalı aseton-su geri kazanımının avantajlarını açıkça göstermiştir. Bu yöntem ile aynı zamanda, büyük yüzey alanı yapıştırıcılarının yanı sıra örnekleme için kullanılan yapışkan bantlardan DNA'yı kurtarmak için ölçeklendirme yapılabileceğini belirtmişlerdir (Şekil 10) [39].



Şekil 10. Doğrudan ve iki adımlı aseton-su yöntemlerinden DNA geri kazanım oranları. Hüresel materyal ile yüklenen Elektrik bantlarından DNA, doğrudan ekstraksiyon ile veya iki adımlı aseton-su yöntemiyle kurtarıldı. Sonuçlar ortalama DNA konsantrasyonunu temsil eder

Ostojic ve Wurmbach yaptıkları çalışmalarında, 900'den fazla parmak izi örneklerini incelemişlerdir. Parmak izinin hangi maddelerde daha fazla aktarıldığına ve geri kazanımına bakmışlardır. Bunun sonucunda cam plastikten, kâğıdın daha iyi sonuçlar verdiğini ortaya koymuşlardır. Numunenin karmaşıklığını azaltarak karışmış halde bulunan DNA örneklerinde bile yararlı sonuçlar vereceğini belirtmişlerdir [40].

Bu çalışmalar sonucunda Adli fenotiplenmenin, suçlunun bulunması açısından büyük önem arz ettiğini söyleyebiliriz. DNA'nın bazı alanlardan geri kazanımının olması, DNA parmak izinin varlığı, adli olayların daha kısa sürede çözülebileceğini göstermektedir. DNA geri kazanımı sayesinde her yüzeyden başarılı bir şekilde DNA parmak izinin alınması ve geri kazanım miktarının artırılması ile ilgili çalışmaların artarak devam etmesi gerektiği düşüncesindeyiz.

7. Sonuç

DNA molekülü hem Genetik alanda hem de Antropolojik alanda önemli bir yere sahiptir. Bu molekül suçlunun tanımlanması açısından en doğru bilgilere ulaşmamızı sağlamaktadır. Antropoloji insan bilimidir ve insanı içeren tüm olaylarla ilgilenir. Adli Antropoloji ise suç yönünden kimliklendirme yapılması açısından adaletin doğru bir şekilde tecelli etmesinde görev almaktadır. Gerek Antropometri gerekse Somatoskopi teknikleri olsun iskelet kalıntılarının kimliklendirilmesi, cinsiyet tayininin yapılması, boy, yaş, etnik kökenin belirlenmesi ve yumuşak dokudan adli vakaların aydınlatılmasında bu bilim dalının katkısı oldukça önemlidir.

Adli Antropoloji alanının parçası olan Antik DNA sayesinde geçmişte yaşayan ve nesli tükenmiş türler ile günümüzde yaşayan türler arasında köprü kurulması mümkün olmaktadır. Antik DNA göç yollarının belirlenmesinde, eskiden var olan hastalıkların tanımlanmasında, atalarımız ile soy bağımızın araştırılmasında bilim insanlarına ve araştırmacılara yarar sağlamaktadır.

Adli Genetik ise DNA molekülünü, kişilerin tanımlanmasında kullanılmaktadır. Olay yerinden elde edilen biyolojik materyallerin kimliklendirilmesini DNA profillerinin çıkarılıp suçlunun tespit edilmesinde yardımcı olmaktadır. Gerek Adli Antropoloji gerekse Adli Genetik olsun ikisinin de ortak noktası insanın tanımlanması ve suçlunun tespitinin yapılmasına doğrudan katkı sağlamasıdır. Bu sebeple iki bilim dalı da Adli Bilimler içerisinde oldukça fazla öneme sahiptir.

DNA parmak izi olayın aydınlatılması açısından bize çok büyük imkânlar sunmaktadır. Çünkü DNA parmak izi kişiye özgüdür ve bu da suçlu profilinin sağlam ve doğru bir şekilde ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Son zamanlarda teknolojinin de imkân tanınması ile DNA parmak izi ile ilgili gelişmeler çok hızlı bir şekilde ele alınmaktadır. Optik Koherens teknolojisi ve ParaDNA Vücut Sıvısı Kimliklendirme Sistemleri, DNA parmak izi aracılığıyla suçlunun daha kolay bir şekilde tanımlanması için oluşturulan yeni gelişmelerdir. DNA'nın geri kazanımı konusu ise çok önemlidir. Zarar görmüş veya alınması mümkün olmayan materyallerden geri kazanımın yapılması ve bu sayede bazı alanlardan DNA geri kazanımının olması suç analizlerinin kısa zamanda ve daha kolay sonuçlanmasına imkân sağlamaktadır.

Bu alanda yapılan genel çalışmaları değerlendirdiğimizde DNA geri kazanım işlemlerinin, Adli Bilimler açısından özellikle de Adli Antropoloji ve Adli genetik alanlarında, suç tespitlerinde kolaylık sağlayacağı açıkça bellidir. DNA geri kazanımının artması ve uygulama prosedürleri içerisinde yer alması açısından veri tabanlı sistemlerin kurulması ve DNA parmak izinin her alandan alınmasını kolaylaştıracak yöntemler ile suç tespitinde çözülmemiş olay kalmaması açısından çalışmaların ivmelenerek artması gerektiği görüşündeyiz.

Kaynaklar

- [1] Meyer E.F. 1997. The First Years of the Protein Data Bank. *Protein Sci.*, 6 (7): 1591-1597.
- [2] Crick F. 1970. Central Dogma of Molecular Biology. *Nature*, 227 (5258): 561-563.
- [3] Graw M., Setiz T. 2000. Y Chromosomal Short Tandem Repeat (Str) Loci in A Representative Group of Males Living in South Württemberg: A Database For Application in Forensic Medicine. *For. Sci. Int.*, 113: 43-46.
- [4] Rudin N., Inman K, 2002. An İntroduction to Forensic Dna Analysis. 2th Ed. Crc Press Boca, p. 53-90.
- [5] Özkoçak V., Akın G., Gültekin T. 2017. Somatoskopi ve Antropometri Tekniklerinin Adli Bilimler için Önemi. *Hitit Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, (10): 703-714.
- [6] Çeker D. 2017. İnsan Kemiklerinin Analizi ve Adli Antropoloji'de Kimliklendirmede Önemi. *Masrop E – Dergi*, 11 (17): 8-13.
- [7] Özdemir F., Özkoçak V. 2018. Anadolu Erkeklerinde Sağ ve Sol Kulak Kepçesinin Yaşa Göre Değişimi. *Turkish Studies Social Sciences*, 13 (18): 1047.
- [8] Andelinovic S., Sutlovic D., Ivkovic I.E., Skaro V., Ivkovic A., Paic F., Rezic B., Gojanovic M.D., Primorac D. 2005. Twelve-Year Experience in Identification Of Skeletal Remains from Mass Graves. *Croatian Medical Journal*, 46: 530-539.
- [9] Goodwin W., Linacre A., Hadi S., 2007. An Introduction to Forensic Genetics. 1st ed. John Wiley & Sons Ltd Published England, p. 51-61.

- [10] Hummel S. 2003. Ancient DNA Typing: Methods, Strategies and Applications. 1th ed. Springer Verlag Publisher, Berlin, p. 57-80.
- [11] Pääbo S. 1985. Molecular Cloning of Ancient Egyptian Mummy DNA. *Nature* 314(6012): 644-645.
- [12] Singh J., Garg A. 2014. Ancient DNA Analysis and ,Its Probable Applications in Forensic Anthropology. *J Punjab Acad Forensic Med Toxicol.*, 14 (1): 43-50.
- [13] Stone A.C. 2008. DNA Analysis of Archaeological Remains. Chapter 15. *Biological Anthropology of the Human Skeleton*, Katzenberg M.A, Saunders S.R., p. 461-482.
- [14] Eken B.F., Yayman D.Y., Sercan C., Kapıcı S., Ulucan K. 2018. Spor Genomiğinde Mitokondrial DNA Çalışmaları. *ACU Sağlık Bilimleri Dergisi*, 9 (4): 339-343.
- [15] Dib C. 1996. A Comprehensive Genetic Map of the Human Genom Based on 5,264 Microsatellites. *Nature*, 380: 152-154.
- [16] Kobilinsky L., Liotti T.F., Oeser-Sweat J. 2005. *Forensic DNA Analysis Methods, DNA: Forensic And Legal Applications*, 1st ed. John Wiley & Sons, Inc Publication, p. 70-73.
- [17] James H.S., Nordby J.J., Bell S. 2014. *Forensic Science: An Intraduction to Scientific and Investigative Techniques*. 4th ed. Crc Press Florida, p. 115-134.
- [18] Gomolka M., Hundrieser J., Nürnberg P., Roewer L., Epplen J.T, Epplen C. 1994. Selected Di-And Tetranucleotide Microsatellites From Chromosomes 7, 12, 14, and Y in Various Eurasian Populations. *Hum. Genet.*, 93: 592-596.
- [19] Schleif R. 1993. *Genetics and Molecular Biology*. 2th ed. The Johns Hopkins University Press USA, p. 698.
- [20] International Human Genom Consortium. 2001. Initial sequencing and Analysis of Human Genom. *Nature*, 409: 860–921.
- [21] Butler J.M., Schoske R., Vallone P.M., Redman J.W., Kline M.C. 2003. Allele Frequencies for 15 Autosomal STR Loci on U.S. Caucasian, African American, and Hispanic Populations. *Journal of Forensic Science*, 48: 908.
- [22] Butler J.M. 2005. *Forensic DNA Typing Biology, Technology, and Genetics of STR Markers*. 2th ed. Elsevier Academic Press Burlington, MA, USA, p. 87-117.
- [23] Szibor R. 2007. X-Chromosomal Markers: Past, Present and Future. *Forensic Science International: Genetics*, 1: 93–99.
- [24] Szibor R., Krawzak M., Hering S., Edelmann J., Kuhlisch E., Krause D. 2003. Use of XLinked Markers for Forensic Purposes. *International Journal of Legal Medicine*, 117: 67–74.
- [25] Causin V. 2015. *Polymers on the Crime Scene*. Springer International Publishing, 105–166.
- [26] Bramble S.K., Cantu A.A., Ramotowski R.S., Brennan J.S. 2000. Deep Red to Near Infrared (NIR) Fluorescence Of Gentian Violet-Treated Latent Prints. *Journal Forensic Identif*, 50 (1): 33–49.
- [27] Choudhry M.Y., Whritenour R.D. 1990. A New Approach to Unraveling Tangled Adhesive Tape for Potential Detection Of Latent Prints and Recovery of Trace Evidence. *J. Forensic Sci.*, 35 (6): 1373–1383
- [28] Fujimoto J.G., Pitris C., Boppart S.A. 2000. Optical Coherence Tomography: An Emerging Technology for Biomedical Imaging and Optical Biopsy. *Neoplasia*, 2 (1–2): 9–25.
- [29] Choi W.J., Min G., Lee H.B. 2000. Counterfeit Detection Using Characterization of Safety Feature On Banknote With Full-Field Optical Coherence Tomography. *Journal of the Optical Society of Korea*, 14 (4): 316-320.
- [30] Zhang N., Wang C., Sun Z., Li Z., Xie L., Yan Y., Xu L., Guo J., Huanq W., Li Z., Xue J., Liu H., Xu X. 2018. Detection of Latent Fingerprint Hidden Beneath Adhesive Tape by Optical Coherence Tomography. *Forensic Science International*, 287: 81-87.
- [31] Vennemann M., Scott G., Curran L., Bittner F., Tobe S.S., 2014. Sensitivity and Specificity of Presumptive Tests for Blood, Saliva and Semen. *Forensic Sci. Med. Pathol.*, 10: 69–75.
- [32]. Hanson E., Ballantyne J. 2013. Highly Specific Mrna Biomarkers for the Identification of Vaginal Secretions in Sexual Assault Investigation. *Sci Justice*, 53: 14-22.
- [33] Haas C., Hanson E.K., Morling N., Ballantyne J. 2011. Collaborative EDNAP Exercises on Messenger RNA/DNA Co-Analysis for Body Fluid Identification (Blood, Saliva, Semen) and STR Profiling. *Forensic Sci. Int.: Genet. Suppl.*, 3: 5-6.

- [34] Hass C., Muheim C., Kratzer A., Bar W., Maake C. 2009. Mrna Profiling for the Identification of Sperm and Seminal Plasma. *Forensic Sci. Int. Genet. Suppl. Ser.*, 2: 534-535.
- [35] Juusola J., Ballantyne J. 2005. Multiplex Mrna Profiling for the Identification Of Body Fluids. *Forensic Sci. Int.*, 152: 1-12.
- [36] Blackman S., Allen B.S., Hanson E.K., Panasiuk M., Brooker A.L., Rendell P. 2018. Developmental Validation of The Paradna Body Fluid ID System A Rapid Multiplex Mrna-Profiling System for the Forensic Identification of Body Fluids. *Forensic Science International: Genetics*, 151-156.
- [37] Sinelnikov A., Reich K. 2017. Materials And Methods That Allow Fingerprint Analysis and DNA Profiling from the Same Latent Evidence. *Forensic Science International: Genetics Supplement Series*, 6: 40-42.
- [38] Sewell J., Quinones I., Ames C., Multoney B., Curtis S., Seeboruth H., Moore S., Daniel B. 2008. Recovery of DNA and Fingerprints from Touched Documents. *Forensic Science International: Genetics*, 2: 281–285.
- [39] Feine I., Shpitzen M., Geller B., Salmon E., Peleg T., Roth J., Gafny R. 2017. Acetone Facilitated DNA Sampling from Electrical Tapes Improves DNA Recovery and Enables Latent Fingerprints Development. *Forensic Science International*, 276: 107-110.
- [40] Ostojic L., Wurmbach E. 2017. Analysis of Fingerprint Samples, Testing Various Conditions, for Forensic DNA Identification. *Science and Justice*, 57: 35-40.

Derleme Makalesi / Review Article

Yumuşak kabuklu kaplumbağa evrimi: Akdeniz'deki tek tür, *Trionyx triunguis*

Özgür GÜÇLÜ^{1,3,*}, Dilek KESKİN^{2,3}

¹Adnan Menderes Üniversitesi, Sultanhisar Meslek Yüksekokulu, Aydın, Türkiye

²Adnan Menderes Üniversitesi, Köşk Meslek Yüksekokulu, Aydın, Türkiye

³Adnan Menderes Üniversitesi, Rekombinant DNA ve Rekombinant Protein Merkezi, Aydın, Türkiye
(ORCID: 0000-0001-6176-4715) (ORCID: 0000-0003-2479-0070)

Öz

Kaplumbağaların vücut morfolojilerinin kökeni sürüngen evriminin en önemli gizemlerinden birini oluşturmaktadır. Günümüze kadar yapılan çeşitli moleküler çalışmalar, kaplumbağaların Tuatara, kertenkele ve yılanların dâhil olduğu Lepidosauria grubunun dışında yer aldığı ve timsah ile kuşların bulunduğu Archosauria grubuna kardeş grup olduğunu ortaya koymuştur. Araştırmacılar kaplumbağaların atası olarak günümüzden 228 milyon yıl öncesine ait olan *Eorhynchochelys sinensis* isimli yeni bir tür tanımlamışlardır. Modern kaplumbağaların günümüzde yaşayan en eski grubu olarak bilinen Güneydoğu Asya orijinli olan Trionychidae familyasına giren kaplumbağalar gece aktif olan etçil tatlı su kaplumbağalarıdır. Karapas ve plastronlarında epidermis orjinli plaklar olmamasına rağmen bu bölgelerin üstü ince bir deri ile örtülüdür. Bu grubun bilinen en eski fosil kaydı (yaklaşık 100–140 MYÖ) *Santanachelys gaffneyi*'dir. Trionychidae üyeleri Asya kıtasının Kretase jeolojik döneminin başlangıcından günümüze kadar gelen, yüksek oranda morfolojik çeşitlilik gösteren canlılardır.

Anahtar kelimeler: Evrim, *Trionyx triunguis*, Akdeniz.

Evolution of soft-shell tortoise: the only species in the mediterranean, *Trionyx triunguis*

Abstract

Turtles are one of the most important mysteries of the reptilian evolution of body morphology. Various molecular studies conducted up to the daylight revealed that the tortoise group was a group for the Archosauria group where the lepidosauria group, including Tuatara, lizards and snakes, was located outside the group and the crocodiles and birds were found. Researchers have identified a new species named *Eorhynchochelys sinensis*, the ancestor of turtles, dating back 228 mya. Turtles of Trionychidae originated in Southeast Asia, known as the oldest living group of modern tortoises, are carnivorous fresh water turtles active at night. Although there are no epidermic plaques in the carapace and plastrons, these areas are covered with thin skin. The oldest fossil record of this group is *Santanachelys gaffneyi* (about 100-140 mya). The group members are high-order morphologically diverse organisms that date from the beginning of the cretaceous period of the Asian continent.

Keywords: Evolution, *Trionyx triunguis*, Mediterranean.

1. Giriş

Kaplumbağalar, dişsiz, anapsid ve kemik bir kabuk ile üstleri örtülmüş ovipar özellik gösteren sürüngenlerdir. Genellikle üzerlerini örten kemik kabuğun üzeri epidermal plaklarla örtülmüştür. Kaburga kemikleri, leğen kemiği ve göğüs kemiği karapasta birleşmiştir. Klavikula ve interklavikula plastrondaki modifiye edilmiş alt kaburgalarla birleşmiştir. Boyun omurunun çıkıntısı Cryptodira alttakımında kaybolmuştur. Bu alttakımdaki kaplumbağalarda boyun geri çekilir. Pleurodira alttakımına

*Sorumlu yazar: oguclu@adu.edu.tr

Geliş Tarihi: 21.03.2019, Kabul Tarihi: 29.07.2019

giren kaplumbağalarda boyun omurundaki çıkıntı bulunduğundan boyunlarını geri çekemezler. Bunların yanında bütün kaplumbağalar poikilotherm özellik gösterirler [1].

Güneydoğu Asya orijinli olan Trionychidae familyasına (Yumuşak kabuklu kaplumbağalar) giren kaplumbağalar gece aktif olan etçil tatlı su kaplumbağalarıdır. Bununla birlikte çoğu acı sulara adapte olmuşlardır. Karapas ve plastronlarında epidermis orjinli plaklar olmamasına rağmen bu bölgelerin üstü ince bir deri ile örtülüdür. Gırtlak mukoza zarında yer alan yumak haldeki kapiler damar sistemi ve deri solunumunun yardımı ile suyun altında 15 saate kadar kalabilirler [2]. Familyanın kürek şeklindeki üyelerinin her biri 5 parmaklı, bunların üçünde etkili, sivri tırnaklar mevcuttur. Burunları dışarıya doğru uzamış haldedir ve gözleri başının üst kısmındadır. Karapas ve plastron arasındaki bağlantı yerinde bulunan marjinaler çoğunlukla kaybolmuştur. Plastronda femoral çıkıntılar bulunmaz [3]. Trionychidae içindeki kaplumbağalarda karapas uzunluğu *Pelodiscus sinensis*'te (Çin yumuşak kabuklu kaplumbağası) olduğu gibi 25 cm ile *Pelochelys cantorii*'de (Asya dev yumuşak kabuklu kaplumbağası) olduğu gibi 130 cm arasında değişiklik gösterir [4]. Asya dev yumuşak kabuklu kaplumbağası ile neredeyse aynı büyüklükte (1,2 m) olan *Trionyx triunguis* (Nil Yumuşak Kabuklu Kaplumbağası) kaydı bulunmaktadır [5].

2. Kaplumbağaların Kökeni

Yaşayan amniyotların temel gruplarını memeliler, kuşlar, timsahlar, kaplumbağalar, squamatlar ve sphenodontidler oluşturur. Fosil kayıtlardan, amniyotların günümüzden yaklaşık olarak 300 Milyon yıl önce (MYÖ) ortaya çıktıkları, 250 MYÖ ise neredeyse temel grupların hepsinin çeşitlendiği anlaşılmaktadır [6,7]. Morfolojik olarak kaplumbağa, memeli ve kuşlar büyük oranda ilkel sürüngen atalarından türemişlerdir. Kaplumbağaların orijini, amniyot filogenisi ile ilgili çok az bilgi olmasından dolayı sürüngenlerin en tartışmalı grubu olarak ele alınmaktadır. Kaplumbağalar kabaca Mesozoik zamanın Trias döneminin (200-250 MYÖ) sonlarında ortaya çıkmışlardır. Kaplumbağalar ve diğer amniyotlar arasındaki olağanüstü morfolojik değişim, kaplumbağaların Permiyen ve Trias'ta var olan (300 MYÖ) parareptiller olarak bilinen ilkel sürüngenlerden dallandığını ortaya koymaktadır [7,8]. Ayrıca çeşitli fosil kayıtlarına göre, kaplumbağaların çoğunlukla karasal orjinli, bazılarının ise sucül orjinli canlı grubu olduğu belirlenmiştir [9].

2.1. Anapsid-Diapsid Ayrımı

Kaplumbağaların vücut morfolojilerinin kökeni sürüngen evriminin en önemli gizemlerinden birini oluşturmaktadır. Kaplumbağaların anatomisi, kaplumbağalar ile diğer sürüngen grupları arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmayı zorlaştıracak ölçüde büyük çeşitlilik göstermektedir [9]. Yaşayan kaplumbağalar, anapsid kafatasına sahip (kafatasında temporal açıklığın bulunmaması) sürüngenler olarak değerlendirilmiştir. Anapsid kafatasının morfolojik yapısı diapsid kafatasına sahip (kafatasındaki temporal bölgede 2 adet açıklığın bulunması) sürüngenler ile karşılaştırıldığında daha ilkeldir. Gaffney [10] diapsid sürüngenler ile memelilerin alt temporal açıklığı paylaşımlarından dolayı kardeş grup olduklarını, kaplumbağaların da bu iki canlı grubunun oluşturduğu topluluğa yakın akraba olduğunu belirtmiştir.

Zardoya ve Meyer [11] memeliler ile kuşlar arasında kardeş grup ilişkisini öne süren Haematothermia hipotezi ile birlikte kaplumbağaların en basit-yaşayan amniyot grubu olduğu görüşünü reddetmiştir. Ayrıca kaplumbağaların kafatasındaki delikleri ikincil olarak kaybettiklerini ortaya koymuştur. Bir başka ifade ile bu delikler hiç oluşmamasından ziyade sonradan kaybedilmiştir. Temporal açıklığın ikincil olarak kaybını imkânsız kılacak hiçbir güçlü neden olmamasının yanında [12], çeşitli morfolojik kanıtlar, temporal açıklığın ikincil olarak kaybının kabul edilmesi gerektiğini göstermiştir (Ör: Nothosaurs, Plesiosaurs ve Ichthyosaurs gibi nesli tükenen euryapsidler) [12,13]. Son zamanlarda, kapsamlı morfolojik çalışmalar temel alındığında, kaplumbağaların diapsid özelliklere sahip canlılar olduğu görüşü ağır basmaktadır [13-16].

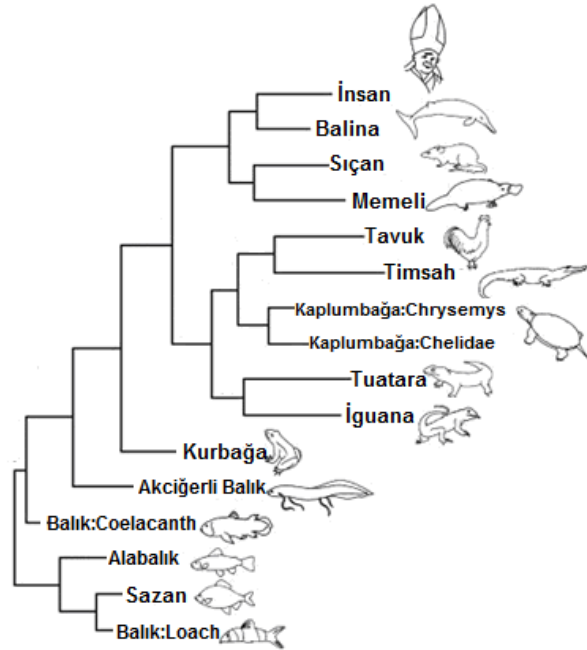
2.2. Kaplumbağa Filogenisi

Gerçekleştirilen çeşitli moleküler çalışmalar, kaplumbağaların Tuatara, kertenkele ve yılanların dahil olduğu Lepidosauria grubunun dışında yer aldığı ve timsah ile kuşların bulunduğu Archosauria grubuna kardeş grup olduğunu ortaya koymuştur [11,17,18].

Kumazawa ve Nishida [19] kaplumbağaların orijininin sonradan kaybolan iki çift temporal açıklık ile archosauromorph bir atadan geldiğini güçlü istatistiksel testlerle ortaya koymuştur. Ayrıca kaplumbağa soy hattının orijininin, paleontolojik kayıtlardan Benton [14] en az 240 MYÖ meydana geldiği saptanan Aves ve Crocodilia grupları arasında oluşan ayırmadan daha önce, hatta kabaca 260 MYÖ archosauromorph ve lepidosauromorph arasında oluşan ayırmadan da önce oluştuğu saptanmıştır. Buna göre, archosaurian soy hattından kaplumbağaların ayrılmasının en eski kaplumbağa olarak bilinen geç Trias dönemindeki Proganochelys'in ortaya çıkışından biraz daha önce Permien döneminden geç Trias'a kadar olan bir zaman dilimi içerisinde meydana geldiği belirlenmiştir [19].

Protein sekansları (LDH-A, LDH-B ve α -enolaz) kullanılarak yapılan çalışmalarda timsahların kaplumbağalara en yakın canlı grubu olduğu belirlenmiştir [15,20,21]. Bu filogeni büyük oranda, Captorhinidler veya Pareiasaurus olarak adlandırılan kaplumbağaların, en yakınları arasında gösterilen, soyu tükenen Paleozoik anapsidlerin ilkel karakterleri olan temporal açıklıklarının olmamasına bağlıdır [19]. Liao vd. [15] kaplumbağaların timsahlardan 177 MYÖ, Trionychidlerin ise diğer kaplumbağalardan 100 MYÖ ayrıldığını tespit etmişlerdir.

Gerek fosil temelli [14] gerekse diğer moleküler tekniklere [22] dayanarak yapılan çalışmalarda, büyük tetrapod gruplarının evrimsel süreçte birbirlerinden ayrılma zamanları için aşağıdaki diyagram ortaya konmuştur (Şekil 1).

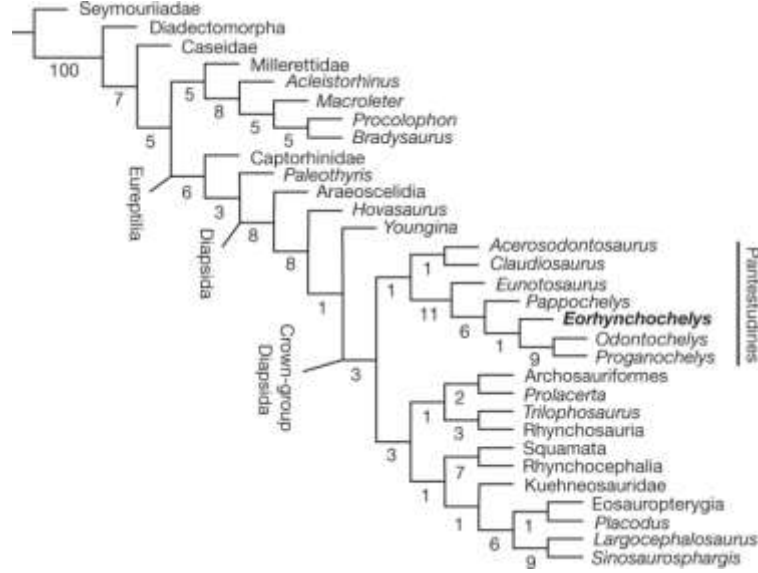


Şekil 1. mtDNA'ya göre canlı grupları arasındaki filogenetik ilişki [11]

Buna göre, timsah-kaplumbağa ayrımının günümüzden 151.6-23.7 MYÖ gerçekleştiği tahmin edilmektedir [11]. Laurin ve Reisz [7] en eski kaplumbağanın fosil kaydı ve moleküler tahmin ile kaplumbağaların 100 MYÖ çeşitlendiğini belirtmiştir. Gaffney [23] fosil kayıtlara göre, en eski kaplumbağanın son Triasik dönemde (en az 200 MYÖ) yaşamış olan Proganochelys olduğunu tespit etmiştir. Bu iki çalışma arasındaki 100 MY'lık fark parareptillerin kaplumbağalara en yakın grup olup olmadığı hususundaki tartışmadan kaynaklanmaktadır [24,25]. Bu nedenle, günümüz çalışmalarında kaplumbağalar, diapsidlerle ilgili karşılaştırmalı çalışmalarda ideal bir dış grup olarak kullanılmaktadır. Mannen ve Li [21] karşılaştırmalı morfolojistlerin, kaplumbağaların filogenetik durumları tamamıyla çözümlene kadar diapsidler içinde bir dış grup olarak kullanılmalrı hakkında daha dikkatli olmaları gerektiğini ifade etmiştir.

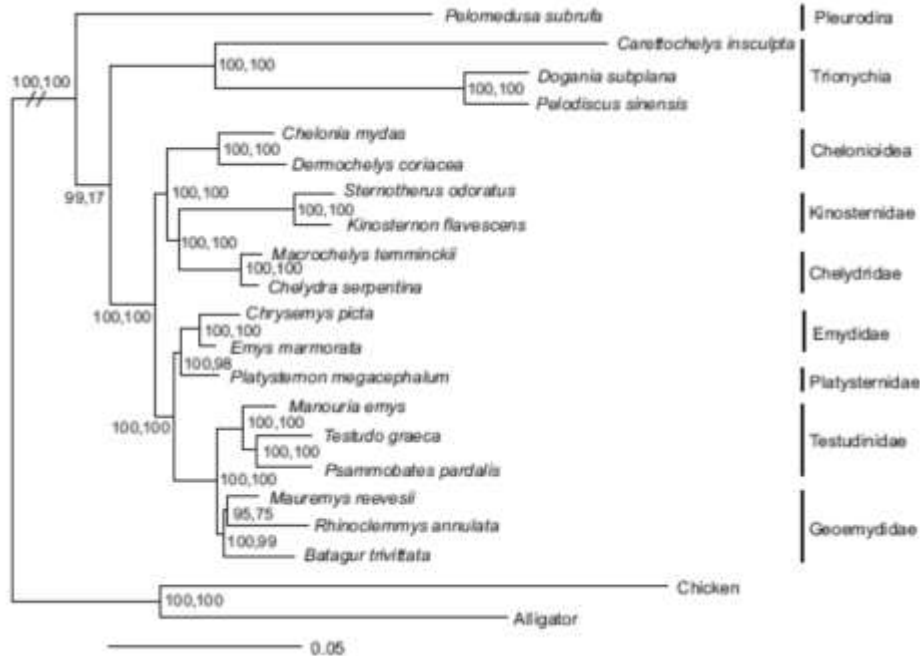
Geç Trias döneminden en eski kaplumbağa olarak bilinen Proganochelys'e ait kanıtlar onun kökeni hakkında bir ipucu vermemektedir. Li vd. [9] günümüzden 220 MYÖ'ne ait olan ve nispeten

Proganochelys'ten daha eski bir geçmişe sahip Odontochelyidae isimli yeni bir familya tanımlanmıştır. Daha sonra, Çin'de Odontochelys'ten çok daha büyük *Eorhynchochelys sinensis* isimli günümüzden yaklaşık 228 MYÖ yaşadığı belirlenen yeni bir fosil tür kaydı tespit edilmiştir (Şekil 2). Söz konusu çalışmaya göre, bilinen bütün kaplumbağa ve fosillerinin en eskisi *E. sinensis* olarak tespit edilmiştir [16].



Şekil 2. Amniyotlar arasındaki *Eorhynchochelys*'in filogenetik durumu [16].

Barley vd. [24] kaplumbağa familyaları arasında evrimsel ilişkiyi ortaya koymuştur (Şekil 3). Buna göre; Carettochelyidae ve Trionychidae familyalarını içeren Trionychia grubunun Pleurodiralardan ayrılmasından sonra diğer kaplumbağa familyalarının evrimleştiği tespit edilmiştir.



Şekil 3. Kaplumbağa familyaları arasındaki filogenetik ilişkiyi gösteren ağaç [24].

3. Trionychidlerin Evrimsel Gelişimi

Trionychidae familyası günümüzde 250 türden daha fazlasını içermektedir (geç mezozoikten günümüze kadar yaşamış 230 fosil kayıt ve 13 cinse ait 31 mevcut tür). Antarktika kıtası hariç diğer bütün kıtalarda

yayıllık göstermektedir [25]. Kratase jeolojik döneminin başlarında Asya'dan orjinlenen Trionychidae familyası Kratase'nin sonlarında Kuzey Amerika'dan ayrılmış ve Tersiyer'de Antarktika kıtası haricinde tüm kıtalarda yayılış göstermiştir [26-29].

3.1 Morfolojik ve Osteolojik Özelliklerine Göre Evrimsel Durumu

Yumuşak kabuklu kaplumbağalar (Trionychidae) Asya kıtasının Kratase jeolojik döneminin başlangıcından (yaklaşık 100-140 MYÖ) günümüze kadar gelen, yüksek oranda morfolojik çeşitlilik gösteren kaplumbağaların eski bir grubudur [30]. Trionychid kabuğu diğer kaplumbağalarla kıyaslandığında dorsoventral yönde yassılaştırmış ve üzeri kemikleşmiş plak tabakanın yerine deri bir tabakayla örtülmüştür. Boyunları uzun ve içeri çekilebilme özelliğindedir. Ön ve arka üyelerinin her biri 3 adet uzun tırnak bulundurlar ve suda yüzmek için pedal gibi kullanırlar. Esnek olan karapas kenarları trionychidlerin çamurlu çevrelere iyi adapte olmasını sağlamıştır. Esnek yapıdaki bu karapas kenarları sayesinde, nehir, göl veya deniz ekosistemlerinin dip sedimentlerini dalgalandırma hareketi ile kazarak korunma amaçlı kendilerini kamufle ederler [31].

Trionychidler tipik olarak uzayan bir boyun ve uzun bir burun yapısına sahiptirler. Bu özelliklerini çamurda gizlenmiş halde bulunduğu sırada avına saldırma veya nefes almak için su yüzeyine ulaşmak amacıyla kullanırlar. Günümüzde var olan bütün Trionychidlerin büyük oranda sucul ortamda yaşarlar ve çoğu balıkların önemli predatörleri konumundadır. Dış morfolojileri değişkenlik göstermesinden dolayı taksonomik ve filogenetik amaçlar için kullanmak son derece zordur. Bunun yerine tür veya gruplar arasındaki ayrımı sağlamak için genellikle osteolojik karakterler kullanılır [1,32-34].

Trionychidae familyasına ait kaplumbağalar, diğer kaplumbağaların çoğunda karakteristik olan karapas plaklarının kaybı, kabuk kemik elementlerinin azalması gibi özelliklere sahiptirler. Coğrafik olarak geniş bir alanda yayılış gösteren bu familya üyeleri, eski ve morfolojik olarak diğer kaplumbağalardan farklı tuhaf görünüşte olan kaplumbağalardır. Trionychidlerde var olan düz vücut yapısı, bu canlıların yaşam alanı konumundaki su, kum veya bataklık alanların oluşturduğu harekete karşı direnci azaltır. Bununla birlikte trionychidlerde vücudu çevreleyen peripherel kemiklerin kaybolmasından dolayı toplam karapas ağırlığı ile birlikte tüm vücut ağırlığında dikkate değer bir azalma meydana gelmiştir [35]. Peripherel ve neural kemiklerin sayısındaki düşüş ile birlikte 7. pleural ve nukal kemiğin büyüklüğündeki azalmadan dolayı trionychid kabuğunda bir ağırlık kaybı söz konusudur. Ayrıca bu durum, kaplumbağanın sudaki hareketi esnasında, kabuğun su direncini azaltmak üzere özelleşmiş bir şekil almasını sağlamıştır. Bu gruba giren kaplumbağalar, karapaslarında yer alan kemik plaklarında bir azalma olmasına rağmen, geçmişte yayılış alanlarının büyük bir çoğunluğunda kaplumbağa yiyen timsahlarla bir arada yaşamışlardır. Meylan [1] trionychidlerin bu koşullar altında hayatta kalmasını predatörlerden saklanabilme ve hızlı yüzebilme yeteneklerine bağlamıştır. Kaplumbağalar arasında en hızlı yüzen türlerin bazıları trionychid grubunda yer almaktadır [36]. Özelleşmiş kabukları, balık ve diğer yüzen avlara karşı hızlı predatör saldırı yapmaları için de avantaj sağlar [37].

3.2 Fosil Kayıtlara Göre Evrimsel Durumu

Trionychidae familyasında yer alan kaplumbağalardan bazıları, Dünya'da yayılış gösteren en büyük kaplumbağalardandır [38]. Ayrıca bu familyaya mensup çoğu kaplumbağa, IUCN Kırmızı Listesi'ne göre "nesli tükenmeye başlayan" hayvanlar grubundadır [39]. Mevcut Trionychidler Kuzey Amerika, Avrupa, Afrika, Asya ve Doğu Hindistan olmak üzere çok geniş bir dağılım sahasına sahip [40] olmaları yanında Avustralya'dan da fosil kayıtları mevcuttur [41]. Hutchinson [37] Kuzey Batı Amerika'dan elde ettiği fosil kayıtlara göre Trionychidae'nin Senozoik devirde yaşayan 11 sürüngen familyasından biri olduğunu tespit etmiştir.

Trionychidlerin evrimsel süreçte meydana gelen karakter değişimlerinin nedenlerini açıklayan birçok olasılık mevcuttur:

- (1) Büyük oranda ağız ile avını yakalamak için seçim
- (2) Çok hızlı bir şekilde yüzebilme için seçim
- (3) Büyük oranda kazmaya uygun üye için seçim [35].

Trionychidlerin Carettochelyidlerden evrimleştiğini gösteren önemli evrimsel olay peripherallerin kaybıdır (*Lissemys* cinsi hariç). Söz konusu durum, vertebral orta hatta kaburga başlarının çok ince ve geniş sütur oluşturmalarıdır. Büyük kaburga başlarının gelişimi, plastronun (peripheraller yoluyla) kullanımına yapısal bir alternatif oluşturur. Sonuç olarak Trionychid kabuğu pedamorfik olabilir; yani embriyonik dönemde karapas gelişimindeki son adım asla meydana gelmez. Pedamorfizmin, trionychidlerin kabuklarının evrimleşmesini sağlayan mekanizma olabileceği düşünülmektedir [1].

Trionychidlerin fosil kayıtları oldukça yaygındır ve geç Kretase döneminden bazı fosil taksonlar içermesi nedeniyle modern cins içinde sınıflandırılmıştır [42]. Bu fosil kayıt ve taksonun yüksek miktarda apomorfik morfolojik karakterlere sahip olması, bu grubun evrimsel olarak eski olabileceğini ortaya koymaktadır [43]. Fosil kayıtlardan Trionychidlerin Paleojen döneminde Avrupa'da bulunduğu ve Pliosen/Pleistosen'e kadar da Avrupa'nın önemli sürüngenleri içerisinde yer aldığı tespit edilmiştir [44,45]. Bununla birlikte, Trionychidae familyasının ilk evrimine ilişkin 2 olasılık bulunmaktadır [46]. Bunlardan ilki temel Trionychid ayrımı Asya'da meydana gelmiş olması, ikincisi ise Trionychid'lerin Kuzey Amerika'ya ayrı bir soy hattı olarak geçişinden sonra meydana gelen vikaryans olayı ile ayrım gerçekleşmiş olmasıdır.

Pritchard [35] Chitra'nın atasal Trionychidler için en iyi model olduğunu ve Trionychidlerin vücut yapısının hızlı predatör saldırısı için meydana gelen bir adaptasyon olduğunu öne sürmüştür. Buna kanıt olarak, Chitra ile Avrupa'da Jura veya Kretase döneminde yaşamış olan *Chitracephalus dumonii* [47] kafataslarının benzerliklerini göstermiştir. Ayrıca Chitra'nın trionychidler arasında en iyi gelişen etçil hayvan olduğunu ve diğer formların ikincil olarak oluştuğunu ortaya koymuştur. Mustoe ve Girouard [37] Kuzeybatı Washington/ABD'de Tersiyer döneminin başlangıcından kalmış, Trionychidae familyasına ait olduğunu belirledikleri bir fosil tespit etmiştir.

3.3. Trionychidae Filogenisi

Diğer kaplumbağalarla Trionychidae familyasındaki kaplumbağaların akrabalığı her zaman tartışma konusu olmuştur. Bazı araştırmacılar bu familyanın Cryptodira ve Pleurodira dışında ayrı bir alttakım altında sınıflandırılması gerektiğini belirtmişlerdir [48-50]. Bazı morfolojlar ise, bu familyanın Carettochelyidae, Dermatemydidae ve Kinosternidae familyalarına akraba olan bir grup olduğunu öne sürmüşlerdir [10,51,52]. Carettochelys grubu belirlendiğinden beri araştırmacılar, bu cinsi Trionychidlere en yakın grup olarak kabul etmişlerdir [48,53]. Carettochelys ve Trionychidae arasındaki yakın akrabalığı tanımayan araştırmacılar arasında bazıları, bu iki grubu bir süperfamilya altında birleştirmişlerdir (Trionychia olarak Joyce vd. [54], Trionychoidea olarak Shaffer vd. [55]). Son moleküler çalışmalar ise *Carettochelys insculpta* (Avustralya/Yeni Gine domuz burunlu kaplumbağa) ile Trionychidlerin kardeş gruplar olarak ortaya koymakta [55-57] olup, bu iki grubun oluşturduğu dal, yaşayan diğer tüm Cryptodirlerin ve yaşayan diğer bütün kaplumbağaların kardeş grup olarak göstermektedir. Moleküler veriler ve fosil kayıtlar Trionychia ve diğer tüm kaplumbağalar arasındaki ayrımın günümüzden yaklaşık olarak 90-120 MYÖ gerçekleştiğini ortaya koymaktadır [55].

Bazı morfolojistler, Carettochelyidae ve Trionychidae ile Dermatemydidae ve Kinosternidae gruplarını birlikte değerlendirmişlerdir [10,51,52,58,59]. Gaffney [10] bu 4 familyayı Trionychoidea süperfamilyası altında birleştirmiştir. Trionychidae familyası içindeki akrabalık ilişkilerini ortaya koyan temel bilgi, Meylan [1]'nin kafatası, kabuk ve postkranial iskelet temelli morfolojik karakterlerin analizine dayanmaktadır. Meylan [1] bu çalışmada, 4 familyanın monofiletik bir grup olduğu hipotezini desteklemiş ve bu monofili durumunu 9 osteolojik karaktere dayanarak ortaya koymuştur. Osteolojik verilere göre, Dermatemydidae familyası diğer 3 familyaya kardeş grup olarak ortaya konmaktadır [1]. Trionychidae familyası monofiletik değildir. Sistemik çalışmalar [1,10,52] familyayı monofiletik bir grup olarak tanımlarken, Meylan [1] osteolojik verilere dayanarak bunun mümkün olmadığını tespit etmiştir.

Meylan [1] Flap-Shelled (Dudaklı) kaplumbağaları Cyclanorbinæ olarak ayrı bir altfamilyaya ayırmıştır. Geri kalan Trionychidae familyasındaki kaplumbağalar ise Trionychinæ altfamilyasına dahil edilmiştir. Dudaklı kaplumbağalarda monofili söz konusudur [60]. Ayrıca Meylan [1] Cyclanorbinæ için 12, Trionychinæ için ise 9 adet paylaşılan morfolojik karakter belirlemiş ve bu iki alt familyanın kuvvetli bir şekilde reziprokal monofili olduklarını ortaya koymuştur.

Meylan [1] Trionychinae altfamilyasını 4 gruba ayırmış ve bu altfamilyanın monofiletik olduğunu öne sürmüştür. Bu gruplar;

- 1-Üç eski dünya türünü (*Trionyx triunguis*, *T. euphraticus* ve *T. swinhoei*) ve üç Kuzey Amerika formunu (*T. ferox*, *T. muticus* ve *T. spiniferus*) içeren Kuzey Amerika grubu,
- 2-Hindistan grubu; *T. gangeticus*, *T. leithii*, *T. hurum* ve *T. nigricans*
- 3-*Trionyx steindachneri* grubu; *T. steindachneri*, *T. sinensis* ve *T. subplanus*
- 4-*Trionyx cartilagineus* grubu; *T. cartilagineus*, *Chitra indica* ve *Pelochelys bibroni*.

Hummel [61] tarafından gerçekleştirilen revizyondan Meylan [1]'e kadar olan dönemde Trionychidae familyasına mensup bireyler (*Chitra* ve *Pelochelys* dışındaki), *Trionyx* isimli tek bir cinsten toplanmaktaydı. Meylan [1] kladistik sınıflandırma ile önceleri sadece *Trionyx* cinsi içinde yer alan türleri 9 cins ve 15 türe ayırmıştır (Şekil 1.4). Meylan [1] böylece Trionychidae içindeki cins sayısını 3'ten 11'e yükseltmiştir. Meylan [1] bu 11 cinsi 4 tribusun içinde gruplandırmıştır. Bu tribuslar: Chitrini, Aspideretini, Trionychini ve Pelodiscini. Bu dört dalın her birinin monofili durumunu çok iyi bir şekilde ortaya koymasına rağmen, tribuslar arasındaki akrabalığı çözememiştir.

Engstrom vd. [43] Trionychinae ve Cyclonorbinae altfamilyaları arasında monofili olduğunu belirlemiştir (Şekil 4). Gerçekleştirdikleri analizler sonucunda, Meylan [1]'nin aksine, Chitrini, Pelodiscini ve Trionychini tribuslarının monofili durumunu kabul etmemektedirler. Bunun nedeni olarak ta, Meylan [1]'de, özellikle Chitrini ve Trionychini tribuslarının herbirinde birer taksonun hatalı bir şekilde sınıflandırılması olarak ortaya koymuşlardır. Sadece Aspideretini tribusunun monofiletik olduğu belirlenmiştir. Trionychidae içerisinde ayrılan iki dal, Trionychinae ve Cyclonorbinae, hem Meylan'ın morfolojik verileri hem de Engstrom [43]'ün moleküler verileri tarafından desteklenmiştir.

Meylan [1]'a kadar olan hiçbir çalışmada *T. triunguis* Kuzey Amerika grubuna dâhil edilmemiştir. Loveridge ve Williams [62] *T. triunguis*'i, *T. sinensis* ve *T. steindachneri* ile birlikte Kuzey Amerika grubuna kardeş grup olarak göstermiştir. deBroin [60], *T. triunguis*'i, Kuzey Amerika formları evrimleşirken onlardan bağımsız olarak ayrılıp evrimleşen kalıntı bir grup olarak göstermiştir. Meylan [1] osteolojik verileri temel aldığı K. Amerika grubu'nun en iyi kardeş grubu olarak *T. triunguis*'i belirlemiştir. *Trionyx triunguis*, *Trionyx* cinsinin tip türü olması açısından taksonomik olarak oldukça önemlidir.

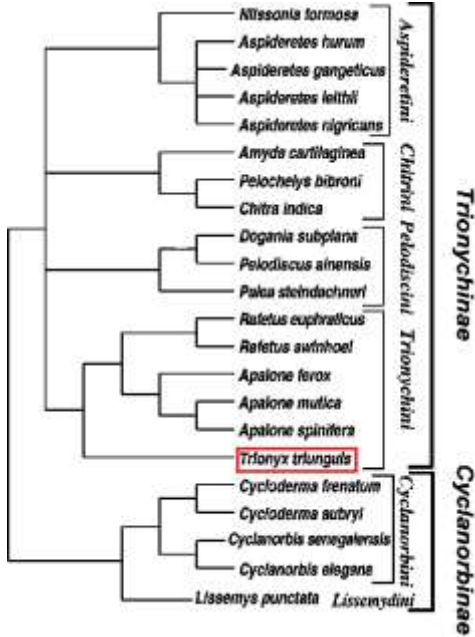
Engstrom vd. [63] *Chitra* cinsine ait kaplumbağaların mitokondrial DNA'nın ND4 gen bölgesini kullanarak yaptıkları filogenetik analizler sonucunda *Chitra chitra* ve *C. indica* türlerinin birbirlerinden önemli derecede ayrım gösterdiğini, bununla birlikte Myanmar'dan elde edilen örneklerin bu iki türden ayrı bir tür olarak ele alınması gerekliliği ortaya koymuştur.

Engstrom vd. [43] genellikle nehir ağzlarında yaşayan *Trionyx*, *Pelochelys* ve *Chitra* cinslerinin aynı dalda yer aldıklarını tespit etmiştir (Şekil 5). Bu grup, yaşayan Trionychidlerin en eski atasal grubu olabilir. Bu dalın günümüze kadar neslini devam ettiren tüm üyeleri, yetişkinlerinin oldukça büyük vücut büyüklüğüne sahip olması, yani genellikle karapas uzunluğunun 100 cm.yi aşması ve sık sık denizel habitatları veya nehirlerin denize dökülen bölümlerini kullanması ile karakterize edilmektedir [64]. Engstrom vd. [43] bu özelliklere paralel olarak *Trionyx*, *Pelochelys* ve *Chitra*'nın oluşturduğu dala "Gigantaestuarochelys" adını vermişlerdir. Ayrıca *Chitra* ve *Pelochelys*'in oluşturduğu Meylan [1]'nin Chitrini olarak isimlendirdiği dal da "Chitraina" olarak isimlendirilmiştir. Trionychidae familyasına ait 5 tane monotipik cins (*Amyda*, *Dogania*, *Palea*, *Pelodiscus* ve *Trionyx*) yer almaktadır. Engstrom vd. [43] bunlardan, *Amyda cartilaginea*, *Dogania subplana*, *Palea steindachneri* ve *Peladiscus sinensis* ile birlikte Aspideretini tribusunun yakın akraba olduğunu tespit etmiş ve bu taksonların oluşturduğu dala yeni bir isim olarak "Amydona", Meylan [1] tarafından Trionychini olarak belirtilen *Apalone* ve *Rafetus* cinslerinin oluşturduğu dala ise "Apalonina" adını vermiştir. Bununla birlikte, *Amydona* ve *Apalonina*'nın birlikte oluşturdukları grup Gigantaestuarochelys'e en yakın grup olarak ortaya konmuştur (Şekil 5).

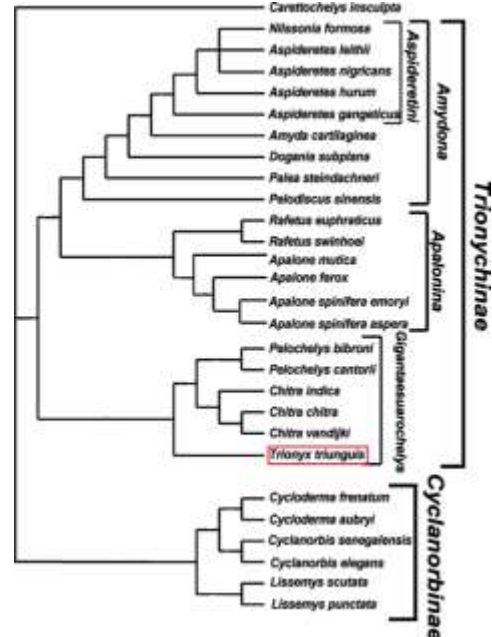
Praschag vd. [34] mtDNA sitokrom b geninde gerçekleştirdikleri moleküler filogeni çalışmasında Trionychidae familyasında yer alan ve önceleri *Nilssonina* cinsi ile aralarında parafili durumu söz konusu olan [43] *Aspideretes* cinsine giren 4 türü (*Aspideretes gangeticus*, *A. hurum*, *A. leithii*, *A. nigricans*) *Nilssonina* cinsine dâhil etmiştir.

Son olarak Li vd. [65] gerçekleştirdikleri çalışmada Trionychidae familyasının Carettochelyidae'ye en yakın takson olduğunu ortaya koymuştur. Bununla birlikte, filogenetik analizlere göre, Trionychidae familyası yaklaşık 108 MYÖ Asya'da ortaya çıkmış, bundan sonraki ayrımlar ise temel olarak iki sıcak dönemde (geç Kretase-Erken Eosen ve Oligosen) ve üç farklı rota

izlenmesiyle meydana gelmiştir. Bununla birlikte, bu ayırım zamanları Bering Boğazı'nın açılması ve Hindistan-Asya çarpışma zamanları ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 4. Osteolojik karakterlere göre Trionychidae familyasına ait türler arasındaki akrabalık ilişkisi [1]



Şekil 5. Çekirdek ve mtDNA verilerine göre Trionychidae familyasına ait türler arasındaki akrabalık ilişkisi [43]

3.4. *Trionyx triunguis* Forskål, 1775 (Nil Yumuşak Kabuklu Kaplumbağası)

Habitat: Göllerde, havuzlarda ve nehirlerin sığ kısımlarında yaşayan tamamıyla sucul özelliklere sahip canlılardır. Yumurta bırakma işlemini küçük kum tepelerinin vejetasyon olan kesimlerindeki bitki köklerine yakın bölümlerde gerçekleştirirler (Şekil 6). Şekil 6'da Nil yumuşak kabuklu kaplumbağası'nın fotoğrafı bulunmaktadır. *Trionyx triunguis* genellikle hafif tuzlu suların bataklık bölümlerinde yaşadıkları bilinmelerine rağmen özellikle kış aylarında denizlerde türe ait çok sayıda kayıt tespit edilmiştir [66-68]. Bu durum, yaşam döngülerinin bir kısmını denizel ortamlarda geçirdiğinin bir göstergesidir. *Trionyx triunguis*'in tuzlu suya olan geniş duyarlılık yeteneği, bu türe güneydoğu Akdeniz ve Avrupa'nın güneydoğusunda koloni oluşturabilme imkânı tanımıştır [69].

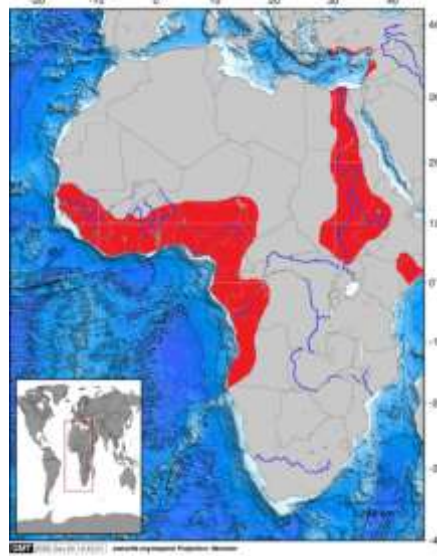
Yayılışı: *Trionyx triunguis* günümüzde Türkiye'nin Akdeniz kıyıları ile birlikte Moritanya ve kuzey Namibya'dan Somali ve Mısır'a kadar olan bölümde yayılış göstermektedir.



Şekil 6. Nil yumuşak kabuklu kaplumbağası

Güney Afrika dışında Afrika kıtasının büyük çoğunluğuna dağılmıştır: Kongo ve Batı Afrika'daki su kanalları, Mısır (Nil Nehri dışında), Eritrea, Etiyopya, Sudan, Güney Somali ve Kenya [70], Angola, Benin, Çat, Fildişi Sahilleri, Namibya'nın kuzeyi ve Senegal'in batısı, Mali [71], Gabon,

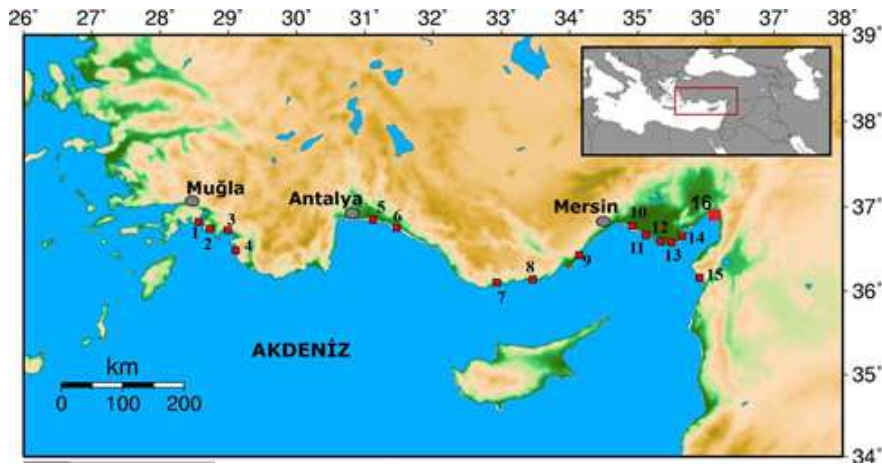
Gambia, Kamerun, Gana, Gine, Moritanya, Nijer, Nijerya, Raunda [72], Sierra-Leone, Suriye, Togo ve Uganda. Suriye, Lübnan, İsrail ve Türkiye, *T. triunguis*'in Akdeniz'deki en önemli yuvalama alanlarıdır [Şekil 7] [73-75].



Şekil 7. *T. triunguis*'in Dünyadaki yayılış sahası

Populasyon büyüklüğünü belirlemek için ayrıntılı bir çalışma olmamasına rağmen Akdeniz populasyonunun 1.000 bireyden daha az olduğu tahmin edilmektedir [74]. MEDASSET'in 2002 yılında Nil Nehri'nde gerçekleştirdiği araştırmada türün bu bölgede son 20 yıldır görülmediği tespit edilmiştir [73]. Buna göre, *T. triunguis*'in Mısır'da soyunun tükendiği düşünülmektedir [74]. Ancak Amer ve Kumazawa [76] gerçekleştirdikleri moleküler çalışmada bu türe ait örnekleri Nil Nehri'nin batı bölümünde yer alan Nasser Gölü'nden elde etmişlerdir. Ayrıca Türkiye'den ilk ve tek fosil kaydı Tuna [77] tarafından Bayraktepe/Çanakkale/Türkiye'den verilmiştir.

MEDASSET'in 1997 yılından beri Türkiye'de gerçekleştirdiği çalışmalar, Çukurova ve Dalaman deltalarının türün Akdeniz'deki önemli yuvalama alanları olduğunu göstermiştir [67]. Türkiye'de türün yuvalama yaptığı 16 alan belirlenmiştir (Şekil 8).



Şekil 8. *T. triunguis*'in Türkiye'deki yayılışı [67,78]:1.Dalyan, 2.Dalaman, 3.Fethiye, 4.Patara, 5.Aksu Nehri, 6.Köprü Çayı, 7.Anamur, 8.Bozyazı, 9.Göksu Nehri, 10.Berdan Nehri, 11.Seyhan Nehri, 12.Tuzla drenaj kanalı, 13.Karataş drenaj kanalı, 14.Ceyhan Nehri, 15.Asi Nehri, 16. Burnaz

Davranış: Trionychidler, avlanmak için genellikle suyun kumlu veya killi dip kısımlarında saklanarak yaşarlar. Uzun bir boyun ve buruna sahip olmaları suyun yüzeyine çıktıklarında nefes almaları için kolaylık sağlar. Nil yumuşak kabuklu kaplumbağa akciğer, farinks, deri ve kloak solunumu yapabilir. Suyun içinde veya karada çok hızlı hareket edip yönlerini seri bir şekilde değiştirme yeteneğine sahiptirler[79,80].

Üreme: Dişi *T. triunguis* yaklaşık 100 pin-pon topu büyüklüğündeki yumurtayı aynı anda depolayabilir fakat bunların genellikle ancak 50 tanesini yumurtlar [80]. Gidiş ve Kaska [81] Dalaman bölgesinde yer alan *T. triunguis* için inkübasyon süresini 55–56 gün olarak tespit etmiştir. Türkiye’de üç farklı kumsalda elde edilen verilere göre ortalama kuluçka büyüklüğü 34 yumurtadır [78]. Trionychidlerde genotipik cinsiyet tayini söz konusudur. Yani, cinsiyet oranı, koruma önlemlerinin bir parçası olarak yapay sıcaklık değişimleri uygulanarak değiştirilemez, cinsiyet tayini sıcaklığa bağlı değildir [80,82].

Beslenme: Nil yumuşak kabuklu kaplumbağası karnivor olmakla birlikte besinlerinin büyük çoğunluğunu balıklar ve gastropodlar oluşturmaktadır. Bunların yanında sucul böcekler, krustaseler, kurbağa, kertenkele ve çeşitli bitkisel besinler de önemli besin kaynağıdır.

Tehditler: *T. triunguis*’in çok geniş dağılışına rağmen Akdeniz popülasyonu yoğun balıkçılık aktiviteleri, sulama aktiviteleri yüzünden habitatların yoğun kullanımı, insan etkisi, su kirliliği, yuvalama alanlarının yok edilmesi ve teknelerin yol açtığı tahribat gibi nedenlerden dolayı büyük ölçüde tehdit altındadır [83,84]. Trol balıkçılığı bu türü tehdit eden en önemli tehlikelerden biridir. Bu kaplumbağalar hayat döngülerinin önemli bir kısmını denizlerde geçirirler [67,68]. 1980’li yılların ortalarında Dalyan/Dalaman bölgesindeki turizm aktivitesindeki yoğun artış Nil yumuşak kabuklu kaplumbağa popülasyonunu yüksek oranda tehdit etmeye başlamıştır. Habitat yıkımı, tekne trafiği ve su kirliliği gibi etmenler bütün popülasyonların uzun vadede hayatta kalma olasılığı için büyük bir tehlike oluşturmaktadır. Bunun yanında, türün yırtıcı özelliğinden dolayı balık ağlarını parçaladığı için balıkçılar tarafından öldürülmektedir [74].

4. Sonuç

Trionyx triunguis Bern Sözleşmesi’ne (Convention on the Conservation of European Wildlife and Natural Habitats) göre Ek II: “Kesinlikle korunması gereken fauna türleri” kapsamındadır. *Trionyx triunguis*’in global dağılışı göz önüne alındığında bu tür, IUCN (International Union for Conservation of Nature)’in “Tehdit altındaki türler” listesinde “Duyarlı” (vulnerable) statüsünde değerlendirilmektedir. *Trionyx triunguis*’in Akdeniz popülasyonunun koruma statüsü “Nesli kritik derecede tehlike altında” (Critically endangered) olarak belirlenmiştir. Kasperek [67] türün ergin birey sayısında giderek azalan bir durum söz konusu olduğunu ve bununla birlikte popülasyondaki birey sayısının 1.000 bireyin altına düştüğünü belirtmiştir. Ayrıca, Kasperek [67] Türkiye’de türün yuvalama yaptığı alanlardaki balıkçılarla, yerel halk ile görüşmesi neticesinde aldığı bilgiler ışığında popülasyonları büyüklüklerine ve koruma önceliklerine göre Türkiye’de 3 kategori oluşturmuştur (Şekil 8). Bunlar;

I. Kategori: Dalaman ve Seyhan; en büyük ve en yüksek koruma öncelikli popülasyon,

II Kategori: Dalyan, Aksu/Acısü, Anamur, Göksu, Berdan çayı, Tuzla Direnaj kanalı, Karataş direnaj kanalı, Ceyhan ırmağı; göreceli olarak büyük popülasyona sahip fakat yüksek koruma önceliği yoktur.

III. Kategori: Patara, Fethiye, Köprü Çayı/Acısü, Bozyazı, Asi Irmağı; küçük popülasyona sahip ve türün hayatta kalması için koruma gereklidir.

Bir popülasyondaki birey azalması türün genetik çeşitliliğinde güçlü bir kayba neden olmaktadır. Genetik havuzun zengin olması çevresel ve iklimsel şartlara türün daha iyi adaptasyonunu ve türün yaşamasını mümkün kılar [85]. Türkiye’de Nil yumuşak kabuklu kaplumbağası tam anlamıyla koruma altına alınmıştır. 2001 yılında MEDASSET Dalyan popülasyonunu Sınıf 2 (Korunması kuvvetle gerekli büyük popülasyon) olarak sınıflandırmıştır [86]. Akçınar ve Taşkavak [87] popülasyon çalışmasında türün koruma statüsünün “Nesli kritik derecede tehlike altında” (Critically endangered)’dan “Duyarlı” (vulnerable)’ya düşürülmesini önermiştir. Ancak, Güçlü ve Bozdoğan [88] bu tür üzerine yapılan en son çalışmada Türkiye’deki yuvalama kumsallarından elde ettiği örnekler üzerinde moleküler analizler gerçekleştirmiş ve türün genetik çeşitliliğinin oldukça düşük olduğunu ve buna bağlı olarak ta koruma statüsünün “Nesli kritik derecede tehlike altında” olarak kalması gerektiğini ortaya koymuştur. Günümüze kadar, türün Akdeniz havzasında yaşayan popülasyonları üzerinde moleküler yöntemler kullanılarak gerçekleştirilen başka çalışmalar da mevcuttur [89-93].

Trionyx triunguis türü diğer kara, deniz ve tatlı su kaplumbağalarından farklı olarak deniz, acı ve tatlı su gibi çeşitli ekolojik şartlara çok iyi uyum gösteren oldukça yırtıcı davranışlara sahip bir canlıdır. Yüzey alanı büyük olan karapasın su içindeki hareketi basitleştirecek şekilde diğer türlerden daha yassı olması ve tehlikelerden korunmak, üreme ve beslenme faaliyetlerini kolaylaştırmak üzere uzun tırnak ile güçlü çene yapısına sahip olması ülkemizde yaşayan diğer kaplumbağalara kıyasla çevresel şartlara uyum için avantaj sağladığını göstermektedir. Bu bilgiler, günümüze kadar elde edilen moleküler verilerle birlikte değerlendirildiğinde *T. triunguis*'in ülkemizde yaşayan en eski kaplumbağa türü olduğu ve korunması için gerekli yönetim planlarının belirlenmesi gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır.

Kaynaklar

- [1] Meylan P.A. 1987. The phylogenetic relationships of soft-shelled turtles (Family Trionychidae). Bulletin of the American Museum of Natural History, 186 (1): 1-101.
- [2] Deckert K., Deckert G., Freytag G.E., Gunther K., Peters G., Sterba G. 1991. Fische, Lurche, Kriechtiere. In: Die große farbige Enzyklopädie Urania Tierreich, Leipzig; Jena; Berlin (Urania Verlag), 560-729.
- [3] Zug G.R. 1971. Buoyancy, locomotion, morphology of the pelvic girdle and hind limb, and systematics of cryptodiran turtles. Miscellaneous Publications Museum of Zoology, University of Michigan, 142: 1-98.
- [4] Stuart L.B., Van Dijk P.P., Hendrie D.B. 2001. Photographic guide to the the turtles of Thailand, Laos, Vietnam and Cambodia. Design Group, Phnompenh, Cambodia.
- [5] Kasperek M. 2001. The Nile soft-shelled turtle, *Trionyx triunguis*, Towards an Action Plan for the Conservation in the Mediterranean. Report to the 21st Meeting of the Standing committee of the Conservation of European Wildlife and Natural Habitats, Bern Convention, Germany, ss.10.
- [6] Carroll R.L. 1987. Heleosuchus: an enigmatic diapsid reptile from the Late Permian or Early Triassic of southern Africa. Canadian Journal of Earth Sciences, 24: 664-667.
- [7] Laurin M., Reisz R.R. 1995. A reevaluation of early amniote phylogeny. Zoological Journal of the Linnean Society, 113: 165-223.
- [8] Lee M.S.Y. 1996. Correlated progression and the origin of turtles. Nature, 379: 812-815.
- [9] Li C., Wu X., Rieppel O., Wang L., Zhao L. 2008. An ancestral turtle from the Late Triassic of southwestern China. Nature, 456: 497-501.
- [10] Gaffney E.S. 1975. A phylogeny and classification of higher categories of turtles. Bulletin of the American Museum of Natural History, 155 (5): 387-436.
- [11] Zardoya R., Meyer A. 1998. Complete mitochondrial genome suggests diapsid affinities of turtles. Proceedings of the National Academy of Sciences, USA, 95: 14226-14231.
- [12] DeBraga M., Rieppel O. 1997. Reptile phylogeny and the interrelationships of turtles. Zoological Journal of the Linnean Society, 120: 281-354.
- [13] Rieppel O., deBraga M. 1996. Turtles as diapsid reptiles. Nature, 384: 453-455.
- [14] Benton M.J. 1997. Vertebrate palaeontology. Chapman and Hall, London.
- [15] Liao C.H., Ho W.Z., Huang H.W., Kuo C.H., Lee S.C., Li S.S. 2001. Lactate dehydrogenase genes of caiman and Chinese soft-shelled turtle, with emphasis on the molecular phylogenetics and evolution of reptiles. Gene, 279: 63-7.
- [16] Li C., Fraser N.C., Rieppel O., Wu X.C. 2018. A Triassic stem turtle with an edentulous beak. Nature, 560: 476-479.
- [17] Hennig W. 1983. Stammesgeschichte der Chordaten. Fortschritte in der Zoologischen Systematik und Evolutionsforschung, 2: 1-208.
- [18] Lee M.S.Y. 1997. Pareiasaur phylogeny and the origin of turtles. Zoological Journal of the Linnean Society, 120: 197-280.
- [19] Kumazawa Y., Nishida M. 1999. Complete mitochondrial DNA sequences of the green turtle and blue-tailed mole skink: statistical evidence for archosaurian affinity of turtles. Molecular Biology and Evolution, 16: 784-792.
- [20] Mannen H., Tsoi S.C.M., Krushkal J.S., Li W.H., Li S.S.L. 1997. The cDNA cloning and molecular evolution of reptile and pigeon lactate dehydrogenase isozymes. Molecular Biology and Evolution, 14: 1081-1087.

- [21] Mannen H., Li S.S.L. 1999. Molecular evidence for a clade of turtles. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 13: 144-148.
- [22] Kumar S., Hedges S.B. 1998. A molecular timescale for vertebrate evolution. *Nature*, 392: 917-920.
- [23] Gaffney E.S. 1990. The comparative osteology of the Triassic turtle *Proganochelys*, *Bull. Amer. Mus. Nat. Hist.*, 194: 1-263.
- [24] Barley, A.J., Spinks P.Q, Thomson R.C., Shaffer, H.B. 2010. Fourteen nuclear genes provide phylogenetic resolution for difficult nodes in the turtle tree of life. *Molecular Biology and Evolution*, 55 (3): 1189-94.
- [25] Rhodin A.G.J, van Dijk D.P.P., Parham J. F. 2008. Turtles of the world: annotated checklist of taxonomy and synonymy. In: Rhodin A. G. J., Pritchard P.C.H., van Dijk P.P., Saumure R.A., Buhlmann K.A., Iverson J.B. *Conservation Biology of Freshwater Turtles and Tortoises: A Compilation Project of the IUCN/SSC Tortoise and Freshwater Turtle Specialist Group*. Chelonian Research Monographs 5:000.1–000.38. www.iucn-tftsg.org/cbftt/.
- [26] Romer A.S. 1956. *Osteology of the reptiles*. Univ. Chicago Press, Chicago, Illinois, 772 pp.
- [27] Hirayama R., Brinkman D.B., Danilov I.G. 2000. Distribution and biogeography of non-marine Cretaceous turtles. *Russian Journal of Herpetology*, 7: 181–198.
- [28] Lapparent de Broin F. 2000. African chelonians from the Jurassic to the present: phases of development and preliminary catalogue of the fossil record. *Paleontologia Africana*, 36: 43–82.
- [29] Joyce W.G., Lyson T.R. 2010. A neglected lineage of North American turtles fills a major gap in the fossil record. *Palaeontology*, 53: 241-248.
- [30] Meylan P.A., Gaffney E.S. 1992. *Sinaspideretes* is not the oldest trionychid turtle, *Journal of Vertebrate Paleontology*, 12: 257-259.
- [31] Ernst C.H., Lovich J.E., Barbour R.W. 1994. *Turtles of the United States and Canada*. Smithsonian Institution Press, Washington and London, 578.
- [32] Ernst C.H., Altenburg R.G.M., Barbour, R.W. 2000. *World Biodiversity Database CD-ROM Series*. Expert Center for Taxonomic Identification, Amsterdam, The Netherlands.
- [33] Praschang P., Gemel R. 2002. Identity of the black softshell turtle *Aspideretes nigricans* (Anderson 1875) with remarks on related species. *Faunistische Abhandlungen*, 23: 87-116.
- [34] Praschang P., Hundsörfer A.K., Reza A.H.M.A., Fritz U. 2007. Genetic evidence for wild-living *Aspideretes nigricans* and a molecular phylogeny of South Asian softshell turtles (Reptilia: Trionychidae: *Aspideretes*, *Nilssonina*). *Zoological Scripta*, 36 (4): 301–310.
- [35] Pritchard P.C.H. 1984. Piscivory in turtles, and evolution of the long-necked Chelidae. *Symposia of the Zoological Society of London*, 52: 87–110.
- [36] Webb R.G. 1962. *North American Recent soft-shelled turtles (Family Trionychidae)*. University of Kansas Publications. Museum of Natural History Lawrence, 13 (10): 429-611.
- [37] Mustoe G.E., Girouard S.P. 2001. A fossil trionychid turtle from the early Tertiary Chuckanut Formation of northwestern Washington. *Northwest Science*, 75: 211–218.
- [38] Pritchard P.C.H., 2001. Observations on body size, sympatry, and niche divergence in softshell turtles (Trionychidae). *Chelonian Conservation and Biology*, 4: 5-27.
- [39] Van D.P.P., Stuart B., Rhodin G.J. 2000. Asian Turtle Trade: Proceedings of a workshop on conservation and trade of freshwater turtles and tortoises in Asia. *Chelonian Research Monographs*, 2: 164.
- [40] Iverson J.B. 1992. *A revised checklist with distribution maps of the turtles of the World*. Richmond, Ind. 363 p.
- [41] Gaffney E.S. 1979. An introduction to the logic of phylogeny reconstruction. In: Cracraft J., Eldredge N. (eds), *Phylogenetic Analysis and Paleontology*, Columbia University Press, New York, 79-111.
- [42] Chkhikvadze V.M. 2000. Fossil Trionychid turtles from the territory of the former SU. Forth Asian Herpetological Meeting, Tbilisi, Georgia.
- [43] Engstrom T.N, Shaffer H.B., McCord W.P. 2004. Multiple datasets, high homoplasy and the phylogeny of softshell turtles. *Systematic Biology*, 53 (5): 693-710.
- [44] Lapparent de Broin F. 2001. The European turtle fauna from the Triassic to the Present. *Dumerilia*, 4: 155–217.

- [45] Danilov Y.G. 2005. Die fossilen Schildkröten Europas. s.. In: Fritz U. (Hrsg.), Handbuch der Reptilien und Amphibien Europas. Band 3/IIIB: Schildkroten II. Wiebelsheim (Aula), 329-441.
- [46] Joyce W.G, Lyson T.R. 2010. A neglected lineage of North American turtles fills a major gap in the fossil record, *Palaeontology*, 53 (2): 241-248.
- [47] Dollo L. 1884. Premiere note sur les Cheloniens de Bernissart. *Bulletin de Musee royal d'Histoire Naturelle de Belgique*, 3: 63-79.
- [48] Boulenger G.A. 1889. Catalogue of the Chelonians, Rhynchocephalians, and Crocodiles in the British Museum (Natural History), London: Trustees of the Museum, 311 pp.
- [49] Siebenrock F. 1909. Synopsis der rezenten Schildkröten mit Berücksichtigung der in historischer Zeit ausgestorbenen Arten. *Zoologische Jahrbücher Supplement*, 10: 427-618.
- [50] Bergoinioux F.M. 1955. *Chelonia, Traite de Paleontologie*. 5: 487-544.
- [51] McDowell S.B. 1961. On the major arterial canals in the ear-region of testudinoid turtles and the classification of the Testudinoidea. *Bulletin of the Museum of Comparative Zoology at Harvard College*, 125 (3): 23-39.
- [52] Gaffney E.S. 1984. Historical analyses of theories of chelonian relationship. *Systematic Zoology*, 33 (3): 283-301.
- [53] Pritchard P.C.H. 1967. *Living turtles of the world*. T. F. H. Publ., Inc., Jersey City, New Jersey, 288 pp.
- [54] Joyce W.G., Parham J.F., Gauthier J.A. 2004. Developing a protocol for the conversion of rankbased taxon names to phylogenetically defined clade names, as exemplified by turtles. *Journal of Paleontology*, 78 (5): 989-1013.
- [55] Shaffer H.B., Meylan P., McKnight M.L. 1997. Tests of turtle phylogeny: molecular, morphological, and paleontological approaches. *Systematic Biology*, 46 (2): 235-268.
- [56] Starkey D.E. 1997. *Molecular systematics and biogeography of the New World turtle genera*. Ph.D. dissertation, Department of Trachemys and Kinosternon, A&M University, Texas, USA.
- [57] Fujita M.K., Engstrom T.N., Starkey D.E., Shaffer H.B. 2004. Turtle phylogeny: insights from a novel nuclear intron. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 31: 1031–1040.
- [58] Albrecht P.W. 1967. The cranial arteries and cranial arterial foramina of the turtle genera *Chrysemys*, *Sternotherus*, and *Trionyx*: a comparative study with analysis of possible evolutionary implications. *Tulane Studies in Zoology*, 14: 81-99.
- [59] Zug G.R. 1971. Buoyancy, locomotion, morphology of the pelvic girdle and hindlimb, and systematics of cryptodiran turtles. *Miscellaneous publications (University of Michigan, Museum of Zoology)*, 142: 1-98.
- [60] DeBroin F. 1977. Contribution à l'étude des Chéloniens; Chéloniens continentaux du Crétacé et du Tertiaire de France. *Mémoires du Muséum National d'Histoire Naturelle Serie*, 38: 1-366.
- [61] Hummel K. 1929. Die fossilen Weichschildkroten (Trionychia). Eine morphologisch-systematische und stammesgeschichtliche Studie. *Geologische und Palaenotologische Abhandlungen*, 16: 359-487.
- [62] Loveridge A., Williams E.E. 1957. Revision of the African tortoises and turtles of the suborder Cryptodira. *Bulletin of the Museum of Comparative Zoology at Harvard College*, 115: 163-557.
- [63] Engstrom T.N., Shaffer H.B., McCord W.P. 2002. Phylogenetic diversity of endangered and critically endangered southeast Asian softshell turtles (Trionychidae: *Chitra*). *Biological Conservation*, 104: 173-179.
- [64] Ernst C.H., Barbour R.W. 1989. *Turtles of the World*. Smithsonian Inst. Press, Washington, D.C., 290-313.
- [65] Li H., Liu J., Xiong L., Zhang H., Zhou H, Jing W., Li J., Shi Q., Wang Y., Liu J., Nie L. 2017. Phylogenetic relationships and divergence dates of softshell turtles (Testudines: Trionychidae) inferred from complete mitochondrial genomes. *Journal of Evolutionary Biology*, 30: 1011-1023.
- [66] Taşkavak E., Reimann M.J., Polder W.N. 1999. First record of *Trionyx triunguis* from Kos Island, Greece with comments on its occurrence in the eastern Mediterranean. *Chelonian Conservation and Biology*, 3 (3): 510–512.
- [67] Kasperek M. 2001. Towards an Action Plan for the Conservation of the Nile soft-shelled turtle, *Trionyx triunguis* in the Mediterranean. Report to the 21st Meeting of the Standing Committee of the Convention on the Conservation of European Wildlife and Natural Habitats (Bern Convention), Bern, Germany, 1-10.

- [68] Taşkavak E., Akçınar S.C. 2007. Nil Yumuşak Kabuklu Kaplumbağası *Trionyx triunguis* (Forsskal, 1775), Ege ve Akdeniz'den Yeni Kayıtları. XIV. Ulusal Su Ürünleri Sempozyumu, Muğla.
- [69] Kasperek M., Kinzelbach R. 1991. Distribution and bionomics of the Nile soft-shelled turtle, *Trionyx triunguis*, in the Eastern Mediterranean. Zeitschrift für Angewandte Zoologie, 78: 137-159.
- [70] Spawls S., Howell K., Drewes R., Ashe J. 2002. A field guide to the reptiles of east Africa. Academic Press, New York, 543 s.
- [71] Caspary H.U., Mertens A.D., Niagaté B. 1998. Possibilites d'une Exploitation Durable des Ressources Fauniques dans la Réserve de Faune du Bafing. Eschborn, Germany.
- [72] Hinkel H., Fischer E. 1988. Reptiles et Amphibiens du Rwanda et leurs environnemenl. Naturwissen schaftliche Forschungsgruppe Zentral-& Ost-Africa. Johannes Gutenberg Universilal, Mainz; Bureau de Coordination, Kigali.
- [73] Nada M. 2002. An Assessment of the Nile soft-shelled turtle, *Trionyx triunguis*, in the Nile Delta and its Lagoons, Egypt. Commissioned by The Mediterranean Association to Save the Sea Turtles (MEDASSET) and Supported by the British Chelonian Group (BCG). Final Report, 13.
- [74] Venizelos L., Kasperek M. 2006. *Trionyx triunguis*: the brackish water turtle that also lives in the Mediterranean Sea. In: Frick, M., A. Panagopoulou, A. Rees, and K. Williams. Book of Abstracts 26th Annual Symposium on Sea Turtle Biology and Conservation, 168.
- [75] Carlino P., Msayleb N., Hamza H., Pauwels O.S.G. 2019. A New Record of the Nile Soft-shelled Turtle, *Trionyx triunguis*, in Lebanon. Bulletin of the Chicago Herpetological Society, 54 (5): 101-103.
- [76] Amer S.A., Kumazawa Y. 2009. Complete sequence of the mitochondrial genome of the endangered Nile soft-shelled turtle *Trionyx triunguis*. The Egyptian Journal of Experimental Biology (Zoology), 5: 43-50.
- [77] Tuna V. 1988. The remains of a fossil Soft-shelled Turtle (*Trionyx*) from the Bayraktepe area (Turkey). Zoology in the Middle East, 2 (1): 63-67.
- [78] Candan O. 2018. The Nile Softshell Turtle (*Trionyx triunguis*): Nest Parameters and A New Nesting Site. Acta Aquatica Turcica, 14 (4): 303-311.
- [79] Burghardt G.M., Ward B, Roscoe R. 1996. Problem of reptile play: Environmental enrichment and play behavior in a captive nile soft-shelled turtle, *Trionyx triunguis*. Zoo Biology, 15 (3): 223-238.
- [80] Keller M. 2005. Die Nil-Weichschildkröte, *Trionyx triunguis* in der Türkei - ein Überblick. Aktionsgemeinschaft Artenschutz, 5: 1-7.
- [81] Gidiş M., Kaska Y. 2004. Population size, reproductive ecology and heavy metals in the nile soft-shelled turtle (*Trionyx triunguis*) around thermal Kükürtlü lake, Muğla-Turkey. Fresenius Environmental Bulletin, 13 (5): 405-412.
- [82] Bride I. 2004. Update Report on the Status of the Nile Soft-shelled Turtle, *Trionyx triunguis*, in Dalaman and Dalyan, Turkey. Report to the 24nd Meeting of the Standing Committee of the Convention on the Conservation of European Wildlife and Natural Habitats, MEDASSET, Bern, Germany.
- [83] Kinzelbach R. 1986. Recent records of the Nile soft-shelled turtle, *Trionyx triunguis*, and of the Euphrates softshelled turtle, *Trionyx euphraticus* in the Middle East. Zoology in the Middle East, 1: 83-87.
- [84] Baran I., Kasperek M. 1989. Marine Turtles Turkey: Status survey 1988 and recommendations for conservation and management. WWF, Kasperek Verlag, Heidelberg, Germany, 123 s.
- [85] Wilson D.S. 1998. Nest-site selection: Microhabitat variation and its effects on the survival of turtle embryos. Ecology, 79: 1884-1892.
- [86] Medasset, 1999. Up-date report and rewiev of the status of the Nile soft-shelled Turtle (*Trionyx triunguis*) in Turkey. The Mediterranean Associaion to Save the Sea Turtles, Document T-PVS, 99: 73.
- [87] Akçınar S.C., Taşkavak E. 2017. Population size and structure of the African Softshell Turtle, *Trionyx triunguis*, in Dalaman, southwestern Turkey. Zoology in the Middle East, 63 (3): 202-209.

- [88] Güçlü Ö., Bozdoğan B. 2019. Genetic diversity and structure of the Nile Soft-Shelled Turtle (*Trionyx triunguis*) along the Mediterranean coast of Turkey. Russian Journal of Herpetology, in press.
- [89] Gidiş M, Spinks P.Q., Çevik E., Kaska Y., Shaffer H.B. 2010. Shallow genetic divergence indicates a Congo-Nile riverine connection for the softshell turtle *Trionyx triunguis*. Conservation Biology, 12: 589-594.
- [90] Güçlü O., Ülger C., Türkozan O., Gemmel R., Reimann M., Levy Y., Ergene S., Uçar A., Aymak C. 2009. First assessment of mitochondrial DNA diversity in the endangered Nile Softshell Turtle, *Trionyx triunguis*, in the Mediterranean. Chelonian Conservation Biology, 8 (2): 222-226.
- [91] Güçlü O., Ülger C., Türkozan O. 2011. Genetic variation of the Nile Soft-Shelled Turtle (*Trionyx triunguis*). International Journal of Molecular Science, 12 (10): 6418-6431.
- [92] Güçlü O., Durmuş S.H., Candan K., Beşer N., Türkyılmaz S., Yerli S., Bozdoğan B. 2015. Isolation and characterization of polymorphic microsatellite loci on *Trionyx triunguis* (Testudiniata: Trionychidae) in the mediterranean basin. Amphibia-Reptilia, 36: 318-324.
- [93] Shanas U., Gidiş M., Kaska Y., Kimalov Y., Rosner O., Shlomo R. 2012. The Nile soft-shell turtle, *Trionyx triunguis*, of Israel and Turkey: Two genetically indistinguishable populations?, Zoology in the Middle East, 57: 61-68.

Derleme / Review

Şanlıurfa'da Yapılmış Floristik Çalışmalara Genel Bir Bakış

Ömer Faruk KAYA^{1*}, Ayfer KARATAŞ²

¹Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Şanlıurfa

²İl Milli Eğitim Müdürlüğü, Biyoloji Öğretmenliği, Şanlıurfa
(ORCID: 0000-0003-3969-8939) (ORCID: 0000-0003-3377-2915)

Öz

2000'li yıllardan başlayarak Şanlıurfa il sınırları içinde floristik ve fitososyolojik çalışmaların artmasıyla daha önce Şanlıurfa florasında kaydedilmemiş birçok takson tespit edilmiştir. Floristik çalışmaların yanı sıra, fitososyolojik çalışmaların bitki birliği tabloları da, bitki listelerinin yerini almaktadır. Bu çalışma ile son 15 yılda yapılan floristik ve fitososyolojik çalışmaların tümü incelenerek Şanlıurfa florasına ait bitki taksonlarının endemizm, hayat formu ve fitocoğrafik bölge yönlerinden değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu çalışma ile 460 cins ve 88 familyaya ait 1668 takson tespit edilmiştir. Çalışma alanında 107 (%6) adet endemik takson da belirlenmiştir. Bu taksonlar, Plantae aleminden Pteridophyta (3) divizyonu ile Spermatophyta divizyonunun Gymnospermae (1) ve Angiospermae (1664) alt divizyonuna aittir. Taksonların fitocoğrafik bölgelere göre dağılım oranları şöyledir: İran-Turan elementleri %33 (546), Akdeniz elementleri %9 (139), Doğu Akdeniz elementleri %8 (136), Avrupa-Sibirya elementleri %3 (54), Batı Akdeniz elementleri %0,2 (3), Sahra-Sind %0,2 (3), Sahra-Arap %0,05 (1) ve bilinmeyenler %47 (786)'dir. İçerdikleri tür sayısına göre alandaki en büyük beş familya sırasıyla; Asteraceae (235), Fabaceae (234), Poaceae (131), Brassicaceae (97) ve Lamiaceae (95)'dir. İlk beş sırayı alan cinsler ise *Astragalus* L. (50), *Trifolium* L. (39), *Vicia* L. (29), *Euphorbia* L. (27) ve *Centaurea* L. (25)'dir.

Anahtar kelimeler: Flora, Vejetasyon, Yeni Kayıt, Şanlıurfa, Türkiye.

An Overview of Floristic Studies in Şanlıurfa

Abstract

As a result of increase in the floristic and phytosociological studies within the boundaries of the province Şanlıurfa starting from the 2000's, many taxa have been identified that are not recorded before in the flora of Şanlıurfa. Besides the floristic studies, plant association tables of phytosociological studies substitute the flora lists. With this study, all the floristic and phytosociological studies done in last 15 years were assessed and evaluated all the plant taxa determined in the flora of Şanlıurfa from the aspects of endemism, life form, phytogeography etc. With this study, 460 genera and 1668 taxa belonging to 88 families were determined. In the study area, 107 (6%) endemics taxa were determined. These taxa belong to Plantae kingdom; Gymnospermae (1) and Angiospermae (1664) subdivisio within Spermatophyta divisio and Pteridophyta (3) divisio. According to phytogeographical regions, taxa's distribution ratios are; Irano-Turanian element 33% (546), Mediterranean element 9% (139), East Mediterranean element 8% (136), Euro-Siberian element 3% (54), West Mediterranean element 0,2% (3), Saharo-Sindian 0,2% (3), Saharo-Arabian 0,05% (1) and unknown 47% (786). The biggest five families by the number of the taxa that they contain are; Asteraceae (235), Fabaceae (234), Poaceae (131), Brassicaceae (97) and Lamiaceae (95). The highest diverted genera found in the study area are; *Astragalus* L. (50), *Trifolium* L. (39), *Vicia* L. (29), *Euphorbia* L. (27), and *Centaurea* L. (25).

Keywords: Flora, Vegetation, New Record, Şanlıurfa, Turkey.

1. Giriş

Şanlıurfa'nın da içinde bulunduğu Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nin florası hakkındaki bilgiler Türkiye Florası [1a, 1b, 1c] adlı eserde maalesef yeteri kadar yer almamıştır. Güneydoğu Anadolu Bölgesi flora

*Sorumlu yazar: phytosociologist@gmail.com

Geliş Tarihi: 07.11.2019, Kabul Tarihi: 27.11.2019

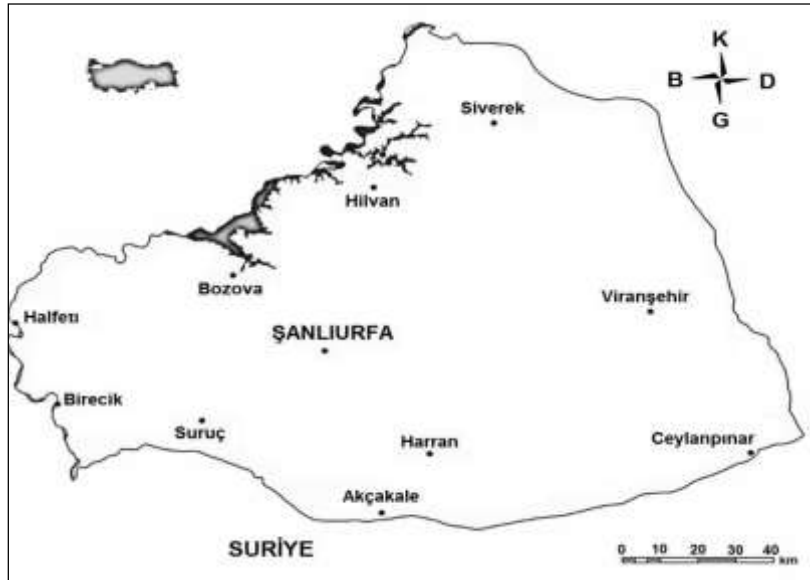
ve vejetasyon açısından az incelenmiş bölgelerden biridir. Bunun başlıca sebeplerinden biri bu bölgeye botanik amaçlı gezilerin yeterince yapılmamış olmasıdır. Burada botanikçilerin ilgisizliğinin nedeni olarak bölgenin topografik yapısının sadeliğine bağlı olarak bitki çeşitliliğinin yeterince dikkate değer olmaması olabilir. Bu temel esere göre [1a, 1b, 1c] bölgede bitki toplayan başlıca araştırmacılar arasında Kotschy, Sintenis, Haussknecht, Handel-Mazzetti, Nábělek, Huber-Morath, G.E. Post ve M. Zohary dikkat çekmektedir.

1990 yılından sonra bölgede kurulan üniversitelerin Biyoloji Bölümü'nde çalışan bitki araştırmacıları tarafından yapılan floristik ve fitososyolojik çalışmalar neticesinde bölge hakkında bilgilerimizde artış sağlanmıştır. Son 25 yıldır Güneydoğu Anadolu Bölgesi ve özellikle Şanlıurfa ili flora ve vejetasyonu hakkında yapılan çalışmalar bu bilinmezliği nispeten ortadan kaldırmış ve bu çalışmalar neticesinde bölge orta bilinen bölgelerimizden biri olmaya başlamıştır.

Şanlıurfa coğrafik olarak Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde, fitocoğrafik açıdan ise İran-Turan fitocoğrafik bölgesinin Mezopotamya provensi içinde yer almaktadır. Grid Sisteme [1a] göre de C6, C7 ve C8 karelerine girmektedir.

Şanlıurfa ilindeki floristik çalışmaların bir kısmı Karacadağ [4], Kaşmer Dağı [7], Kalecik Dağı [9], Fatik Dağları [13], Arat Dağı [15], Direkli Tepeleri [19], Tek Tek Dağları [22] gibi dikkat çeken yükseltilerde yapılmıştır. Bunun yanında bazı floristik çalışmalar da Ceylanpınar Devlet Üretim Çiftliği [3], Birecik Baraj Gölü Çevresi [5], Osmanbey Kampüsü [11], Mezra Yöresi [12], Zeytinbahçe-Akarçay Yöresi [16], Çaylarbaşı Mevkii [31], Kızılkuyu YHGS [32] ve Gölpınar Mesire Alanı [36] gibi sınırlı alanlar yapılmıştır. Diğer taraftan bazı çalışmalar ise bir hayat formu [17] veya familyanın [18, 33] Şanlıurfa ilindeki tüm üyelerinin tespit edilmesi üzerine daha spesifik bir çalışma olarak gerçekleştirilmiştir. Şanlıurfa Florası'nda tespit edilen bazı taksonlar da yeni kayıt [2, 8, 14, 20, 21, 27, 30, 37] ve katkı [6] çalışmaları sonucunda belirlenmiştir. Bitki sosyolojisi çalışmalarında belirlenen bitki birliklerinin tabloları da bir flora listesidir. Bu çalışmalarda [10, 23-26, 28, 29, 34, 35] kaydedilen taksonlar da Şanlıurfa florasına eklenmiştir.

Bu çalışma ile Türkiye Florası [1a, 1b, 1c] adlı eserde kayıtlı Şanlıurfa iline ait taksonlara bilimsel yayımlar taranarak tespit edilen taksonlar da eklenerek güncel Şanlıurfa Florası tespit edilmeye çalışılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. Şanlıurfa'nın coğrafik haritası

2. Materyal ve Metot

Şanlıurfa ilinin florasını oluşturan bitki taksonları yazılırken alfabetik sıra takip edilmiştir. Bitki listesi yazılırken, sırasıyla önce familya, cins adı sonra tür adı varsa tür altı takson adı ötürleri ile verilmiştir. Daha sonra taksonun hayat formu, var ise, fitocoğrafik bölgesi ve endemizm durumu ve tespit edildiği çalışmaların numarası (Tablo 1) yazılmıştır. Taksonların son güncel taksonomik kategorileri ve geçerli takson isimleri için Güner ve arkadaşları [40]'nın çalışmasından yararlanılmıştır. Taksonların hayat

formları Raunkiær [38]'e göre belirlenmiştir. Her bir taksonun otör kısaltmaları Brummitt ve Powell [39]'dan kontrol edilerek yazılmıştır.

Tablo 1. Tespit edilen taksonların bulunduğu çalışmalar

1. Davis (ed.), 1965-1985; Davis vd. (eds.), 1988; Güner vd.. (eds.) 2000 – Flora of Turkey Vol. 1-11	20. Cabi ve Doğan, 2009 – A first vouchered wild record for the flora of Turkey: <i>Aegilops juvenalis</i>
2. Aytaç ve Adıgüzel, 1999 - A New Genus (<i>Mericalpaea</i>)	21. Freitag vd., 2009 – The Genus <i>Halothamnus</i> in Turkey
3. Adıgüzel ve Aytaç, 2001 – Flora of Ceylanpınar State Farm	22. Kaya ve Ertekin, 2009 – Flora of Tek Tek Mountains
4. Ertekin, 2002 - Karacadağ Bitki Çeşitliliği	23. Kaya, 2009 – Forest and Dry Stream Vegetation of Karacadağ Mountain (Şanlıurfa/Diyarbakır)
5. Aslan, 2002 – Birecik Baraj Gölü Alanı Bitkileri	24. Kaya ve Ketenoğlu, 2010 – Steppe Vegetation of Karacadağ Mountain (Şanlıurfa/Diyarbakır)
6. Tugay ve Öztürk, 2003 – Contribution to the flora of East and Southeastern Turkey	25. Kaya, 2010 – Kaşmer Dağı (Şanlıurfa) Step Vegetasyonu
7. Akan vd., 2005 – Flora of Kaşmer Dağı (Şanlıurfa)	26. Kaya vd., 2010 – Secondary Vegetation of Harran Plain (Şanlıurfa-Turkey)
8. Akan ve Eker 2005 – A new record for Turkey <i>Colchicum crocifolium</i>	27. Eker ve Koyuncu, 2011 – <i>Allium olivieri</i> a new taxon to Turkey
9. Aydoğdu ve Akan, 2005 – Flora of Kalecik mountain	28. Kaya, 2011 – New steppic syntaxa from Southeastern Anatolia (Şanlıurfa-Turkey)
10. Aslan ve Atamov, 2006 – Flora and vegetation of stony walls in southeastern Turkey (Şanlıurfa)	29. Kaya vd., 2011 – Secondary vegetation caused by overgrazing on Arat Mountain
11. Parmaksız vd., 2006 – Flora of Osmanbey Campus of Harran University (Şanlıurfa)	30. Kaya ve Ertekin, 2012 – A new hybrid record for Turkey: <i>Phlomis x praetervis</i>
12. Atamov vd., 2007 – Flora of Mezra City	31. Cevheri, 2012 – Çaylarbaşı (Şanlıurfa) Vegetasyonu
13. Atamov vd., 2007 – Flora of Fatik Mountain	32. Akıl ve Kaya, 2013 – Kızılkuyu YHGS Florası
14. Akan ve Balos, 2008 – A New Record for Turkey: <i>Biarum syriacum</i>	33. Abak ve Akan, 2014 - The Flora of Asteraceae family in Şanlıurfa
15. Korkut vd., 2008 – Arat Dağı Florası	34. Kaya, 2014 – Phytosociological Analysis on Kızılkuyu Wildlife Development Area
16. Balos ve Akan, 2008 – Flora of the region between Zeytinbahçe and Akarçay (Birecik, Şanlıurfa)	35. Kaya, 2014 – Phytosociological Analysis on the National Park of the Tek Tek Mountains
17. Eker vd., 2008 – The Geophytic Flora of Şanlıurfa	36. Akan ve Ayaz, 2016 – Gölpınar (Şanlıurfa-Turkey) Mesire Yeri Florası
18. Mirdeslioğlu, 2008 – Şanlıurfa Leguminosae Fam.	37. Yıldırım vd., 2016 – <i>Biarum aleppicum</i> Türkiye için yeni tür kaydı
19. Atamov vd., 2009 – Direkli Tepeleri Florası	

Kısaltmalar

Ph: Fanerofit	Pt: Eğrelti
Ch: Kamefit	End.: Endemik
H: Hemikriptofit	Ir.-Tur.: İran-Turan
Cr (G): Kriptofit-Geofit	Medit.: Akdeniz
Cr (Hy): Kriptofit-Hidrofit	E.Medit.: Doğu Akdeniz
Cr (He): Kriptofit-Helofit	W.Medit.: Batı Akdeniz
Th: Terofit	Euro-Sib.: Avrupa Sibirya

3. Bulgular ve Tartışma

Şanlıurfa florasında 88 familyadan 460 cinse ait 1668 takson tespit edilmiştir. Bu taksonların 1199'u tür, 304'ü alttür ve 165'i ise varyete'dir. Bu taksonlar Plantae aleminden Pteridophyta (3) divizyonu ile Spermatophyta divizyonunun Gymnospermae (1) ve Angiospermae (1664) alt divizyonlarına aittir. Bu taksonlardan 107 tanesi endemiktir (Tablo 2).

Tablo 2. Taksonların kategorilere göre dağılımları

Bölüm	Takson Sayısı	Sınıf	Takson Sayısı	Alt Sınıf	Takson Sayısı
Pteridophyta	3	Filicopsida	2	Polypodiidae	2
		Equisetopsida	1	Equisetidae	1
		Gymnospermae	1	-	1
Spermatophyta	1665	Angiospermae	1664	Dicotyledonae	1396
				Monocotyledonae	268

3.1. Floristik Liste

Acanthaceae

- Acanthus dioscoridis* L. var. *dioscoridis* H, Ir.-Tur., 4, 22, 23, 31
Acanthus hirsutus Boiss. subsp. *syriacus* (Boiss.) Brummitt H, E.Medit., 1, 5, 9
Acanthus mollis L. H, W.Medit., 4

Amaranthaceae

- Amaranthus albus* L. Th, 3, 36
Amaranthus blitoides S.Watson Th, 15, 26, 36
Amaranthus retroflexus L. Th, 4, 5, 15, 16, 22, 32
Amaranthus viridis L. Th, 26
Atriplex leucoclada Boiss. H, 26
Atriplex nitens Schkuhr Th, 5, 10
Bassia scoparia (L.) A.J.Scott Th, 36
Camphorosma monspeliaca L. subsp. *lessingii* (Litv.) Aellen Ch, 12
Chenopodium album L. subsp. *album* var. *album* Th, 3, 5, 12, 15, 16, 26, 31, 36
Chenopodium album L. subsp. *iranicum* Aellen Th, 16
Chenopodium botrys L. Th, 5, 16
Chenopodium foliosum Asch. Th, 4, 24, 26
Chenopodium murale L. Th, 5, 10
Chenopodium vulvaria L. Th, 5, 11
Halothamnus hierochunticus (Bornm.) Botsch. H, 21, 26
Noaea mucronata (Forssk.) Asch. & Schweinf. subsp. *mucronata* Ch, 12, 34
Noaea tournefortii (Spach) Moq. Ch, 4, 23, 24
Salsola incanescens C.A.Mey. Th, Ir.-Tur., 26
Salsola kali L. Th, 5
Salsola tragus L. subsp. *tragus* Th, 5, 11, 15, 16, 36

Amaryllidaceae

- Allium ampeloprasum* L. Cr (G), Medit., 5, 12, 17
Allium asclepiadeum Bornm. Cr (G), Ir.-Tur., 17
Allium callidictyon C.A.Mey. ex Kunth Cr (G), Ir.-Tur., 17
Allium calypttratum Boiss. Cr (G), E.Medit., 17
Allium cardiostemon Fisch. & C.A.Mey. Cr (G), Ir.-Tur., 4, 17, 23, 24, 31
Allium chrysantherum Boiss. & Reut. Cr (G), Ir.-Tur., 1, 3, 17
Allium dictyoprasum C.A.Mey. ex Kunth Cr (G), Ir.-Tur., 5, 16, 17
Allium flavum L. subsp. *tauricum* (Besser ex Rchb.) K.Richt. var. *tauricum* Cr (G), Medit., 7, 12, 13, 17
Allium kharputense Freyn & Sint. Cr (G), Ir.-Tur., 1, 4, 17
Allium myrianthum Boiss. Cr (G), Ir.-Tur., 16
Allium nigrum L. Cr (G), Medit., 1, 12
Allium noeanum Reut. ex Regel Cr (G), Ir.-Tur., 1, 4, 11, 17
Allium olivieri Boiss. Cr (G), Ir.-Tur., 27
Allium orientale Boiss. Cr (G), E.Medit., 17
Allium phaneranthum Boiss. & Hausskn. subsp. *phaneranthum* Cr (G), E.Medit., 5
Allium pallens L. subsp. *pallens* Cr (G), Medit., 1, 7, 16, 17
Allium schergianum Boiss. Cr (G), Ir.-Tur., 16
Allium schubertii Zucc. Cr (G), E.Medit., 17
Allium scorodoprasum L. subsp. *rotundum* (L.) Stearn Cr (G), Medit., 3, 5, 7, 9, 11, 12, 16, 17, 19, 25, 36
Allium scorodoprasum L. subsp. *scorodoprasum* Cr (G), Euro-Sib., 32, 34

- Allium stamineum* Boiss. **Cr (G), E.Medit., 7, 12, 13, 15, 16, 17, 36**
Allium trachycoleum Wendelbo **Cr (G), Ir.-Tur., 4, 15, 17, 29**
Allium variegatum Boiss. **Cr (G), Ir.-Tur., End., 17**
Sternbergia clusiana (Ker Gawl.) Ker Gawl. ex Spreng. **Cr (G), Ir.-Tur., 1, 15, 17**
Sternbergia colchiciflora Waldst. & Kit. **Cr (G), 17**
Sternbergia fischeriana (Herb.) Roem. **Cr (G), 7, 16, 17**
Anacardiaceae
Cotinus coggygria Scop. **Ph, 1, 5**
Pistacia khinjuk Stocks **Ph, Ir.-Tur., 1, 4, 11, 12, 15, 24, 36**
Pistacia palaestina Boiss. **Ph, E.Medit., 5, 22, 29, 35**
Pistacia vera L. **Ph, Ir.-Tur., 1, 12, 36**
Rhus coriaria L. **Ph, 5, 12, 16, 36**
Apiaceae
Actinolema eryngioides Fenzl **Th, Ir.-Tur., 1**
Actinolema macrolema Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1**
Ammi majus L. **H, Medit., 5**
Ammi visnaga (L.) Lam. **Th, Medit., 1, 5, 16, 31**
Anthriscus nemorosa (M.Bieb.) Spreng. **H, 5**
Artedia squamata L. **Th, 1, 11, 16, 19, 22, 32, 35, 36**
Bifora radians M. Bieb. **Th, 13, 15**
Bifora testiculata (L.) Spreng. **Th, 3, 9, 13, 15**
Bilacunaria scabra (Fenzl) Pimenov & V.N.Tikhom. **H, Ir.-Tur., 3, 36**
Bunium paucifolium DC. var. *paucifolium* **H, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 7, 9**
Bupleurum aleppicum Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 22, 32, 35**
Bupleurum brevicaule Schtdl. **Th, Ir.-Tur., 1, 5, 16**
Bupleurum cappadocicum Boiss. **Th, Ir.-Tur., 7, 19, 36**
Bupleurum croceum Fenzl **Th, Ir.-Tur., 1, 16, 26**
Bupleurum gerardii All. **Th, 1, 3, 9, 11, 13, 15**
Bupleurum kurdicum Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 4, 23, 24**
Bupleurum lancifolium Hornem. **Th, 3**
Bupleurum odontites L. **Th, 4**
Bupleurum rotundifolium L. **Th, 4, 24, 31**
Caucalis platycarpus L. **Th, 5**
Chaerophyllum libanoticum Boiss. & Kotschy **H, E.Medit., 5**
Conium maculatum L. **Th, 3, 5**
Coriandrum tordylium (Fenzl) Bornm. **Th, Ir.-Tur., 1**
Daucus broteri Ten. **Th, Medit., 5, 7, 9, 16**
Daucus carota L. **Th, 5, 12**
Daucus guttatus Sm. **Th, 3, 15**
Echinophora tenuifolia L. subsp. *sibthorpiana* (Guss.) Tutin **Ch, Ir.-Tur., 9, 12, 15, 16, 36**
Eryngium billardierei F.Delaroche **H, Ir.-Tur., 3, 36**
Eryngium bithynicum Boiss. **H, Ir.-Tur., End., 3, 16**
Eryngium campestre L. var. *virens* Link **H, 1, 3, 5, 11, 12, 23, 24, 31, 32, 35, 36**
Eryngium creticum Lam. **H, E.Medit., 1, 3, 5, 11, 12, 13, 15, 16, 19, 32, 34, 35**
Eryngium falcatum F.Delaroche **H, E.Medit., 22, 28, 32, 35**
Eryngium glomeratum Lam. **H, 3, 4, 22, 24, 25, 28, 31, 32, 35**
Eryngium pyramidale Boiss. & Hausskn. **H, Ir.-Tur., 1, 3**
Falcaria vulgaris Bernh. **H, 4**
Ferula orientalis L. **H, Ir.-Tur., 4, 23**
Ferulago macrocarpa (Fenzl) Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 12, 16, 19**
Foeniculum vulgare Mill. **H, 5**
Grammosciadium daucoides DC. **H, Ir.-Tur., 1**
Grammosciadium macrodon Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 4, 24**
Heptaptera anisoptera (DC.) Tutin **H, 1, 3**
Johrenia dichotoma DC. **H, 22, 35**
Lagoecia cuminoides L. **Th, Medit., 1, 3, 4, 7, 12, 13, 16, 22, 24, 32, 34, 35, 36**
Lecokia cretica (Lam.) DC. **H, 23**
Lisaea heterocarpa (DC.) Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 9, 15**
Lisaea papyracea Boiss. **Th, Ir.-Tur., 3**
Lisaea strigosa (Banks & Sol.) Eig **Th, Ir.-Tur., 1**

- Malabaila lasiocarpa* Boiss. **H, Ir.-Tur., End., 22, 35**
Malabaila secacul (Mill.) Boiss. subsp. *secacul* **H, 1, 3, 4, 16, 19, 23, 24, 31**
Oliveria decumbens Vent. **Th, 1, 3**
Orlaya daucoides (L.) Greuter **Th, Medit., 1, 3**
Ormosciadium aucheri Boiss. **Th, 7**
Pastinaca pimpinellifolia M.Bieb. **H, 7**
Pimpinella corymbosa Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 9, 10, 15, 16, 22, 35**
Pimpinella cretica Poir. var. *cretica* **Th, E.Medit., 15**
Pimpinella eriocarpa Banks & Sol. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 7, 9, 15, 16, 29, 32, 34**
Pimpinella kotschyana Boiss. **H, Ir.-Tur., 23, 24**
Pimpinella puberula (DC.) Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 5, 7, 19**
Prangos meliocarpoides Boiss. var. *meliocarpoides* **H, Ir.-Tur., End., 1, 12**
Prangos peucedanifolia Fenzl **H, Ir.-Tur., 1, 4, 9, 12, 15, 24**
Pseudorlaya pumila (L.) Grande **Th, Medit., 19**
Scaligeria meifolia (Fenzl) Boiss. **H, 1**
Scandix australis L. subsp. *grandiflora* (L.) Thell. **Th, 3, 4, 5, 13, 15, 32**
Scandix iberica M.Bieb. **Th, 3, 7, 16, 25**
Scandix pecten-veneris L. **Th, 5, 9, 11, 12, 13, 16, 19, 23, 26, 31, 32, 34, 36**
Scandix stellata Banks & Sol. **Th, 3, 4, 9, 16, 22, 23, 24, 28, 31, 32, 34, 35, 36**
Smyrniopsis cachroides Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 5**
Smyrniium connatum Boiss. & Kotschy **H, E.Medit., 5**
Smyrniium cordifolium Boiss. **H, Ir.-Tur., 4, 5, 7**
Tordylium aegyptiacum (L.) Lam. **Th, E.Medit., 1, 3, 12, 19**
Tordylium cappadocicum Boiss. **Th, Ir.-Tur., End., 1**
Tordylium hasselquistiae DC. **Th, 1, 4, 5, 22, 32, 34, 35**
Tordylium syriacum L. **Th, E.Medit., 13, 15**
Tordylium trachycarpum (Boiss.) Al-Eisawi **Th, E.Medit., 1, 12, 13, 16, 19**
Torilis arvensis (Huds.) Link subsp. *arvensis* **Th, 1, 7, 11, 13, 16**
Torilis leptocarpa (Hochst.) C.C.Towns. **Th, Ir.-Tur., 4, 22, 23, 24, 28, 31, 34, 35**
Torilis leptophylla (L.) Rchb.f. **Th, 1, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 19, 22, 23, 24, 25, 31, 32, 36**
Torilis nodosa (L.) Gaertn. **Th, 5, 9, 15**
Torilis tenella (Delile) Rchb.f. **Th, 1, 5, 7, 13, 16**
Torilis ucranica Spreng. **Th, 36**
Trachyspermum ammi (L.) Sprague **Th, 1**
Trigonosciadium viscidulum Boiss. & Hausskn. **H, Ir.-Tur., 22, 35**
Turgenia latifolia (L.) Hoffm. **Th, 3, 4, 5, 7, 9, 15, 19, 22, 23, 25, 32, 35**
Zosima absinthifolia (Vent.) Link **H, 11**
- Apocynaceae**
Cionura erecta (L.) Griseb. **H, E.Medit., 5, 16**
Nerium oleander L. **H, Medit., 5, 16**
Vinca herbacea Waldst. & Kit. **H, 1, 5, 9, 12, 15, 16**
Vinca major L. subsp. *major* **H, Medit., 22, 32, 34, 35**
Vincetoxicum canescens (Willd.) Decne. subsp. *canescens* **H, 1, 5, 7, 16, 19, 24, 25, 36**
- Araceae**
Arum dioscoridis Sm. var. *dioscoridis* **Cr (G), E.Medit., 4, 5, 16, 17, 24, 31**
Arum nickelii Schott **Cr (G), E.Medit., 22**
Arum rupicola Boiss. var. *rupicola* **Cr (G), Ir.-Tur., 17**
Biarum aleppicum J.Thiébaud **Cr (G), 37**
Biarum carduchorum (Schott) Engl. **Cr (G), Ir.-Tur., 15, 16, 17, 32, 34**
Biarum eximium (Schott & Kotschy) Engl. **Cr (G), E.Medit., 16**
Biarum kotschyi (Schott) B.Mathew ex Riedl **Cr (G), End., 14**
Eminium spiculatum (Blume) Schott **Cr (G), Ir.-Tur., 1, 3, 7, 9, 11, 12, 15, 17**
Eminium rauwolfi (Blume) Schott var. *kotschyi* (Schott) Riedl **Cr (G), E.Medit., 13**
Eminium rauwolfi (Blume) Schott var. *rauwolfi* **Cr (G), Ir.-Tur., 1, 9, 11, 15, 16, 17, 22, 32, 36**
- Araliaceae**
Hedera helix L. **Ph, 5, 7**
- Aristolochiaceae**
Aristolochia maurorum L. **H, Ir.-Tur., 1, 5, 11**
Aristolochia bottae Jaub. & Spach **H, Ir.-Tur., 1, 3, 7, 9, 15, 22, 23, 31, 32, 34, 35**

Asparagaceae

- Asparagus palaestinus* Baker Cr (G), E.Medit., 5
Bellevalia dubia (Guss.) Schult. & Schult.f. subsp. *boissieri* (Freyn) Feinbrun Cr (G), **Medit.**, 17
Bellevalia gracilis Feinbrun Cr (G), Ir.-Tur., **End.**, 1, 11, 12, 17
Bellevalia longipes Post Cr (G), Ir.-Tur., 1, 17, 19
Bellevalia longistyla (Miscz.) Grossh. Cr (G), Ir.-Tur., 17, 31
Bellevalia macrobotrys Boiss. subsp. *macrobotrys* Cr (G), Ir.-Tur., 1, 12, 16
Bellevalia speciosa Woronow ex Grossh. Cr (G), 3, 4, 17, 32
Bellevalia tauri Feinbrun Cr (G), E.Medit., **End.**, 17
Drimia maritima (L.) Stearn Cr (G), **Medit.**, 13
Hyacinthella nervosa (Bertol.) Chouard Cr (G), Ir.-Tur., 1, 7, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 19, 22, 25, 32, 34, 35, 36
Hyacinthella siirtensis B.Mathew Cr (G), Ir.-Tur., **End.**, 1
Muscari comosum (L.) Mill. Cr (G), **Medit.**, 1, 3, 4, 7, 12, 13, 16, 17, 19, 22, 31, 32
Muscari longipes Boiss. Cr (G), Ir.-Tur., 1, 5, 16, 17
Muscari neglectum Guss. ex Ten. Cr (G), 7, 9, 15, 16, 17, 25, 28, 29, 32, 36
Muscari tenuiflorum Tausch Cr (G), 36
Ornithogalum alpigenum Stapf Cr (G), E.Medit., **End.**, 17
Ornithogalum arcuatum Steven Cr (G), Ir.-Tur., 5, 17
Ornithogalum comosum L. Cr (G), 17
Ornithogalum montanum Cirillo Cr (G), E.Medit., 1, 3, 4, 11, 12, 16
Ornithogalum narbonense L. Cr (G), **Medit.**, 4, 5, 7, 11, 15, 17, 19, 24, 25, 28, 29, 31, 32, 34
Ornithogalum neurostegium Boiss. & C.I.Blanche Cr (G), 3, 16, 17
Ornithogalum nivale Boiss. Cr (G), E.Medit., **End.**, 17
Ornithogalum nutans L. Cr (G), E.Medit., 16
Ornithogalum oligophyllum E.D.Clarke Cr (G), 1, 4, 9, 12, 17
Ornithogalum orthophyllum Ten. subsp. *kochii* (Parl.) Maire & Weiller Cr (G), 4, 11, 17, 22, 23, 24
Ornithogalum pyrenaicum L. Cr (G), 3, 36
Ornithogalum umbellatum L. Cr (G), 11, 17
Ornithogalum wiedemannii Boiss. var. *wiedemannii* Cr (G), 17
Puschkinia scilloides Adams Cr (G), Ir.-Tur., 4, 17
Scilla hyacinthoides L. Cr (G), **Medit.**, 11
Scilla mesopotamica Speta Cr (G), Ir.-Tur., **End.**, 1, 17
- ### Asteraceae
- Achillea aleppica* DC. subsp. *aleppica* Ch, Ir.-Tur., 1, 3, 4, 5, 7, 9, 15, 16, 22, 23, 24, 28, 29, 32, 33, 34, 35
Achillea arabica Kotschy H, Ir.-Tur., 1, 3, 4, 7, 15, 16, 25, 33
Achillea brachyphylla Boiss. & Hausskn. H, Ir.-Tur., **End.**, 1, 33
Achillea filipendulina Lam. H, Ir.-Tur., 33
Achillea formosa (Boiss.) Sch.Bip. subsp. *amanica* (Rech.f.) Ehrend. & Y.P.Guo H, E.Medit., **End.**, 1, 22, 35
Achillea goniocephala Boiss. & Balansa H, Ir.-Tur., **End.**, 3
Achillea membranacea (Labill.) DC. H, Ir.-Tur., 1, 16, 22, 33, 35
Achillea oligocephala DC. H, Ir.-Tur., 1, 3, 26, 33
Achillea pseudoaleppica Hub.-Mor. H, Ir.-Tur., **End.**, 25
Achillea santolinoides Lag. subsp. *wilhelmsii* (K.Koch) Greuter H, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 10, 12, 16, 19, 22, 33, 34, 35
Achillea teretifolia Willd. H, Ir.-Tur., **End.**, 4, 23, 24
Achillea vermicularis Trin. H, Ir.-Tur., 11, 12, 13, 19
Anacyclus nigellifolius Boiss. Th, 1, 22, 32, 33, 35
Anthemis arvensis L. Th, Euro-Sib., 5
Anthemis chia L. Th, E.Medit., 33
Anthemis haussknechtii Boiss. & Reut. Th, 1, 3, 12, 13, 33
Anthemis hyalina DC. Th, 1, 5, 7, 9, 11, 15, 16, 22, 29, 33, 35, 36
Anthemis kotschyana Boiss. var. *kotschyana* H, 12
Anthemis pauciloba Boiss. var. *microstepana* (Eig.) Grierson H, 12
Anthemis pauciloba Boiss. var. *pauciloba* H, 1, 12, 15, 16, 33
Anthemis pseudocotula Boiss. Th, 1, 3, 11, 22, 33
Anthemis pungens Yavin Th, **End.**, 33
Anthemis scariosa Banks & Sol. Th, Ir.-Tur., 1, 3, 11, 16, 33
Artemisia absinthium L. H, 5
Artemisia sieberi Besser subsp. *sieberi* H, Ir.-Tur., 1, 5, 10, 12, 16, 33
Artemisia vulgaris L. H, 12
Aster amellus L. subsp. *ibericus* (Steven) V.E.Avet. H, Euro-Sib., 11

- Asteriscus spinosus* (L.) Sch.Bip. **Th, Medit., 5**
Atractylis cancellata L. **Th, Medit., 5, 16, 33**
Atractylis carduus (Forssk.) C.Chr. **H, Saharo-Sindian, 15**
Bellis perennis L. **H, Euro-Sib., 5, 9, 12, 16, 33, 36**
Bombycilaena discolor (Pers.) M.Lainz **Th, Medit., 1, 3, 33**
Bombycilaena erecta (L.) Smoljan. **Th, 32**
Calendula arvensis (Vaill.) L. **Th, 1, 16, 33**
Carduus acicularis Bertol. **Th, Medit., 1**
Carduus nutans L. subsp. *leiophyllus* (Petrović) Stoj. & Stef. **H, 7, 9, 15, 33**
Carduus pycnocephalus L. subsp. *albidus* (M.Bieb.) Kazmi **Th, 3, 4, 9, 13, 19, 23, 24, 31**
Carduus pycnocephalus L. subsp. *arabicus* (Murray) Nyman **Th, Medit., 22**
Carduus pycnocephalus L. subsp. *breviphyllarius* P.H.Davis **Th, Ir.-Tur., 17, 12, 13, 16, 19**
Carduus pycnocephalus L. subsp. *cinereus* (M.Bieb.) P.H.Davis **Th, Ir.-Tur., 26**
Carduus pycnocephalus L. subsp. *pycnocephalus* **Th, 32, 33**
Carlina corymbosa L. **H, Medit., 16, 33**
Carlina libanotica Boiss. **H, E.Medit., 12, 36**
Carlina lanata L. **Th, Medit., 3, 5, 11, 12, 15, 16, 33**
Carlina oligocephala Boiss. & Kotschy subsp. *oligocephala* **H, 5, 16**
Carlina vulgaris L. **H, 13**
Carthamus dentatus (Forssk.) Vahl **Th, 11, 36**
Carthamus glaucus M.Bieb. subsp. *glaucus* **Th, 4**
Carthamus lanatus L. **Th, 1, 5, 11, 33**
Carthamus persicus Willd. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 6, 22, 32, 33, 36**
Catananche lutea L. **Th, Medit., 16**
Centaurea aggregata Fisch. & C.A.Mey. subsp. *aggregata* **H, 5**
Centaurea balsamita Lam. **Th, Ir.-Tur., 3, 5, 33**
Centaurea behen L. **H, Ir.-Tur., 1, 22, 25, 32, 33, 35**
Centaurea bruguierana (DC.) Hand.-Mazz. subsp. *bruguierana* **Th, Ir.-Tur., 1, 5, 11, 33**
Centaurea carduiiformis DC. subsp. *carduiiformis* var. *carduiiformis* **H, 33**
Centaurea consanguinea DC. **H, Ir.-Tur., End., 13**
Centaurea coronopifolia Lam. **Th, Ir.-Tur., 36**
Cyanus depressus (M.Bieb.) Soják **Th, 4, 9, 16, 24, 31, 32, 33**
Centaurea haradjianii Wagenitz **H, E.Medit., End., 5**
Centaurea hyalolepis Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 11, 15, 16, 28, 29, 33**
Centaurea iberica Spreng. **H, 4, 5, 7, 15, 16, 24, 31, 32, 33**
Centaurea kurdica Reichardt **H, Ir.-Tur., End., 4, 19, 33**
Centaurea laxa Boiss. & Hausskn. **Th, Ir.-Tur., 1**
Centaurea lycopifolia Boiss. & Kotschy **H, E.Medit., End., 33**
Centaurea obtusifolia (Boiss. & Hausskn.) Wagenitz **H, Ir.-Tur., End., 1, 22, 33, 35**
Centaurea polypodiifolia Boiss. var. *polypodiifolia* **H, Ir.-Tur., 3, 33**
Centaurea polypodiifolia Boiss. var. *szovitsiana* (Boiss.) Wagenitz **H, Ir.-Tur., 1**
Centaurea rigida Banks & Sol. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 12, 15, 25, 29, 32, 33**
Centaurea sclerolepis Boiss. **H, Ir.-Tur., End., 1, 5, 7, 12, 19, 33**
Centaurea solstitialis L. subsp. *solstitialis* **H, 4, 5, 7, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 19, 22, 24, 26, 31, 32, 33**
Centaurea stapfiana (Hand.-Mazz.) Wagenitz **H, Ir.-Tur., End., 7, 22, 35**
Centaurea urvillei DC. subsp. *armata* Wagenitz **H, E.Medit., 28**
Centaurea urvillei DC. subsp. *nimrodii* (Boiss. & Hausskn.) Wagenitz **H, Ir.-Tur., 1, 33**
Centaurea urvillei DC. subsp. *urvillei* **H, E.Medit., 23, 24**
Centaurea virgata Lam. **H, Ir.-Tur., 3, 5, 7, 15, 16, 19, 22, 24, 25, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 36**
Chardinia orientalis (L.) Kuntze **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 7, 11, 16, 22, 25, 32, 33, 36**
Chondrilla juncea L. **H, 12, 33**
Cichorium glandulosum Boiss. & A.Huet **Th, Ir.-Tur., 1, 5, 12, 13, 15, 22, 26, 33**
Cichorium intybus L. **H, 12, 16, 24, 31, 32, 33**
Cirsium alatum (S.G.Gmel.) Bobrov **H, Ir.-Tur., 19**
Cirsium pseudocreticum (P.H.Davis & Parris) Yıldız, Dirmenci & Arabacı **H, Ir.-Tur., End., 12**
Cirsium arvense (L.) Scop. **H, 13**
Cirsium eriophorum (L.) Scop. **H, 19**
Cirsium leucocephalum (Willd.) Spreng. subsp. *leucocephalum* **H, Ir.-Tur., 5**
Cirsium leucocephalum (Willd.) Spreng. subsp. *penicillatum* (K.Koch) Greuter **H, 5**
Cirsium libanoticum DC. subsp. *arachnoideum* P.H.Davis & Parris **H, Ir.-Tur., 16, 33**

- Cirsium vulgare* (Savi) Ten. **H, 5, 9, 12, 15**
Cnicus benedictus L. **Th, 4, 11, 24, 33**
Cota altissima (L.) J.Gay **Th, 1, 7, 9, 15, 16, 33**
Cota austriaca (Jacq.) Sch.Bip. **Th, 3, 4, 24, 31, 33**
Cota tinctoria (L.) J.Gay var. *tinctoria* **H, 4, 12, 31**
Cota wiedemanniana (Fisch. & C.A.Mey.) Holub **Th, 16**
Conyza bonariensis (L.) Cronquist **Th, 16, 36**
Conyza canadensis (L.) Cronquist **Th, 5, 10, 22, 26, 33**
Cousinia birecikensis Hub.-Mor. **H, Ir.-Tur., End., 1, 5, 16, 33**
Cousinia ramosissima DC. **H, Ir.-Tur., 1, 16, 33**
Cousinia stenocephala Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 6, 11, 33**
Cousinia wesheni Post **H, Ir.-Tur., 1, 33**
Crepis alpina L. **Th, 1, 10, 33**
Crepis aspera L. **Th, 1, 5, 19, 33**
Crepis commutata (Spreng.) Greuter **Th, 1, 3, 5, 22, 33, 35**
Crepis dioscoridis L. **Th, E.Medit., 33**
Crepis foetida L. subsp. *foetida* **Th, 25**
Crepis foetida L. subsp. *rhoeadifolia* (M.Bieb.) Čelak. **Th, 1, 3, 7, 9, 12, 13, 15, 23, 33**
Crepis kotschyana (Boiss.) Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 11**
Crepis micrantha Czerep. **Th, 7**
Crepis pannonica (Jacq.) K.Koch **H, 33**
Crepis pulchra L. subsp. *pulchra* **Th, 1, 10, 22, 33, 35**
Crepis reuteriana Boiss. & Heldr. subsp. *reuteriana* **H, E.Medit., 1, 5, 13, 15**
Crepis sancta (L.) Bornm. subsp. *obovata* (Boiss. & Noë) Babç. **Th, 1, 3, 4, 5, 7, 12, 13, 16, 22, 24, 25, 31, 32, 33, 34, 35**
Crepis syriaca (Bornm.) Babç. & Navashin **Th, 10**
Crepis vesicaria L. subsp. *vesicaria* **Th, Medit., 16**
Crupina crupinastrum (Moris) Vis. **Th, 1, 3, 7, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 19, 22, 23, 28, 29, 31, 32, 33, 34**
Crupina intermedia (Mutel) Walp. **Th, 1, 5, 15**
Cyanus triumfettii (All.) Dostál ex Á.Löve & D.Löve **H, 5, 7, 9, 12**
Cymbolaena griffithii (A.Gray) Wagenitz **Th, Ir.-Tur., 1, 33**
Echinops heterophyllus P.H.Davis **H, Ir.-Tur., 4, 24**
Echinops microcephalis Sm. **H, Medit., 13**
Echinops orientalis Trautv. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 9, 11, 15, 22, 23, 28, 29, 32, 33, 34, 35**
Echinops pungens Trautv. var. *pungens* **H, Ir.-Tur., 36**
Echinops spinosissimus Turra subsp. *bithynicus* (Boiss.) Greuter **H, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 9, 12, 16**
Echinops spinosissimus Turra subsp. *spinosissimus* **H, E.Medit., 3, 15, 29, 33**
Filago davisii (Holub ex Grierson) Feinbrun **Th, Ir.-Tur., 1**
Filago eriocephala Guss. **Th, E.Medit., 10**
Filago germanica (L.) Huds. **Th, 3, 5, 33**
Filago palaestina (Boiss.) Chrtek & Holub **Th, Ir.-Tur., 1, 33**
Filago pyramidata L. **Th, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 12, 15, 16, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 31, 32, 33, 34**
Garhadiolus hamosus Boiss. & Hausskn. **Th, Ir.-Tur., 1, 16, 33**
Garhadiolus hedynois Jaub. & Spach **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 4, 5, 7, 11, 13, 22, 23, 24, 25, 32, 33, 34**
Geropogon hybridus (L.) Sch.Bip. **Th, Medit., 1, 5, 32, 33**
Glebionis coronaria (L.) Spach **Th, 5**
Gundelia tournefortii L. var. *armata* Freyn & Sint. **H, Ir.-Tur., 3, 4, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 16, 19, 22, 24, 25, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 35**
Hedynois rhagadioloides (L.) F.W.Schmidt subsp. *cretica* (L.) Hayek **Th, Medit., 3, 5, 11, 13, 22, 33, 35**
Helichrysum plicatum DC. subsp. *plicatum* **H, 3**
Hieracium bornmuelleri Freyn **H, End., 12**
Hieracium strigulosum Post **H, End., 19**
Hyoseris scabra L. **Th, Medit., 5**
Ifloga spicata (Forssk.) Sch.Bip. subsp. *labillardierei* (Pamp.) Chrtek **Th, Saharo-Sindian, 5**
Inula britannica L. **H, Euro-Sib., 1, 5, 16, 24, 33**
Inula oculus-christi L. **H, Euro-Sib., 4, 24**
Jurinea mesopotamica Hand.-Mazz. **H, Ir.-Tur., 1, 5**
Koelpinia linearis Pall. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 16, 26, 33**
Lachnophyllum noëanum Boiss. **H, Ir.-Tur., 10**
Lactuca hispida DC. **H, 1**

- Lactuca muralis* (L.) Gaertn. **H, Euro-Sib., 10**
Lactuca orientalis (Boiss.) Boiss. **H, Ir.-Tur., 3, 4, 5, 16, 24**
Lactuca rechingeriana (Tuisl) N.Kilian & Greuter **H, Ir.-Tur., 1**
Lactuca saligna L. **Th, 4, 5, 22, 24, 26**
Lactuca serriola L. **H, Euro-Sib., 3, 4, 5, 7, 9, 10, 11, 16, 24, 33, 36**
Lactuca tuberosa Jacq. **H, 1, 10**
Lactuca undulata Ledeb. **Th, Ir.-Tur., 5, 15, 32**
Lactuca viminea (L.) J.Presl & C.Presl **H, 16**
Lapsana communis L. subsp. *intermedia* (M.Bieb.) Hayek var. *intermedia* **Th, 33**
Leontodon asperrimus (Willd.) Endl. **H, Ir.-Tur., 4, 7, 24**
Leontodon crispus Vill. subsp. *setulosus* (Halácsy) Kupicha **H, 13**
Leontodon hispidus L. subsp. *hastilis* (L.) Corb. **H, Euro-Sib., 7, 33**
Leontodon hispidus L. subsp. *hispidus* **H, Euro-Sib., 33**
Klasea cerinthifolia (Sm.) Greuter & Wagenitz **H, 1, 5, 22, 33, 35**
Matricaria aurea (Loefl.) Sch.Bip. **Th, 1, 3, 5, 12, 15, 16, 19, 33**
Matricaria chamomilla L. var. *chamomilla* **Th, 10, 32**
Micropus supinus L. **Th, Medit., 1**
Notobasis syriaca (L.) Cass. **Th, Medit., 1, 3, 7, 9, 15, 16, 22, 32, 33, 36**
Oligochaeta divaricata (Fisch. & C.A.Mey.) K.Koch **Th, Ir.-Tur., 26**
Onopordum acanthium L. **H, 5, 12, 16, 33**
Onopordum boissierianum Raab-Straube & Greuter **H, E.Medit., 33**
Onopordum bracteatum Boiss. & Heldr. var. *bracteatum* **H, E.Medit., 22, 32, 34, 35**
Onopordum canum Eig **H, 33**
Onopordum carduchorum Bornm. & Beauverd **H, Ir.-Tur., 3, 4, 5, 7, 16, 22, 24, 32, 33, 35, 36**
Phagnalon graecum Boiss. & Heldr. **Ch, E.Medit., 12, 15**
Phagnalon rupestre (L.) DC. **Ch, Medit., 16, 33**
Picnomon acarna (L.) Cass. **Th, Medit., 1, 4, 13, 16, 23, 24, 31, 33, 34, 36**
Picris kotschyi Boiss. **Th, 1, 4, 22, 24, 33, 35**
Picris strigosa M.Bieb. var. *macrotricha* Lack **H, Ir.-Tur., 15**
Picris strigosa M.Bieb. var. *strigosa* **H, Ir.-Tur., 1, 12, 16, 28**
Ptilostemon diacantha (Labill.) Greuter subsp. *turcicus* Greuter **H, E.Medit., 15, 29**
Pulicaria arabica (L.) Cass. subsp. *arabica* **Th, 12, 19**
Pulicaria dysenterica (L.) Bernh. subsp. *dysenterica* **H, 16, 33**
Pulicaria vulgaris Gaertn. **Th, Euro-Sib., 11, 12, 13, 19**
Rhagadiolus stellatus (L.) Gaertn. **Th, Medit., 1, 3, 4, 5, 7, 16, 22, 24, 25, 32, 33, 35**
Santolina chamaecyparissus L. **Ph, W.Medit., 12, 13**
Scolymus hispanicus L. **H, Medit., 5, 16, 33**
Scorzonera cana (C.A.Mey.) Griseb. var. *cana* **H, 33**
Scorzonera incisa DC. **H, Ir.-Tur., 1, 3**
Scorzonera kotschyi Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 9, 13, 16, 22, 33, 35**
Scorzonera laciniata L. subsp. *calcitrapifolia* (Vahl) Maire **H, 5**
Scorzonera laciniata L. subsp. *laciniata* **H, 1, 5, 7, 12, 15, 16, 26**
Scorzonera mirabilis Lipsch. **H, Ir.-Tur., End., 33**
Scorzonera mollis M.Bieb. subsp. *szowitzii* (DC.) D.F.Chamb. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 7, 9, 12, 19, 22, 25, 32, 33, 34, 35**
Scorzonera papposa DC. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 4, 11, 33**
Scorzonera phaeopappa (Boiss.) Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 36**
Scorzonera pseudolanata Grossh. **H, Ir.-Tur., 1, 5, 12, 16, 17, 33, 36**
Scorzonera semicana DC. **H, Ir.-Tur., 1, 4, 11, 24**
Scorzoneroideis laciniata (Bertol.) Greuter **Th, 16**
Senecio racemosus (M.Bieb.) DC. **H, Ir.-Tur., 15**
Senecio vernalis Waldst. & Kit. **Th, 4, 5, 7, 9, 10, 12, 15, 16, 19, 22, 23, 24, 26, 31, 32, 33, 34, 35, 36**
Senecio vulgaris L. **Th, 10, 13**
Siebera nana (DC.) Bornm. **Th, Ir.-Tur., 33**
Siebera pungens (Lam.) J.Gay **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 33, 36**
Silybum marianum (L.) Gaertn. subsp. *marianum* **H, Medit., 3, 11, 19, 33**
Sonchus arvensis L. subsp. *arvensis* **H, Euro-Sib., 33**
Sonchus asper (L.) Hill subsp. *glaucescens* (Jord.) Ball **Th, 3, 4, 5, 11, 16, 22, 26, 31, 33**
Sonchus oleraceus L. **Th, 5, 10**
Tagetes minuta L. **Th, 5**

- Tanacetum argenteum* (Lam.) Willd. subsp. *argenteum* **H, Ir.-Tur., End., 7, 9**
Tanacetum cadmeum (Boiss.) Heywood subsp. *orientale* Grierson **H, Ir.-Tur., End., 4, 24, 33**
Tanacetum polycephalum Sch.Bip. subsp. *polycephalum* **H, Ir.-Tur., 1**
Taraxacum sect. *Taraxacum* F.H.Wigg. **H, 16, 33**
Taraxacum aleppicum Dahlst. **H, E.Medit., 12, 16, 33**
Taraxacum butleri Soest **H, 12, 19**
Taraxacum hellenicum Dahlst. **H, Medit., 33**
Taraxacum kurdiciforme G.E.Haglund **H, Ir.-Tur., 36**
Taraxacum montanum DC. **H, Ir.-Tur., 15, 33**
Taraxacum phaleratum G.E.Haglund **H, 1, 9, 15, 16, 19, 33**
Taraxacum sintenisii Dahlst. **H, 1, 9, 10, 16, 19, 26, 33**
Taraxacum syriacum Boiss. **H, Ir.-Tur., 16, 33**
Tragopogon buphthalmoides (DC.) Boiss. var. *buphthalmoides* **H, Ir.-Tur., 3, 9, 15**
Tragopogon dubius Scop. **H, 4, 23, 24**
Tragopogon porrifolius L. subsp. *abbreviatus* (Boiss.) Coşkunçelebi & M.Gultepe **H, 12**
Tragopogon porrifolius L. subsp. *longirostris* (Sch.Bip.) Greuter **H, 1, 7, 11, 12, 13, 16, 19, 22, 23, 24, 25, 31, 32, 33, 34, 35, 36**
Tragopogon pterocarpus DC. **H, Ir.-Tur., 4, 33**
Tragopogon pusillus M.Bieb. **H, 12, 15**
Tragopogon reticulatus Boiss. & A.Huet **H, 33**
Tripleurospermum elongatum (DC.) Bornm. **H, 1, 33**
Tripleurospermum microcephalum (Boiss.) Bornm. **H, Ir.-Tur., 33, 36**
Tripleurospermum oreades (Boiss.) Rech.f. var. *oreades* **H, 1, 32**
Tripleurospermum oreades (Boiss.) Rech.f. var. *tchihatchewii* (Boiss.) E.Hossain. **H, 33**
Tripleurospermum parviflorum (Willd.) Pobed. **Th, 3, 16, 23, 24, 33**
Urospermum picroides (L.) F.W.Schmidt **Th, Medit., 16, 33**
Xanthium spinosum L. **Th, 5, 15, 16, 24, 31, 33, 36**
Xanthium orientale L. subsp. *italicum* (Moretti) Greuter **Th, 4, 5, 15, 33**
Xanthium strumarium L. subsp. *strumarium* **Th, 1, 11, 13, 16, 33**
Xeranthemum annuum L. **Th, 1, 12, 13, 15, 22, 24, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 35**
Xeranthemum cylindraceum Sm. **Th, 5**
Xeranthemum longipapposum Fisch. & C.A.Mey. **Th, Ir.-Tur., 22, 24, 35**
Zoegea leptaurea L. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 23, 25, 28, 33**
- Berberidaceae**
Berberis crataegina DC. **H, 1**
Bongardia chrysogonum (L.) Spach **H, Ir.-Tur., 1, 4, 7, 12, 15, 16, 17, 22, 23, 24, 32**
Leontice leontopetalum L. **H, 4, 16, 17, 24**
- Boraginaceae**
Alkanna hirsutissima (Bertol.) A.DC. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 7, 9, 11, 16, 19, 22, 25**
Alkanna megacarpa A.DC. **H, Ir.-Tur., End., 9, 15, 28, 29, 32**
Alkanna tinctoria Tausch subsp. *tinctoria* **H, Medit., 36**
Alkanna trichophila Hub.-Mor. var. *mardinensis* Hub.-Mor. **H, Ir.-Tur., End., 16, 32**
Anchusa azurea Mill. var. *azurea* **H 1, 3, 4, 5, 7, 9, 12, 15, 16, 19, 22, 24, 31, 32, 36**
Anchusa azurea Mill. var. *kurdica* (Guşul.) D.F.Chamb. **H, 1, 3, 5, 7, 9, 15, 19, 22**
Anchusa azurea Mill. var. *macrocarpa* (Boiss. & Hohen.) D.F.Chamb. **H, 11**
Anchusa strigosa Banks & Sol. **H, 1, 3, 5, 7, 9, 12, 15, 16, 22**
Arnebia decumbens (Vent.) Coss. & Kralik **Th, Ir.-Tur., 1, 16**
Asperugo procumbens L. **Th, Euro-Sib., 3, 16**
Buglossoides arvensis (L.) I.M.Johnst. subsp. *sibthorpiana* (Griseb.) R.Fern. **Th, 1, 3, 7, 11, 12, 15, 22, 26, 31, 32, 36**
Buglossoides incrassata (Guss.) I.M.Johnst. subsp. *incrassata* **Th, Medit., 1, 12, 15, 36**
Buglossoides tenuiflora (L.f.) I.M.Johnst. **Th, 3, 4, 22, 32, 35**
Cynoglossum creticum Mill. **H, 16**
Echium glomeratum Poir. **H, E.Medit., 5**
Echium italicum L. **H, Medit., 4, 5, 10, 15, 24, 29, 32**
Echium plantagineum L. **Th, Medit., 5**
Heliotropium bovei Boiss. **Th, E.Medit., 3, 16, 22**
Heliotropium circinatum Griseb. **Th, Ir.-Tur., 1, 15, 28, 36**
Heliotropium dolosum De Not. **Th, 1, 11**
Heliotropium europaeum L. **Th, Medit., 4, 5, 12, 15**

- Heliotropium lasiocarpum* Fisch. & C.A.Mey. **Th, Ir.-Tur., 3, 22**
Heliotropium myosotoides Banks & Sol. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 16**
Heliotropium supinum L. **Th, 4, 11**
Heliotropium suaveolens M.Bieb. **Th, E.Medit., 36**
Heterocaryum rigidum A.DC. **Th, Ir.-Tur., 1, 19**
Lappula barbata (M.Bieb.) Gürke **H, Ir.-Tur., 13**
Lappula sessiliflora (Boiss.) Gürke **Th, Ir.-Tur., 1**
Moltkia coerulea (Willd.) Lehm. **H, Ir.-Tur., 1, 16**
Myosotis ramosissima Rochel subsp. *ramosissima* **Th, 15**
Myosotis refracta Boiss. subsp. *refracta* **Th, Medit., 1, 10, 16**
Myosotis stricta Roem. & Schult. **Th, Euro-Sib., 1, 16, 24, 31, 36**
Onosma allepica Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 28**
Onosma argentata Hub.-Mor. **H, Ir.-Tur., End., 3**
Onosma aucheriana DC. **H, E.Medit., 19**
Onosma auriculata DC. **H, Ir.-Tur., 1**
Onosma bulbotracha DC. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 11**
Onosma frutescens Lam. **H, E.Medit., 7**
Onosma gigantea Lam. **H, E.Medit., 1, 4, 12**
Onosma isaurica Boiss. & Heldr. **H, Ir.-Tur., 7, 9**
Onosma lanceolata Boiss. & Hausskn. **H, Ir.-Tur., 4**
Onosma mollis DC. **H, Ir.-Tur., 1, 5, 12, 15, 16, 19, 29, 32, 34**
Onosma procera Boiss. **H, Ir.-Tur., End., 23**
Onosma rascheyana Boiss. **H, Ir.-Tur., 24**
Onosma sericea Willd. **H, Ir.-Tur., 7, 9, 22, 25, 28, 32, 34, 35, 36**
Paracaryum cristatum (Schreb.) Boiss. subsp. *cristatum* **H, Ir.-Tur., End., 24**
Paracaryum kurdistanicum (Brand) R.R.Mill **H, Ir.-Tur., End., 1, 4, 24**
Phyllocara aucheri (A.DC.) Guşul. **Th, 11, 12, 15, 16, 19, 24, 36**
Rindera lanata (Lam.) Bunge var. *lanata* **H, Ir.-Tur., 4, 24**
Rochelia cancellata Boiss. & Balansa **Th, Ir.-Tur., 4, 23, 24**
Rochelia disperma (L.f.) K.Koch var. *disperma* **Th, 1**
Symphytum aintabicum Hub.-Mor. & Wickens **H, E.Medit., End., 4, 24**
- Brassicaceae**
- Aethionema carneum* (Banks & Sol.) B.Fedtsch. **Th, Ir.-Tur., 1**
Aethionema grandiflorum Boiss. & Hohen. var. *grandiflorum* **H, Ir.-Tur., 4, 24**
Aethionema heterocarpum J.Gay **Th, 1, 22**
Aethionema syriacum (Boiss.) Bornm. **Th, Ir.-Tur., 1, 4**
Alliaria petiolata (M.Bieb.) Cavara & Grande **H, 5**
Alyssum alyssoides (L.) L. **Th, 4**
Alyssum aureum (Fenzl) Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 16**
Alyssum blepharocarpum T.R.Dudley & Hub.-Mor. **Th, Ir.-Tur., End., 10**
Alyssum desertorum Stapf. **Th, 19, 24**
Alyssum hirsutum M.Bieb. subsp. *hirsutum* **Th, 3**
Alyssum meniocooides Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 9, 11, 15, 16, 28, 29, 32**
Alyssum murale Waldst. & Kit. subsp. *murale* var. *murale* **H, 1, 24**
Alyssum simplex Rudolphi **Th, 4, 28, 32, 34**
Alyssum smyrnaeum C.A.Mey. **Th, E.Medit., 4**
Alyssum strictum Willd. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 11, 19, 24, 31, 32**
Alyssum strigosum Banks. & Sol. subsp. *strigosum* **Th, 4, 7, 22, 24, 25, 28, 31, 34, 36**
Alyssum szovitsianum Fisch. & C.A.Mey. **Th, 1, 9, 15, 22, 35**
Arabis alpina L. subsp. *brevifolia* (DC.) Greuter & Burdet **H, E.Medit., 1**
Arabis aucheri Boiss. **Th, 1, 3, 4, 19, 31, 36**
Arabis montbretiana Boiss. **Th, Ir.-Tur., 22, 31**
Arabis verna (L.) R.Br. **Th, Medit., 5**
Armoracia rusticana P.Gaertn. B.Mey. & Scherb. **H, 5**
Barbarea plantaginea DC. **H, 4, 24, 31**
Biscutella didyma L. **Th, 3, 13, 22, 28, 35**
Brassica elongata Ehrh. **H, 10**
Brassica nigra (L.) W.D.J.Koch **Th, 12**
Brassica tournefortii Gouan **Th, 1, 11, 19**
Calepina irregularis (Asso) Thell. **Th, 1, 3, 5, 36**

- Camelina anomala* Boiss. & Hausskn. **Th, 1**
Camelina hispida Boiss. **Th, 1, 13, 16, 31, 36**
Camelina rumelica Velen. **Th, 4, 7**
Capsella bursa-pastoris (L.) Medik. **Th, 3, 5, 10, 12, 15, 16, 19, 22, 26, 31, 32**
Capsella rubella Reut. **Th, Medit., 12, 19**
Cardamine hirsuta L. **Th, 12, 19**
Chorispora purpurascens (Banks & Sol.) Eig **Th, Ir.-Tur., 1, 16**
Chrysochamela velutina (DC.) Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 32**
Clypeola aspera (Grauer) Turrill **Th, Ir.-Tur., 1, 5, 12, 15, 29, 32, 36**
Clypeola jonthlaspi L. **Th, 3, 22, 23, 28, 35**
Clypeola lappacea Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 13, 22**
Conringia clavata Boiss. **Th, 1, 5, 36**
Crambe tataria Sebeók var. *tataria* **H, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 9, 12, 15, 22, 32**
Descourainia sophia (L.) Webb ex Prantl subsp. *sophia* **Th, 1, 7, 16**
Draba bruniifolia Steven subsp. *bruniifolia* **H, 19**
Draba nuda (Bél.) Al-Shehbaz & M.Koch **Th, Ir.-Tur., 4, 22**
Draba minima (C.A.Mey.) Steud. **Th, 1, 5, 36**
Draba verna L. **Th, 3, 4, 9, 10, 22, 28, 32, 34, 35**
Eruca vesicaria (L.) Cav. **Th, 1, 4, 5, 10, 11, 12, 15, 16, 36**
Erucaria hispanica (L.) Druce **Th, 1, 7**
Erysimum hirschfeldioides Boiss. & Hausskn. **H, Ir.-Tur., 1, 3**
Erysimum oleifolium J.Gay **H, Ir.-Tur., 1, 7, 12, 15, 16, 36**
Erysimum repandum L. **Th, 5, 10, 22, 23, 24**
Erysimum scabrum DC. **H, 9, 16**
Erysimum smyrnaeum Boiss. & Balansa **H, 4, 16**
Euclidium syriacum (L.) W.T.Aiton **Th, 1**
Fibigia clypeata (L.) Medik. subsp. *clypeata* var. *eriocarpa* **H, 5, 22, 28, 35**
Fibigia macrocarpa (Boiss.) Boiss. **H, 4, 24**
Glastaria glastifolia (DC.) Kuntze **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 4, 22, 32**
Hesperis hedgei P.H.Davis & Kit Tan **H, Ir.-Tur., End., 1**
Hesperis matronalis L. subsp. *matronalis* **H, 5**
Hesperis pendula DC. subsp. *campicarpa* (Boiss.) F.Dvořák **H, Ir.-Tur., 12**
Hesperis pendula DC. subsp. *pendula* **H, 4**
Hesperis syriaca (DC.) F.Dvořák **H, 19**
Hirschfeldia incana (L.) Lagr.-Foss. **H, 1, 7, 12, 13, 15, 16, 22, 31, 32**
Hornungia procumbens (L.) Hayek **Th, 11, 13, 15, 26**
Iberis odorata L. **Th, 1, 3, 5, 9, 10, 12, 15, 16, 22**
Isatis buschiana Schischk. **H, Ir.-Tur., 10**
Isatis cochlearis Boiss. **H, Ir.-Tur., 13**
Isatis lusitanica L. **Th, 1, 3, 4, 5, 9, 10, 11, 15, 16, 22, 28, 29, 32, 35, 36**
Isatis tinctoria L. subsp. *tomentella* (Boiss. & Balansa) P.H.Davis **H, 36**
Lepidium coronopus (L.) Al-Shehbaz **Th, 1, 5**
Lepidium draba L. **H, 4, 9, 15, 16, 26, 31, 32**
Lepidium latifolium L. **H, 3, 9**
Lepidium perfoliatum L. **Th, 26**
Lepidium ruderales L. **Th, 10, 13**
Lepidium sativum L. subsp. *sativum* **Th, 1, 7, 9, 12, 15, 22**
Matthiola longipetala (Vent.) DC. subsp. *bicornis* (Sm.) P.W. Ball **Th, 1, 3, 5, 7, 16, 19, 22, 25, 28, 36**
Matthiola longipetala (Vent.) DC. subsp. *pumilio* (Sm.) P.W. Ball **Th, 11**
Microthlaspi perfoliatum (L.) F.K.Mey. **Th, 4, 9, 11, 13, 15, 16, 22, 24, 31, 32, 36**
Nasturtium officinale (L.) R.Br. **H, 4, 5, 16**
Neotorularia torulosa (Desf.) Hedge & J.Léonard **Th, 1, 3**
Neslia paniculata (L.) Desv. subsp. *paniculata* **Th, 22**
Neslia paniculata (L.) Desv. subsp. *thracica* (Velen.) Bornm. **Th, 5, 10, 16, 22, 26, 31, 32**
Peltaria angustifolia DC. **Th, 1, 4, 15, 23, 24**
Raphanus raphanistrum L. subsp. *raphanistrum* **Th, 1, 5, 16, 22, 36**
Rorippa amphibia (L.) Besser **H, 5, 12**
Rorippa islandica (Oeder) Borbás subsp. *islandica* **H, 5**
Sinapis alba L. subsp. *alba* **Th, 1, 3, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 19, 22, 31, 32, 36**
Sinapis arvensis L. **Th, 3, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 19, 22, 31, 32, 36**

- Sisymbrium irio* L. **Th, 1, 10, 22, 32, 36**
Sisymbrium altissimum L. **Th, 3**
Sisymbrium officinale (L.) Scop. **Th, 1, 10, 16, 26, 31**
Sisymbrium orientale L. **Th, 1, 5, 16, 22**
Sisymbrium septulatum DC. **Th, 1, 3, 5**
Sterigmostemum sulphureum (Banks & Sol.) Bornm. subsp. *sulphureum* **H, Ir.-Tur., 1, 3**
Strigosella africana (L.) Botsch. **Th, 11,**
Thlaspi arvense L. **Th, 19**
Zuvanda crenulata (DC.) Askerova **Th, Ir.-Tur., 1, 5, 9, 11, 13, 15, 16**
- Butomaceae**
Butomus umbellatus L. **Cr (G), Euro-Sib., 1, 3, 4, 17**
Campanulaceae, *Asyneuma filipes* (Nábělek) Damboldt **H, Ir.-Tur., 9**
Campanula erinus L. **Th, Medit., 3**
Campanula retrorsa Labill. **Th, 1**
Campanula reuteriana Boiss. & Balansa **Th, Ir.-Tur., 1, 4, 12**
Campanula rotundifolia L. **H, Euro-Sib., 10**
Campanula saxonorum Gand. **Th, Ir.-Tur., End., 3**
Campanula sclerotricha Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 5**
Campanula strigillosa Boiss. **H, E.Medit., End., 32**
Campanula strigosa Banks & Sol. **Th, E.Medit., 1, 10, 15, 28, 29, 34**
Legousia pentagonia (L.) Druce **Th, E.Medit., 1, 4, 5, 7, 22, 24, 25, 35**
Legousia speculum-veneris (L.) Chaix **Th, Medit., 4, 22, 23, 24, 32, 34, 35**
Michauxia campanuloides L'Hér. **H, E.Medit., 5**
- Cannabaceae**
Celtis australis L. subsp. *australis* **Ph, Medit., 10, 11, 12**
Celtis australis L. subsp. *caucasica* (Willd.) C.C.Towns. **Ph, 1, 5**
Celtis planchoniana K.I.Chr. **Ph, 23**
Celtis tournefortii Lam. **Ph, 1, 4, 5, 7, 10, 16, 19, 36**
- Capparaceae**
Capparis sicula Veill. subsp. *sicula* **Ch, 1, 3, 5, 7, 9, 10, 12, 15, 16, 36**
Capparis spinosa L. **Ch, 5, 15, 16, 22, 32**
- Caprifoliaceae**
Cephalaria setosa Boiss. & Hohen. **Th, Ir.-Tur., 7, 15, 22, 25, 28, 32, 34, 35**
Cephalaria syriaca (L.) Roem. & Schult. **Th, 1, 3, 5, 7, 13, 16**
Knautia integrifolia (L.) Bertol. var. *bidens* (Sm.) Borbás **Th, E.Medit., 13, 19**
Lonicera etrusca Santi var. *etrusca* **Ph, Medit., 1, 5, 19**
Lonicera caprifolium L. **Ph, 19**
Pterocephalus brevis Coult. **Th, 1**
Scabiosa argentea L. **H, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 19, 25, 28, 29, 36**
Scabiosa calocephala Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 11, 12, 13, 15, 19, 32**
Scabiosa columbaria L. subsp. *columbaria* var. *columbaria* **H, 19**
Scabiosa persica Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 5, 9, 11, 12, 15, 16, 19, 29, 32, 36**
Scabiosa prolifera L. **Th, E.Medit., 7**
Scabiosa rotata M.Bieb. **Th, Ir.-Tur., 3, 4, 7, 9, 11, 15, 22, 23, 24, 25, 31, 35**
Valerianella coronata (L.) DC. **Th, 1, 3, 19**
Valerianella dentata (L.) Pollich **Th, 1, 12**
Valerianella echinata (L.) DC. **Th, Medit., 1, 13**
Valerianella kotschyi Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 4, 16, 23, 24, 31, 32, 34**
Valerianella lasiocarpa (Steven) Betcke **Th, Ir.-Tur., 1**
Valerianella muricata (Steven ex Roem. & Schult.) W.H.Baxter **Th, 1, 3**
Valerianella pumila (L.) DC. **Th, 1, 3, 13**
Valerianella vesicaria (L.) Moench **Th, 1, 4, 5, 7, 9, 11, 12, 15, 16, 19, 22, 25, 26, 28, 32, 34**
- Caryophyllaceae**
Ankyropetalum gypsophiloides Fenzl **H, Ir.-Tur., 3, 16, 36**
Arenaria sabulinea Griseb. ex Fenzl **Th, Ir.-Tur., End., 1, 5, 10, 16**
Arenaria serpyllifolia L. subsp. *leptoclados* (Rchb.) Nyman **Th, 13**
Bufonia virgata Boiss. **Th, 3**
Cerastium dubium (Bastard) Guépin **Th, 1, 4, 24**
Cerastium dichotomum L. subsp. *dichotomum* **Th, 3, 16, 22, 24, 31, 32, 35, 36**
Cerastium dichotomum L. subsp. *inflatum* (Link) Cullen **Th, 36**

- Cerastium glomeratum* Thuill. **Th, 1, 10**
Cerastium haussknechtii Boiss. **H, Ir.-Tur., End., 1, 12, 32**
Cerastium kotschyi Boiss. **Th, 34**
Cerastium longifolium Willd. **Th, Ir.-Tur., 4**
Cerastium perfoliatum L. **Th, 1, 10**
Cerastium pumilum Curtis **Th, 3**
Dianthus cyri Fisch. & C.A.Mey. **Th, Ir.-Tur., 1, 5**
Dianthus elegans d'Urv var. *actinopetalus* (Fenzl) Reeve **H, E.Medit., End., 36**
Dianthus floribundus Boiss. **H, Ir.-Tur., 16**
Dianthus hymenolepis Boiss. **H, Ir.-Tur., 4, 23, 24**
Dianthus pallens Sm. var. *oxylepis* Boiss. **H, 1, 5, 7, 11, 12, 13**
Dianthus pallens Sm. var. *pallens* **H, 11**
Dianthus strictus Banks & Sol. var. *gracilior* (Boiss.) Reeve **H, 4, 23, 24, 28**
Dianthus strictus Banks & Sol. var. *strictus* **H, 1, 3, 9, 15, 16, 31, 32, 34**
Dianthus zederbaueri Vierh. **H, Ir.-Tur., End., 3**
Dianthus zonatus Fenzl var. *hypochlorus* (Boiss. & Heldr.) Reeve **H, 6, 22, 32, 35**
Dianthus zonatus Fenzl var. *zonatus* **H, 3, 7, 24, 25, 31**
Eremogone acerosa (Boiss.) Ikonn. **H, End., 3**
Eremogone gypsophiloides (L.) Fenzl **H, Ir.-Tur., 4, 24**
Gypsophila antari Post & Beauverd **Th, Saharo-Arabian, 1, 12, 13, 16, 26**
Gypsophila linearifolia (Fisch. & C.A.Mey.) Boiss. **Th, Ir.-Tur., 36**
Gypsophila pilosa Huds. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 16**
Gypsophila ruscifolia Boiss. **H, Ir.-Tur., 5, 16, 25, 36**
Gypsophila venusta Fenzl **H, Ir.-Tur., 1, 5, 12**
Gypsophila viscosa Murray **Th, Ir.-Tur., 1, 5, 9, 15**
Habrosia spinuliflora (Ser.) Fenzl **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 7, 22, 23, 24, 32**
Herniaria glabra L. **Th, 1, 4, 5, 13, 24**
Herniaria hirsuta L. **Th, 3, 5**
Holosteum umbellatum L. subsp. *glutinosum* (M.Bieb.) Nyman **Th, 1, 5, 36**
Holosteum umbellatum L. subsp. *umbellatum* **Th, 1, 13, 24, 32, 34**
Loeflingia hispanica L. **Th, 12**
Minuartia decipiens (Fenzl) Bornm. **Th, 1, 9, 11, 15, 16, 29**
Minuartia formosa (Fenzl) Mattf. **Th, 1, 4, 9, 15, 29**
Minuartia hybrida (Vill.) Schischk. subsp. *hybrida* **Th, 5, 12, 15, 16, 19, 32**
Minuartia hybrida (Vill.) Schischk. subsp. *turcica* McNeill **Th, 1, 3, 11, 13, 15**
Minuartia mesogitana (Boiss.) Hand.-Mazz. subsp. *mesogitana* **Th, E.Medit., 36**
Minuartia montana L. subsp. *wiesneri* (Stapf) McNeill **Th, Ir.-Tur., 1, 7, 16**
Minuartia picta (Sibth. & Sm.) Bornm. **Th, 1, 3, 5, 9, 15, 29**
Moenchia mantica (L.) Bartl. subsp. *caerulea* (Boiss.) A.R.Clapham **Th, 4**
Moehringia trinervia (L.) Clairv. **Th, 10**
Paronychia argentea Lam. var. *argentea* **H, End., 1**
Paronychia boissieri Rouy **H, End., 12**
Paronychia kurdica Boiss. subsp. *haussknechtii* Chaudhri **H, End., 5, 15, 16, 28, 29**
Paronychia kurdica Boiss. subsp. *kurdica* var. *kurdica* **H, 22, 32, 34, 35, 36**
Saponaria tridentata Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 11**
Scleranthus annuus L. subsp. *polycarpus* (L.) Thell. **Th, 12, 19**
Scleranthus annuus L. subsp. *verticillatus* (Tausch) Arcang. **Th, 5, 15, 19**
Scleranthus uncinatus Schur **Th, 19**
Silene chaetodonta Boiss. **Th, Ir.-Tur., 16**
Silene colorata Poir. subsp. *colorata* **Th, 1, 3, 5, 16**
Silene conoidea L. **Th, 3, 22, 32, 36**
Silene coniflora Otth **Th, 1, 3, 5, 7, 9, 13, 15, 16**
Silene crassipes Fenzl **Th, 1, 7, 11, 12**
Silene dichotoma Ehrh. subsp. *dichotoma* **H, 1, 9, 24, 36**
Silene dichotoma Ehrh. subsp. *racemosa* (Otth) Graebn. & P.Graebn. **H, 31**
Silene longipetala Vent. **H, 1, 3, 4, 5, 11, 12, 23, 24**
Silene lydia Boiss. **Th, E.Medit., 16**
Silene stenobotrys Boiss. & Hausskn. **H, Ir.-Tur., 28, 36**
Spergularia diandra (Guss.) Boiss. **Th, 5, 16**
Spergularia marina (L.) Besser **Th, 5**

Stellaria kotschyana Fenzl **Th, 7**

Stellaria media (L.) Vill. subsp. *media* **Th, 5, 10, 16, 26**

Stellaria pallida (Dumort.) Piré **Th, 3, 13, 19**

Telephium imperati L. subsp. *orientale* (Boiss.) Nyman **H, 1, 5**

Telephium oligospermum Steud. ex Boiss. **H, Ir.-Tur., 4, 22, 24, 35**

Vaccaria hispanica (Mill.) Rauschert **Th, 1, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 12, 15, 16, 19, 22, 31, 32**

Velezia rigida L. **Th, 3, 13, 15, 24**

Cistaceae

Helianthemum kotschyana Boiss. **H, Ir.-Tur., 1**

Helianthemum lasiocarpum Desf ex Willk. **Th, 3**

Helianthemum ledifolium (L.) Mill. **Th, 1, 4, 16, 22, 23, 24, 36**

Helianthemum microcarpum Coss. ex Boiss. **Th, 3**

Helianthemum salicifolium (L.) Mill. **Th, 3, 5, 7, 9, 12, 15, 16, 29, 36**

Cleomaceae

Cleome ornithopodioides L. **Th, 5, 11, 15, 36**

Colchicaceae

Colchicum cilicicum (Boiss.) Dammer **Cr (G), E.Medit., 7, 17, 25**

Colchicum crocifolium Boiss. **Cr (G), 8, 15, 16, 17, 36**

Colchicum persicum Baker **Cr (G), Ir.-Tur., 1, 17**

Colchicum szovitsii Fisch. & C.A.Mey. subsp. *szovitsii* **Cr (G), Ir.-Tur., 4, 17, 24**

Colchicum trigynum (Steven ex Adam) Stearn **Cr (G), Ir.-Tur., 1, 4, 17, 24**

Convolvulaceae

Convolvulus arvensis L. **H, 1, 5, 7, 9, 10, 12, 13, 15, 16, 26, 31, 32, 36**

Convolvulus assyricus Griseb. **H, Ir.-Tur., End., 1**

Convolvulus aucheri Choisy **H, E.Medit., 5**

Convolvulus betonicifolius Mill. subsp. *betonicifolius* **H, 5, 11, 23**

Convolvulus betonicifolius Mill. subsp. *peduncularis* (Boiss.) Parris **H, Ir.-Tur., 1, 3, 4, 7, 15, 16, 22, 24, 25, 29, 31, 32, 34, 35**

Convolvulus cantabrica L. **Ch, 5, 13**

Convolvulus dorycnium L. subsp. *oxysepalus* (Boiss.) Rech.f. **H, E.Medit., 1, 5, 7, 12, 16, 22, 25, 28, 29, 32, 34, 35, 36**

Convolvulus galaticus Rost. ex Choisy **H, Ir.-Tur., 1, 11, 16**

Convolvulus holosericeus M.Bieb. subsp. *holosericeus* **H, Ir.-Tur., 15, 29**

Convolvulus lanatus Vahl **H, Saharo-Sindian, 36**

Convolvulus pilosellifolius Desr. **H, 1, 3, 10, 11**

Convolvulus reticulatus Choisy subsp. *reticulatus* **H, Ir.-Tur., 1, 3, 16, 22, 28**

Convolvulus scammonia L. **H, E.Medit., 10, 16**

Convolvulus siculus L. subsp. *siculus* **Th, Medit., 7**

Convolvulus stachydifolius Choisy **H, Ir.-Tur., 1, 3, 11, 12, 15, 16, 32**

Cressa cretica L. **H, 26**

Ipomoea imperati (Vahl) Griseb. **H, Medit., 19**

Crassulaceae

Rosularia haussknechtii (Boiss. & Reut.) A.Berger **H, Ir.-Tur., End., 1**

Sedum caespitosum (Cav.) DC. **Th, Medit., 3, 13, 16**

Sedum hispanicum L., **Th, Ir.-Tur., 3, 22**

Sedum microcarpum (Sm.) Schönland **Th, 1, 3, 10, 16, 36**

Sedum nanum Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 4, 5, 13, 15, 24**

Sedum pallidum M.Bieb. **Th, Euro-Sib., 1, 10, 24**

Sedum rubens L. **Th, Medit., 3**

Sedum steudelii Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1**

Umbilicus intermedius Boiss. **H, 1, 3, 5, 7, 9, 15, 17, 32, 34**

Umbilicus luteus (Huds.) Webb & Berthel. **H, 4, 22, 23, 24**

Umbilicus rupestris (Salisb.) Dandy **H, 5**

Cucurbitaceae

Bryonia multiflora Boiss. & Heldr. **H, Ir.-Tur., 4, 5, 12, 23, 24, 31**

Ecballium elaterium (L.) A.Rich. **H, Medit., 5, 7, 32**

Cuscutaceae

Cuscuta approximata Bab. **Th, Medit., 3**

Cuscuta babylonica Choisy var. *elegans* (Boiss. & Ball) Engelm. **Th, Ir.-Tur., 7**

Cuscuta campestris Yunck. **Th, 5, 12, 16**

Cuscuta epithymum (L.) L. var. *epithymum* **Th, E.Medit., 31**

Cuscuta planiflora Ten. **Th, 3**

Cyperaceae

Blysmus compressus (L.) Link subsp. *compressus* **H, 36**

Bolboschoenus maritimus (L.) Palla var. *maritimus* **Cr (He), 16**

Carex diluta M.Bieb. subsp. *diluta* **H, Ir.-Tur., 1, 12**

Carex divisa Huds. **H, Euro-Sib., 1, 5, 10, 15**

Carex divulsa Stokes **H, Euro-Sib., 5**

Carex hordeistichos Vill. **H, 1**

Carex pachystylis J.Gay **H, Ir.-Tur., 1, 12**

Carex pseudocyperus L. subsp. *pseudocyperus* **H, Euro-Sib., 1, 5**

Cyperus fuscus L. **Th, Euro-Sib., 16, 31**

Cyperus longus L. subsp. *longus* **H, 4, 5, 12**

Cyperus rotundus L. **H, 16, 31**

Eleocharis palustris (L.) Roem. & Schult. subsp. *palustris* **Cr (He), 1, 3, 4**

Eleocharis uniglumis (Link) Schult. subsp. *uniglumis* **Cr (He), 1**

Schoenoplectus tabernaemontani (C.C.Gmel.) Palla **Cr (He), 5**

Schoenus nigricans L. **H, 16**

Scirpoides holoschoenus (L.) Soják subsp. *holoschoenus* **Cr (He), 7, 10, 11**

Scirpus sylvaticus L. **H, 5**

Cystopteridaceae

Cystopteris fragilis (L.) Bernh. **Pt, 4**

Elaeagnaceae

Elaeagnus angustifolia L. var. *angustifolia* **Ph, 1, 5, 16**

Ephedraceae

Ephedra foeminea Forssk. **Ph, 5, 12, 15, 16**

Equisetaceae

Equisetum arvense L. **Pt, 16**

Euphorbiaceae

Chrozophora tinctoria (L.) A.Juss. **Th, 1, 3, 5, 12, 15, 16, 19, 22, 36**

Euphorbia aleppica L. **Th, 1, 3, 5, 9, 15, 29**

Euphorbia chamaesyce L. **Th, 3, 4, 5, 12, 16, 22, 35**

Euphorbia characias L. subsp. *wulfenii* (Hoppe ex W.D.J.Koch) Radcl.-Sm. **H, E.Medit., 13**

Euphorbia cheiradenia Boiss. & Hohen. **H, Ir.-Tur., 1, 7, 16, 22**

Euphorbia denticulata Lam. **H, Ir.-Tur., 13**

Euphorbia eriophora Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 4**

Euphorbia erubescens Boiss. **H, 5, 9, 12, 15**

Euphorbia falcata L. subsp. *falcata* var. *galilaea* (Boiss.) Boiss. **Th, 1, 3, 5, 7, 12, 15, 19, 25**

Euphorbia fistulosa M.S.Khan **Th, Ir.-Tur., 1, 11, 16**

Euphorbia gaillardotii Boiss. & C.I.Blanche **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 4**

Euphorbia haussknechtii Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 16**

Euphorbia helioscopia L. subsp. *helioscopia* **Th, 5**

Euphorbia hirsuta L. **H, 3, 5**

Euphorbia humifusa Willd. **Th, 36**

Euphorbia macroclada Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 9, 11, 12, 15, 16, 19, 25, 29, 32**

Euphorbia microsphaera Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 9**

Euphorbia orientalis L. **H, Ir.-Tur., 28**

Euphorbia oxydonta Boiss. **Th, E.Medit., 1, 22, 35**

Euphorbia peplus L. var. *minima* DC. **Th, 5, 16**

Euphorbia petiolata Banks & Sol. var. *petiolata* **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 11, 15, 22, 28, 29, 32, 34, 35, 36**

Euphorbia phymatosperma Boiss. subsp. *phymatosperma* **Th, Ir.-Tur., 1, 23**

Euphorbia sintenisii Boiss. ex Freyn **Th, 1, 3**

Euphorbia rigida M.Bieb. **H, Medit., 36**

Euphorbia szovitsii Fisch. & C.A.Mey. var. *kharputensis* Azn. ex M.S.Khan **Th, Ir.-Tur., 1, 3**

Euphorbia szovitsii Fisch. & C.A.Mey. var. *szovitsii* **Th, Ir.-Tur., 1, 13**

Euphorbia taurinensis All. **Th, 5**

Euphorbia valerianifolia Lam. **Th, E.Medit., 1**

Ricinus communis L. **Ph, 5**

Fabaceae

Alhagi maurorum Medik. subsp. *graecorum* (Boiss.) Awmack & Lock **H, 3, 26**

- Alhagi maurorum* Medik. subsp. *maurorum* **H, Ir.-Tur., 5, 9, 15, 16, 18, 32**
Anagyris foetida L. **Ph, Medit., 5, 18**
Argyrobolium crotalarioides Jaub. & Spach **Ch, 1, 5, 12, 15, 16, 18, 29**
Astragalus aduncus Willd. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 7, 9, 15, 16, 18**
Astragalus aleppicus Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 9, 16, 18, 22, 32, 35**
Astragalus amblolepis Fisch. **Ch, Ir.-Tur., 4, 24**
Astragalus ancistrocarpus Boiss. & Hausskn. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 11, 12, 16, 18**
Astragalus angustiflorus K.Koch subsp. *angustiflorus* **Ch, Ir.-Tur., 7, 9, 36**
Astragalus asterias Steven **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 11, 13, 15, 16, 18, 31, 32**
Astragalus barba-jovis DC. **Ch, Ir.-Tur., 18**
Astragalus brachystachys DC. **H, Ir.-Tur., 1, 12**
Astragalus caprinus L. subsp. *caprinus* **H, Ir.-Tur., 1, 3, 7, 9, 12, 18, 19**
Astragalus caspicus M.Bieb. subsp. *caspicus* **Ch, Ir.-Tur., 18**
Astragalus cephalotes Banks & Sol. var. *cephalotes* **Ch, 1, 18**
Astragalus cretaceus Boiss. & Kotschy **H, Ir.-Tur., 1, 12, 16, 18**
Astragalus cymbibracteatus Hub.-Mor. & D.F.Chamb. **Ch, Ir.-Tur., End., 5**
Astragalus dactylocarpus Boiss. subsp. *dactylocarpus* **H, Ir.-Tur., 1**
Astragalus diphtherites Fenzl var. *diphtherites* **Ch, Ir.-Tur., 1, 5, 12, 18, 22, 25, 28, 29, 32, 34, 35**
Astragalus dipodurus Bunge **Ch, Ir.-Tur., 18**
Astragalus ekimii Zarre & H.Duman **Ch, E.Medit., End., 18**
Astragalus elongatus Willd. subsp. *nucleiferus* (Boiss.) D.F.Chamb. **H, Ir.-Tur., 1, 5, 9, 16, 31**
Astragalus emarginatus Labill. **H, Ir.-Tur., 1, 15, 18**
Astragalus erythrotaenius Boiss. **H, Ir.-Tur., 4, 24**
Astragalus garaensis Širj. **Ch, Ir.-Tur., 4, 24**
Astragalus gaziantepicus D.F.Chamb. & V.A.Matthews **Ch, 5, 15**
Astragalus gummifer Labill. **Ch, Ir.-Tur., 4, 24**
Astragalus guttatus Banks & Sol. **Th, Ir.-Tur., 5, 18, 22**
Astragalus gymnolobus Fisch. **Ch, Ir.-Tur., End., 1**
Astragalus haarbachii Spruner **H, 18**
Astragalus hamosus L. **Th, 1, 3, 4, 5, 7, 11, 13, 15, 16, 18, 19, 22, 24, 31**
Astragalus lagopoides Lam. **Ch, Ir.-Tur., 4, 12, 24**
Astragalus lamarckii Boiss. **Ch, Ir.-Tur., End., 7, 11, 15, 19**
Astragalus leucomallophorus Bornm. & Širj. **Ch, Ir.-Tur., End., 3**
Astragalus mardinensis Nábelek **H, Ir.-Tur., End., 9**
Astragalus mesites Boiss. & Buhse **H, Ir.-Tur., 23**
Astragalus nervulosus Eig & Reese ex Hub.-Mor. **H, Ir.-Tur., End., 9**
Astragalus neurocarpus Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 4**
Astragalus onobrychis L. **H, 7, 22**
Astragalus ocephalus Boiss. subsp. *ocephalus* **H, Ir.-Tur., 3**
Astragalus ocephalus Boiss. subsp. *stachyophorus* Hub.-Mor. & D.F.Chamb. **H, Ir.-Tur., End., 1**
Astragalus oxyglottis M.Bieb. **Th, 36**
Astragalus pinetorum Boiss. subsp. *declinatus* Podlech **H, Ir.-Tur., 4**
Astragalus plumosus Willd. **Ch, Ir.-Tur., 4, 24**
Astragalus roussaeanus Boiss. **Ch, Ir.-Tur., 1**
Astragalus russelii Banks & Sol. **Ch, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 9, 11, 12, 15, 16, 18, 29**
Astragalus scabrifolius Boiss. **H, Ir.-Tur., End., 9**
Astragalus strictifolius Boiss. var. *strictifolius* **Ch, Ir.-Tur., 12, 13**
Astragalus suberosus Banks & Sol. **H, 1, 3, 5, 9, 18, 32, 34**
Astragalus surugensis Boiss. & Hausskn. **H, Ir.-Tur., 1, 18**
Astragalus tigridis Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 5**
Astragalus triradiatus Bunge **Th, Ir.-Tur., 3**
Astragalus vexillaris Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 4, 18**
Astragalus xylobasis Freyn & Bornm. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 7, 9, 15, 18, 25**
Bituminaria bituminosa (L.) C.H.Stirt. **H, Medit., 5, 19**
Cercis siliquastrum L. subsp. *hebecarpa* (Bornm.) Yalt. **Ph, 1**
Cicer arietinum L. **Th, 5, 18, 32**
Cicer bijugum Rech.f. **Th, Ir.-Tur., 17, 19**
Cicer echinospermum P.H.Davis **Th, Ir.-Tur., End., 1, 4, 5, 15, 18, 24, 28, 29, 31, 32, 34**
Cicer pinnatifidum Jaub. & Spach **Th, 1, 7, 18, 22, 35, 36**
Coronilla scorpioides (L.) W.D.J.Koch **Th, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 12, 15, 16, 18, 22, 28, 31, 32, 34, 36**

- Cullen jaubertianum* (Fenzl) C.H.Stirt. **H, Ir.-Tur., 4, 5**
- Galega officinalis* L. **H, Euro-Sib., 4, 18**
- Glycyrrhiza glabra* L. var. *glabra* **H, 1, 3, 4, 7, 9, 12, 15, 16, 18**
- Glycyrrhiza glabra* L. var. *glandulifera* (Waldst. & Kit.) Regel & Herder **H, 1, 5**
- Hedysarum pannosum* (Boiss.) Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 5, 9, 12, 16, 18**
- Hedysarum varium* Willd. subsp. *syriacum* (Boiss.) C.C.Towns. **H, Ir.-Tur., 15**
- Hedysarum varium* Willd. subsp. *varium* **H, Ir.-Tur., 1, 7, 12, 18, 25**
- Hippocrepis unisiliquosa* L. subsp. *bisiliqua* (Forssk.) Bornm. **Th, 16**
- Hippocrepis unisiliquosa* L. subsp. *unisiliquosa* **Th, 1, 3, 5, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 18, 19, 22, 28, 31, 32, 34, 35, 36**
- Hymenocarpus circinnatus* (L.) Savi **Th, Medit., 3, 5, 7, 13, 16, 18, 28, 31**
- Lathyrus annuus* L. **Th, Medit., 4, 18, 36**
- Lathyrus aphaca* L. var. *aphaca* **Th, 24, 31**
- Lathyrus aphaca* L. var. *biflorus* Post **Th, 1, 4, 5, 7, 18, 25**
- Lathyrus aphaca* L. var. *modestus* P.H.Davis **Th, E.Medit., 9, 15, 29, 32**
- Lathyrus blepharicarpus* Boiss. **Th, E.Medit., 3**
- Lathyrus boissieri* Širj. **H, Ir.-Tur., 1, 4, 18**
- Lathyrus cassius* Boiss. **Th, E.Medit., 4, 5, 7, 11, 12, 19**
- Lathyrus chrysanthus* Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 4, 7**
- Lathyrus cicera* L. **Th, 5, 13, 15, 16, 18, 22, 31, 32**
- Lathyrus inconspicuus* L. var. *inconspicuus* **Th, 1, 3, 7, 18, 23**
- Lathyrus inconspicuus* L. var. *stenophyllus* (Boiss.) Rech.f. **Th, 1, 4, 24**
- Lathyrus nissolia* L. **Th, 5**
- Lathyrus pseudocicera* Pamp. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 4, 11, 18, 32**
- Lathyrus sativus* L. **Th, 1, 3, 5, 7, 9, 15, 16, 18, 26, 32**
- Lathyrus setifolius* L. **Th, Medit., 3, 18**
- Lathyrus trachycarpus* (Boiss.) Boiss. **Th, Ir.-Tur., End., 1, 4, 23**
- Lathyrus vinealis* Boiss. & Noë **Th, Ir.-Tur., 4, 23, 24, 28, 31**
- Lens culinaris* Medik. subsp. *culinaris* **Th, 3, 4, 5, 18**
- Lens culinaris* Medik. subsp. *orientalis* (Boiss.) Ponert **Th, 1, 7, 9, 12, 15, 16, 18, 19, 22, 23, 24, 25, 29, 31, 32, 34, 36**
- Lens ervoides* (Brign.) Grande **Th, Medit., 3**
- Lens montbretii* (Fisch. & C.A.Mey.) P.H.Davis & Plitmann **Th, Ir.-Tur., 1, 4, 24**
- Lotus aegaeus* (Griseb.) Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 4, 5, 15, 18, 28**
- Lotus corniculatus* L. var. *corniculatus* **H, 4, 5, 10**
- Lotus gebelia* Vent. var. *gebelia* **H, 1, 3, 5, 7, 11, 18, 19, 25, 36**
- Lotus gebelia* Vent. var. *hirsutissimus* (Ledeb.) Ponert **H, 1, 4, 18, 22, 24, 35**
- Lotus palustris* Willd. **H, 5**
- Medicago arabica* (L.) Huds. **Th, 13**
- Medicago astroites* (Fisch. & C.A.Mey.) Trautv. **Th, Ir.-Tur., 1, 11, 16, 18, 31**
- Medicago constricta* Durieu **Th, E.Medit., 3, 13**
- Medicago coronata* (L.) Bartal. **Th, Medit., 5, 7, 18, 22, 25, 28, 31, 32, 35**
- Medicago crassipes* (Boiss.) E.Small **Th, Ir.-Tur., 3, 18**
- Medicago falcata* L. **H, 5**
- Medicago granadensis* Willd. **Th, E.Medit., 5, 16**
- Medicago lupulina* L. **H, 5, 7, 10, 15**
- Medicago minima* (L.) L. var. *minima* **Th, 5, 9, 13, 15, 18, 19**
- Medicago monantha* (C.A.Mey.) Trautv. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 7, 9, 11, 12, 15, 16, 18, 25, 31, 32, 34, 36**
- Medicago noeana* Boiss. **Th, Ir.-Tur., 9, 15, 18**
- Medicago orbicularis* (L.) Bartal. **Th, 3, 5, 9, 15, 16, 18, 19**
- Medicago phrygia* (Boiss. & Balansa) E.Small **Th, Ir.-Tur., 1, 5, 11, 18, 23, 36**
- Medicago polymorpha* L. var. *polymorpha* **Th, 3, 5, 16**
- Medicago polymorpha* var. *vulgaris* (Benth.) Shinnars **Th, 3, 5, 9, 16**
- Medicago radiata* L. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 7, 9, 11, 15, 16, 18, 19, 22, 25, 28, 29, 31, 32, 34, 35, 36**
- Medicago rigidula* (L.) All. var. *agrestis* Burniat **Th, 22, 35**
- Medicago rigidula* (L.) All. var. *cinerescens* (Jord.) Rouy **Th, 4, 5, 11**
- Medicago rigidula* (L.) All. var. *rigidula* **Th, 1, 3, 4, 5, 9, 11, 13, 15, 16, 18, 22, 31, 32, 34, 36**
- Medicago rigidula* (L.) All. var. *submitis* (Boiss.) Ponert **Th, 5, 16, 23, 31**
- Medicago rotata* Boiss. var. *eliezeri* Eig **Th, 7**
- Medicago sativa* L. subsp. *sativa* **H, 3, 16, 18**
- Medicago shepardii* Post ex Boiss. **Th, Ir.-Tur., End., 4, 7, 24, 25**

- Medicago truncatula* Gaertn. var. *truncatula* **Th, Medit., 5, 13**
Medicago turbinata (L.) All. var. *chiotica* Urb. **Th, 7**
Melilotus elegans Salz. ex Ser. **Th, Medit., 5**
Melilotus indicus (L.) All. **Th, 5, 18**
Melilotus officinalis (L.) Lam. **Th, 5, 16, 36**
Onobrychis aequidentata (Sm.) d'Urv. **Th, Medit., 5, 7, 18, 22, 25, 32, 34, 35**
Onobrychis altissima Grossh. **H, 9**
Onobrychis caput-galli (L.) Lam. **Th, Medit., 5, 7, 13, 18, 25, 32**
Onobrychis crista-galli (L.) Lam. **Th, Medit., 1, 3, 5, 11, 12, 16, 18, 19, 22, 31, 35, 36**
Onobrychis galegifolia Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 7, 12, 18, 22, 35**
Onobrychis gracilis Besser **H, 5**
Onobrychis kotschyana Fenzl **H, 1, 3, 5, 7, 9, 15, 18, 19, 22, 25, 29, 32, 34, 36**
Onobrychis megataphros Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 4, 9, 11, 16, 18, 24**
Onobrychis montana DC. subsp. *cadmea* (Boiss.) P.W.Ball **H, 5**
Onobrychis oxyodonta Boiss. var. *armena* (Boiss. & A.Huet) Aktoklu **H, 9, 15, 18, 29**
Onobrychis oxyodonta Boiss. var. *oxyodonta* **H, 3**
Onobrychis ptolemaica (Delile) DC. **H, Ir.-Tur., 3**
Ononis adenotricha Boiss. **H, E.Medit., 1, 36**
Ononis biflora Desf. **Th, Medit., 1, 5, 12**
Ononis ornithopodioides L. **Th, Medit., 5**
Ononis pusilla L. **H, Medit., 5**
Ononis reclinata L. **Th, Medit., 3**
Ononis spinosa L. subsp. *antiquorum* (L.) Arcang. **H, Medit., 5**
Ononis spinosa L. subsp. *leiosperma* (Boiss.) Širj. **H, 1, 4, 5, 7, 9, 16, 18, 23, 24, 25, 31**
Ononis viscosa L. subsp. *breviflora* (DC.) Nyman **Th, Medit., 1, 22, 35**
Ononis viscosa L. subsp. *scicula* (Guss.) Hub.-Mor. **Th, Medit., 1, 5, 18**
Pisum fulvum Sm. **Th, E.Medit., 3, 7**
Pisum sativum L. subsp. *elatius* (M.Bieb.) Asch. & Graebn. var. *elatius* **Th, Medit., 4, 5, 22**
Pisum sativum L. subsp. *elatius* (M.Bieb.) Asch. & Graebn. var. *pumilio* Meikle **Th, 4, 5, 9, 15, 18, 19, 22, 32**
Pisum sativum L. subsp. *sativum* var. *arvense* (L.) Poir. **Th, 1, 4, 5, 36**
Prosopis farcta (Banks & Sol.) J.F.Macbr. **H, 3, 5, 7, 10, 12, 16, 18, 26**
Securigera parviflora (Desv.) Lassen **Th, E.Medit., 5**
Securigera securidaca (L.) Degen & Dörfel. **Th, 5**
Scorpiurus subvillosus L. var. *subvillosus* **Th, Medit., 5, 7, 9, 15, 18, 22**
Spartium junceum L. **Ph, Medit., 5**
Trifolium aintabense Boiss. & Hausskn. **Th, E.Medit., End., 4**
Trifolium ambiguum M.Bieb. **H, 4, 24**
Trifolium angustifolium L. **Th, 4, 5, 15**
Trifolium arvense L. var. *arvense* **Th, 4, 23, 24, 31**
Trifolium boissieri Guss. **Th, E.Medit., 1, 5, 13, 15, 18, 22, 28, 32, 34, 35**
Trifolium bullatum Boiss. & Hausskn. **Th, 3, 5, 7, 15, 32**
Trifolium campestre Schreb. subsp. *campestre* var. *campestre* **Th, 1, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 13, 16, 18, 19, 22, 23, 24, 25, 31, 32, 34**
Trifolium cherleri L. **Th, Medit., 1, 4, 18, 22, 32, 34, 35**
Trifolium dasyurum C.Presl **Th, E.Medit., 1, 3, 9, 18**
Trifolium echinatum M.Bieb. **Th, E.Medit., 7, 9**
Trifolium fragiferum L. var. *pulchellum* Lange **H, 5**
Trifolium globosum L. **Th, 18**
Trifolium grandiflorum Schreb. **Th, 1, 4, 7, 12, 13, 18, 22, 23, 24, 28, 31, 34, 35**
Trifolium haussknechtii Boiss. var. *candollei* (Post) Hossain **Th, Ir.-Tur., 1, 4, 23, 24**
Trifolium haussknechtii Boiss. var. *haussknechtii* **Th, Ir.-Tur., 1, 4**
Trifolium hirtum All. **Th, Medit., 1, 4, 7, 11, 18, 19, 22, 23, 24**
Trifolium hybridum L. var. *hybridum* **H, 5**
Trifolium infamia-ponertii Greuter **Th, 1, 5, 18**
Trifolium leucanthum M.Bieb. **Th, 3, 7, 9, 11, 15, 16, 19, 22, 24, 28, 35**
Trifolium lucanicum Guss. **Th, Medit., 7, 18**
Trifolium meironense Zohary & Lerner **Th, 1, 4**
Trifolium nigrescens Viv. subsp. *nigrescens* **Th, 24**
Trifolium nigrescens Viv. subsp. *petrisavii* (Clementi) Holmboe **Th, 16, 18, 23**
Trifolium pauciflorum d'Urv. **Th, E.Medit., 1, 7, 18, 22, 23, 24, 25, 31, 32, 34, 35, 36**

- Trifolium phleoides* Willd. **Th, Medit., 3**
Trifolium physodes M.Bieb. var. *psilocalyx* Boiss. **H, E.Medit., 4, 5, 23, 24**
Trifolium pilulare Boiss. **Th, 1, 3, 7, 9, 15, 18, 22, 25, 28, 29, 32, 34**
Trifolium purpureum Loisel. var. *laxiusculum* (Boiss. & C.I.Blanche) Hossain **Th, E.Medit., 5**
Trifolium purpureum Loisel. var. *purpureum* **Th, 1, 3, 4, 18, 22, 31**
Trifolium repens L. var. *giganteum* Lagr.-Foss. **H, 4**
Trifolium repens L. var. *repens* **H, 5, 10**
Trifolium resupinatum L. var. *resupinatum* **Th, 3, 4, 5, 7, 9, 16, 18, 25, 31**
Trifolium retusum L. **Th, 4, 11, 23, 24**
Trifolium scabrum L. **Th, 1, 5, 13, 18, 22, 23, 24, 31, 35, 36**
Trifolium spumosum L. **Th, Medit., 5, 7, 9, 18, 22, 32**
Trifolium stellatum L. var. *stellatum* **Th, 1, 3, 5, 7, 11, 13, 15, 16, 18, 19, 22, 31, 32, 34, 35, 36**
Trifolium subterraneum L. **Th, 5**
Trifolium sylvaticum Gérard **Th, 3, 4, 24**
Trifolium tomentosum L. var. *tomentosum* **Th, 1, 4, 5, 7, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 18, 19, 22, 24, 25, 26, 31, 32, 34, 35, 36**
Trigonella coelesyriaca Boiss. **Th, Ir.-Tur., 7, 9, 12, 15, 16, 18, 19, 25, 29, 31, 32, 34, 36**
Trigonella coerulescens (M.Bieb.) Halácsy subsp. *coerulescens* **Th, Ir.-Tur., 1, 18, 26**
Trigonella corniculata (L.) L. **Th, W.Medit., 5**
Trigonella cylindracea Desv. **Th, E.Medit., 22**
Trigonella filipes Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 7, 9, 11, 15, 18, 22, 25, 29, 32, 35, 36**
Trigonella foenum-graecum L. **Th, 1, 5, 18, 26**
Trigonella mesopotamica Hub.-Mor. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 7, 9, 11, 12, 15, 16, 18, 19, 22, 25, 29, 32, 34, 35**
Trigonella monspeliaca L. **Th, Medit., 1, 5, 9, 11, 13, 16, 18, 22, 26, 32, 34, 35**
Trigonella spicata Sm. **Th, E.Medit., 5, 12, 13, 18**
Trigonella spruneriana Boiss. **Th, Ir.-Tur., 4, 5, 7, , 9, 12, 15, 16, 18, 22, 25, 32, 35, 36**
Trigonella strangulata Boiss. **Th, Ir.-Tur., 18**
Vicia aintabensis Boiss. & Hausskn. **Th, Ir.-Tur., 1, 5, 7, 15, 18, 36**
Vicia anatolica Turrill **Th, Ir.-Tur., 7, 9, 16**
Vicia articulata Hornem. **Th, 4**
Vicia assyriaca Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 4, 9, 11, 15, 18, 19, 31, 32**
Vicia cracca L. subsp. *cracca* **H, Euro-Sib., 18**
Vicia cracca L. subsp. *stenophylla* Velen. **H, 1, 4, 5, 10, 18, 23, 24, 31**
Vicia cuspidata Boiss. **Th, E.Medit., 9**
Vicia ervilia (L.) Willd. **Th, 5, 9, 15, 18, 29, 32, 36**
Vicia esdraelonensis Warb. & Eig **Th, Ir.-Tur., 1**
Vicia grandiflora Scop. var. *dissecta* Boiss. **Th, 5**
Vicia grandiflora Scop. var. *grandiflora* **Th, 5**
Vicia hirsuta (L.) Gray **Th, 7**
Vicia hybrida L. **Th, 4, 5, 7, 9, 11, 16, 18, 19, 31**
Vicia lathyroides L. **Th, 4, 23, 24**
Vicia lunata (Boiss. & Balansa) Boiss. var. *lunata* **Th, 9, 19**
Vicia mollis Boiss. & Hausskn. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 4, 5, 12, 31, 32**
Vicia narbonensis L. var. *narbonensis* **Th, 1, 3, 4, 5, 7, 15, 16, 18, 26, 31, 32, 36**
Vicia noeana Reuter ex Boiss. var. *noeana* **Th, Ir.-Tur., 4**
Vicia palaestina Reut. ex Boiss. **Th, E.Medit., 1, 4, 9, 11, 12, 15, 16, 19, 22, 28, 29, 35**
Vicia peregrina L. **Th, 1, 3, 4, 5, 12, 13, 15, 16, 18, 19, 31, 32, 36**
Vicia sativa L. subsp. *amphicarpa* (Dorthe) Asch. **Th, 18**
Vicia sativa L. subsp. *macrocarpa* (Moris) Arcang. **Th, 18**
Vicia sativa L. subsp. *nigra* (L.) Ehrh. var. *nigra* **Th, 3, 9, 16, 18, 19, 22, 31, 36**
Vicia sativa L. subsp. *nigra* (L.) Ehrh. var. *segetalis* (Thuill.) Ser. **Th, 9**
Vicia sativa L. subsp. *sativa* **Th, 4, 5, 9, 12, 18, 19, 32**
Vicia seriocarpa Fenzl. var. *seriocarpa* **Th, 4, 18, 22, 24, 31, 32, 35**
Vicia tetrasperma (L.) Schreb. **Th, 11**
Vicia villosa Roth subsp. *eriocarpa* (Hausskn.) P.W.Ball **Th, 36**
Vicia villosa Roth subsp. *villosa* **Th, 13, 15, 18**
- Fagaceae**
Quercus brantii Lindl. **Ph, Ir.-Tur., 1, 4, 5, 7, 23**
Quercus coccifera L. **Ph, Medit., 5**
Quercus infectoria G.Olivier subsp. *veneris* (A.Kern.) Meikle **Ph, 1, 4, 5, 23**

Frankeniaceae

Frankenia pulverulenta L. **Th, 26**

Gentianaceae

Centaurium pulchellum (Sw.) Druce **Th, 12**

Gentiana olivieri Griseb. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 12, 16, 22**

Geraniaceae,

Erodium botrys (Cav.) Bertol. **Th, Medit., 22, 26**

Erodium ciconium (L.) L'Hér. **Th, 12, 16, 22, 28, 32, 34**

Erodium cicutarium (L.) L'Hér. subsp. *cutarium* **Th, 3, 7, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 19, 22, 24, 25, 26, 28, 29, 31, 32, 35, 36**

Erodium gruinum (L.) L'Hér. **Th, E.Medit., 1, 3, 5, 12, 16, 19, 22, 32, 34**

Geranium columbinum L. **Th, 16**

Geranium dissectum L. **Th, 1, 9, 15, 16**

Geranium libanoticum Schenk **H, 1, 15, 29, 32**

Geranium lucidum L. **Th, 7**

Geranium molle L. **Th, 7, 22, 25, 32**

Geranium rotundifolium L. **Th, 1, 3, 4, 5, 7, 10, 16, 19, 22, 24, 25, 31, 32, 34**

Geranium tuberosum L. **H, Ir.-Tur., 1, 4, 7, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 17, 19, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 31, 32, 36**

Globulariaceae

Globularia orientalis L. **Ch, Ir.-Tur., 1**

Haloragaceae

Myriophyllum spicatum L. **Cr (Hy), 1**

Hydrocharitaceae

Najas minor All. **Cr (Hy), 5**

Hypericaceae

Hypericum amblysepalum Hochst. **Ch, 1, 4**

Hypericum aviculariifolium Jaub. & Spach **H, E.Medit., End., 7**

Hypericum capitatum Choisy var. *capitatum* **H, Ir.-Tur., 1, 5, 9, 13, 16**

Hypericum capitatum Choisy var. *luteum* N.Robson **H, Ir.-Tur., End., 1, 3, 5, 9, 16, 23**

Hypericum cardiophyllum Boiss. **Ph, 1, 5, 11, 12**

Hypericum helianthemoides (Spach) Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 19**

Hypericum kotschyanum Boiss. **H, End., 36**

Hypericum lydiium Boiss. **H, 5**

Hypericum lysimachioides Boiss. & Noë var. *lysimachioides* **H, Ir.-Tur., 3**

Hypericum olivieri (Spach) Boiss. **H, Ir.-Tur., 1**

Hypericum perforatum L. subsp. *perforatum* **H, 5, 7, 36**

Hypericum retusum Aucher **H, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 7, 9, 11, 15, 16, 19, 22, 25, 29, 32, 35**

Hypericum salsolifolium Hand.-Mazz. **H, Ir.-Tur., End., 1, 7**

Hypericum triquetrifolium Turra **H, 1, 3, 5, 6, 7, 9, 12, 15, 19, 22, 28, 36**

Iridaceae

Crocus cancellatus Herb. subsp. *damascenus* (Herb.) B.Mathew **Cr (G), Ir.-Tur., 1, 3, 4, 7, 9, 11, 15, 16, 17, 24, 25, 36**

Crocus leichtlinii (Dewey) Bowles **Cr (G), Ir.-Tur., End., 1, 4, 17, 24**

Crocus pallasii Goldb. subsp. *pallasii* **Cr (G), 15**

Crocus pallasii Goldb. subsp. *turcicus* B.Mathew **Cr (G), 1, 7, 9, 11, 16, 17, 22, 24, 25, 31, 35, 36**

Gladiolus atrovioleaceus Boiss. **Cr (G), Ir.-Tur., 1, 3, 5, 7, 11, 17, 22, 32, 34, 35**

Gladiolus humilis Stapf **Cr (G), Ir.-Tur., End., 17**

Gladiolus illyricus W.D.J.Koch **Cr (G), Medit., 4, 24, 31**

Gladiolus italicus Mill. **Cr (G), 1, 7, 17, 25**

Gladiolus kotschyanus Boiss. **Cr (G), Ir.-Tur., 1**

Gladiolus micranthus Stapf **Cr (G), E.Medit., End., 9, 17**

Gynandrisis sisyrinchium (L.) Parl. **Cr (G), 1, 3, 11, 15, 16, 17, 22, 32, 34**

Iris aucheri (Baker) Sealy **Cr (G), Ir.-Tur., 1, 4, 17**

Iris gatesii Foster **Cr (G), Ir.-Tur., 1, 17**

Iris masiae Foster subsp. *masiae* **Cr (G), Ir.-Tur., 1, 4, 17**

Iris persica L. **Cr (G), Ir.-Tur., 4, 7, 9, 11, 15, 16, 17, 25, 36**

Iris pseudacorus L. **Cr (G), 17**

Iris reticulata M.Bieb. var. *reticulata* **Cr (G), Ir.-Tur., 1, 4, 17**

Ixioliriaceae

Ixiolirion tataricum (Pall.) Schult. & Schult.f. subsp. *tataricum* Cr (G), **Ir.-Tur.**, 1, 3, 4, 7, 9, 12, 15, 16, 17, 19, 22, 24, 31, 32, 34, 35, 36

Juncaceae

Juncus articulatus L. subsp. *articulatus* **H, Euro-Sib.**, 16, 31

Juncus bufonius L. **Th**, 5

Juncus gerardi Loisel. subsp. *gerardi* **H**, 11

Lamiaceae

Ajuga chamaepitys (L.) Schreb. subsp. *chia* (Schreb.) Arcang. **H**, 22, 32, 34, 35

Ajuga chamaepitys (L.) Schreb. subsp. *euphratica* P.H.Davis **H, Ir.-Tur.**, **End.**, 1

Ajuga chamaepitys (L.) Schreb. subsp. *laevigata* (Boiss.) P.H.Davis **H, Ir.-Tur.**, 1, 5, 7, 11, 16, 19, 28, 31, 36

Ajuga chamaepitys (L.) Schreb. subsp. *mesogitana* (Boiss.) Bornm. **H, E.Medit.**, 3

Ballota saxatilis Sieber ex C.Presl subsp. *brachyodonta* (Boiss.) P.H.Davis & Doroszenko **H, E.Medit.**, 22, 25

Ballota saxatilis Sieber ex C.Presl subsp. *saxatilis* **H, E.Medit.**, 5, 9, 10, 22, 28, 35

Clinopodium congestum (Boiss. & Hausskn.) Kuntze **H, Ir.-Tur.**, 1, 3, 15

Clinopodium graveolens (M.Bieb.) Kuntze subsp. *rotundifolium* (Pers.) Govaerts, **Th**, 1

Clinopodium insulare (Candargy) Govaerts **H, E.Medit.**, 1

Clinopodium serpyllifolium (M.Bieb.) Kuntze subsp. *barbatum* (P.H.Davis) Bräuchler **H, E.Medit.**, 36

Cyclotrichium leucotrichum (Stapf ex Rech.f.) Leblebici **H, Ir.-Tur.**, 9, 15

Lallemantia iberica (M.Bieb.) Fisch. & C.A.Mey. **Th, Ir.-Tur.**, 1, 4

Lamium amplexicaule L. var. *allepicum* (Boiss. & Hausskn.) Bornm. **Th, Ir.-Tur.**, 1, 3, 5, 12, 15, 16, 19, 28, 29

Lamium amplexicaule L. subsp. *amplexicaule* **Th, Euro-Sib.**, 3, 4, 7, 9, 15, 22, 24, 25, 31, 32, 34, 36

Lamium macrodon Boiss. & A.Huet **Th, Ir.-Tur.**, 1, 4, 10, 13, 24

Lamium purpureum L. var. *ehrenbergii* (Boiss. & Reut.) Mennema **Th, E.Medit.**, 36

Lycopus europaeus L. **H, Euro-Sib.**, 4

Marrubium cuneatum Banks & Sol. **Ch, Ir.-Tur.**, 1

Marrubium parviflorum Fisch. & C.A.Mey. subsp. *oligodon* (Boiss.) Seybold **H, End.**, 16

Marrubium parviflorum Fisch. & C.A.Mey. subsp. *parviflorum* **H, Ir.-Tur.**, 5, 7, 9, 13, 15, 24, 25, 29, 32, 34

Marrubium vulgare L. **H**, 1, 9, 13, 25

Mentha aquatica L. **H**, 5

Mentha longifolia (L.) L. subsp. *longifolia* **H**, 12

Mentha longifolia (L.) L. subsp. *noeana* (Briq.) Briq. **H**, 12

Mentha longifolia (L.) L. subsp. *typhoides* (Briq.) Harley **H**, 1, 4, 12, 16

Mentha x piperita L. (*M. aquatica* L. x *M. spicata* L.) **H**, 5

Mentha pulegium L. **H**, 5, 10, 12, 16, 19, 31

Micromeria myrtifolia Boiss. & Hohen. **H, E.Medit.**, 32, 34

Moluccella laevis L. **Th, Ir.-Tur.**, 3, 4, 15, 16

Nepeta congesta Fisch. & C.A.Mey. subsp. *cryptantha* (Boiss. & Hausskn.) Dirmenci & Yıldız **H**, 1, 3

Nepeta italica L. **H**, 1, 4, 5, 7, 19, 22, 23, 25, 28, 31

Nepeta nuda L. subsp. *albiflora* (Boiss.) Gams **H**, 4, 5, 23, 24, 31

Nepeta stricta (Banks & Sol.) Hedge & Lamond var. *stricta* **H, Ir.-Tur.**, 1, 5

Nepeta trachonitica Post **H, Ir.-Tur.**, 23

Ocimum basilicum L. **Th**, 5

Phlomis armeniaca Willd. **H, Ir.-Tur.**, 3, 11, 24

Phlomis bruguieri Desf. **H, Ir.-Tur.**, 1, 3, 5, 6, 9, 11, 12, 13, 15, 19, 22, 28, 29, 32, 34, 35

Phlomis kurdica Rech.f. **H, Ir.-Tur.**, 1, 3, 4, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 16, 19, 22, 24, 28, 32, 34, 35

Phlomis × *praetervisiva* Rech.f. **H**, 30

Phlomis pungens Willd. var. *pungens* **H**, 1, 4, 5, 16

Phlomis rigida Labill. **H, Ir.-Tur.**, 1, 4, 7, 11, 12

Phlomis syriaca Boiss. **H, Ir.-Tur.**, 3, 16

Phlomoides laciniata (L.) Kamelin & Makhm. **H, Ir.-Tur.**, 23

Salvia brachyantha (Bordz.) Pobed. subsp. *brachyantha* **H, Ir.-Tur.**, 1, 3, 5, 12

Salvia bracteata Banks & Sol. **H, Ir.-Tur.**, 1, 4, 5, 19, 22, 23, 24, 31, 35

Salvia ceratophylla L. **H, Ir.-Tur.**, 1, 3, 16, 19

Salvia montbretii Benth. **H, Ir.-Tur.**, 1, 5

Salvia multicaulis Vahl **Ch, Ir.-Tur.**, 4, 7, 9, 15, 16, 24, 25, 29, 31, 32, 34, 36

Salvia palaestina Benth. **H, Ir.-Tur.**, 1, 3, 5, 7, 22, 25, 28, 34, 35

Salvia pocolata Nábelek **H, Ir.-Tur.**, 4, 16, 24

Salvia russellii Benth. **H, Ir.-Tur.**, 1, 9, 15

Salvia sclarea L. **H**, 3, 13

- Salvia spinosa* L. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 5**
Salvia suffruticosa Montbret & Aucher ex Benth. **H, Ir.-Tur., 1, 9**
Salvia syriaca L. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 4, 5, 7, 9, 25, 32, 34**
Salvia virgata Jacq. **H, Ir.-Tur., 9, 36**
Salvia viridis L. **Th, Medit., 1, 5, 10, 11, 15, 16, 19, 29, 31, 32**
Satureja aintabensis P.H.Davis **H, Ir.-Tur., End., 5**
Satureja hortensis L. **Th, 13**
Satureja thymbra L. **Ch, E.Medit., 12**
Scutellaria galericulata L. **H, 4, 7, 24**
Scutellaria heterophylla Montbret & Aucher ex Benth. **H, E.Medit., 11**
Scutellaria megalaspis Rech.f. **H, Ir.-Tur., 1, 5**
Scutellaria orientalis L. subsp. *bicolor* (Hochst.) J.R.Edm. **H, Ir.-Tur., End., 4, 24**
Scutellaria orientalis L. subsp. *haussknechtii* (Boiss.) J.R.Edm. **H, Ir.-Tur., End., 22, 25, 28, 35, 36**
Scutellaria orientalis L. subsp. *porphyrostegia* J.R.Edm. **H, Ir.-Tur., End., 16**
Scutellaria tomentosa Bertol. **Ch, Ir.-Tur., 1, 3, 7, 9, 13, 15, 16**
Sideritis libanotica Labill. subsp. *kurdica* (Bornm.) Hub.-Mor. **H, Ir.-Tur., 22, 35, 36**
Sideritis libanotica Labill. subsp. *microchlamys* (Hand.-Mazz.) Hub.-Mor. **H, Ir.-Tur., 5, 16, 25**
Stachys burgsdorffoides (Benth.) Boiss. subsp. *burgsdorffoides* **Th, Ir.-Tur., 1, 4, 7, 9**
Stachys burgsdorffoides (Benth.) Boiss. subsp. *ladanoides* Hand.-Mazz. **Th, Ir.-Tur., End., 1**
Stachys cretica L. subsp. *garana* (Boiss.) Rech.f. **H, Ir.-Tur., 11**
Stachys iberica M.Bieb. subsp. *iberica* var. *iberica* **H, Ir.-Tur., 16**
Stachys iberica M.Bieb. subsp. *stenostachya* (Boiss.) Rech.f. **H, Ir.-Tur., 4**
Stachys longispicata Boiss. & Kotschy **H, Ir.-Tur., 1**
Stachys mardinensis (Post) R.R.Mill **Ch, Ir.-Tur., 5, 15**
Stachys pumila Banks & Sol. **H, E.Medit., 5**
Stachys satirejoides Montbret & Aucher ex Benth. **Th, Ir.-Tur., 1, 3**
Stachys setifera C.A.Mey. subsp. *lycia* (Gand.) R.Bhattacharjee **H, Ir.-Tur., End., 1, 9**
Teucrium multicaule Montbret & Aucher ex Benth. **Ch, Ir.-Tur., 1, 5, 7, 9, 11, 12, 16, 22, 23, 25, 35, 36**
Teucrium orientale L. var. *puberulens* Ekim **H, Ir.-Tur., 36**
Teucrium parviflorum Schreb. **H, Ir.-Tur., 1, 4, 13, 19, 24**
Teucrium polium L. subsp. *polium* **Ch, 1, 4, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 19, 22, 24, 25, 28, 29, 31, 32, 34, 35, 36**
Teucrium pruinosum Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 12, 19, 25**
Thymbra sintenisii Bornm. & Azn. subsp. *sintenisii* **Ch, Ir.-Tur., 36**
Thymbra spicata L. subsp. *spicata* **Ch, E.Medit., 5, 12, 13, 15, 16, 22, 25, 28, 29, 32, 34, 35, 36**
Thymus fallax Fisch. & C.A.Mey. **Ch, Ir.-Tur., 7**
Thymus haussknechtii Velen. **Ch, Ir.-Tur., End., 16**
Thymus kotschyanus Boiss. & Hohen. subsp. *kotschyanus* **Ch, Ir.-Tur., 4, 5, 10, 24**
Thymus longicaulis C.Presl subsp. *chaubardii* (Rechb.f.) Jalas **Ch, 4, 24**
Thymus longicaulis C.Presl subsp. *longicaulis* **Ch, 11**
Vitex agnus-castus L. **Ph, Medit., 3, 4, 5, 23**
Ziziphora capitata L. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 4, 7, 9, 11, 12, 13, 15, 16, 19, 22, 23, 24, 25, 28, 29, 31, 32, 34, 35, 36**
Ziziphora taurica M.Bieb. subsp. *taurica* **Th, Ir.-Tur., 1, 2, 8, 34**
Ziziphora tenuior L. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 7, 9, 12, 16, 22, 23, 24, 25, 35**
- Liliaceae**
Fritillaria persica L. **Cr (G), Ir.-Tur., 4, 17**
Gagea bohemica (Zauschn.) Schult. & Schult.f. **Cr (G), 1, 4, 17, 24, 31**
Gagea chlorantha (M.Bieb.) Schult. & Schult.f. **Cr (G), Ir.-Tur., 1, 7, 15, 16, 17, 19, 29**
Gagea chrysantha (Jan) Schult. & Schult.f. **Cr (G), Medit., 17**
Gagea fibrosa (Desf.) Schult. & Schult.f. **Cr (G), 1, 11, 15, 16, 17, 36**
Gagea glacialis K.Koch **Cr (G), Ir.-Tur., 17**
Gagea luteoides Stapf **Cr (G), 1, 13, 15, 17**
Gagea reticulata (Pall.) Schult. & Schult.f. **Cr (G), Ir.-Tur., 1, 7, 9, 11, 12, 15, 16, 17, 19, 22, 25, 28, 29, 32, 34, 35, 36**
Gagea taurica Steven **Cr (G), Ir.-Tur., 19**
Gagea villosa (M.Bieb.) Sweet var. *villosa* **Cr (G), Medit., 1, 17, 19**
Tulipa aleppensis Boiss. ex Regel **Cr (G), Ir.-Tur., 1, 17**
- Linaceae**
Linum catharticum L. **Th, Euro-Sib., 9**
Linum corymbulosum Rchb. **Th, Medit., 5, 10**

- Linum flavum* L. subsp. *flavum* **H, Euro-Sib., 5**
Linum mucronatum Bertol. subsp. *armenum* (Bordz.) P.H.Davis **Ch, Ir.-Tur., 1, 7**
Linum mucronatum Bertol. subsp. *mucronatum* **Ch, Ir.-Tur., 1, 3, 9, 11, 12, 15, 19, 22**
Linum mucronatum Bertol. subsp. *orientale* (Boiss. & Heldr.) P.H.Davis **Ch, 5, 12, 16, 36**
Linum nodiflorum L. **Th, Medit., 1, 5**
Linum peyronii Post **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 32**
Linum pubescens Banks & Sol. subsp. *pubescens* **Th, E.Medit., 1, 5, 13**
Linum strictum L. var. *spicatum* (Pers.) Nyman **Th, 1, 3, 16**
Linum strictum L. var. *strictum* **Th, 36**
- Lythraceae**
Lythrum junceum Banks & Sol. **H, Medit., 4**
Lythrum salicaria L. **H, Euro-Sib., 16**
Punica granatum L. **Ph, 12, 16, 36**
- Malvaceae**
Alcea acaulis (Cav.) Alef. **H, Ir.-Tur., 1**
Alcea apterocarpa (Fenzl) Boiss. **H, Ir.-Tur., 9, 16**
Alcea calvertii (Boiss.) Boiss. **H, Ir.-Tur., 4, 24**
Alcea guestii Zohary **H, Ir.-Tur., 1, 7, 10, 19**
Alcea digitata (Boiss.) Alef. **H, Ir.-Tur., 5, 16, 22, 36**
Alcea excubita Iljin **H, Ir.-Tur., 22, 35**
Alcea hohenackeri (Boiss. & A.Huet) Boiss. **H, 3**
Alcea lavateriflora (DC.) Boiss. **H, 10**
Alcea striata (DC.) Alef. subsp. *striata* **H, 1, 4, 5, 7, 15, 16, 22, 24, 29, 32, 35**
Althaea armeniaca Ten. **H, 9**
Althaea cannabina L. **H, 3**
Althaea officinalis L. **H, 11, 13**
Malva neglecta Wallr. **Th, 1, 4, 5, 12, 15, 16, 24, 26, 31, 32, 36**
Malva nicaeensis All. **Th, 3, 22, 32**
Malva sylvestris L. **H, 16**
Malvella sherardiana (L.) Jaub. & Spach **H, 3, 5, 10, 15**
- Moraceae**
Ficus carica L. subsp. *carica* **Ph, 5, 10, 11, 12, 15, 16, 19, 36**
Ficus carica L. subsp. *rupestris* (Hausskn.) Browicz **Ph, Ir.-Tur., 1, 7, 9, 12, 13, 16, 22, 32, 35**
Morus alba L. **Ph, 10, 36**
- Nitrariaceae**
Peganum harmala L. **H, 1, 3, 5, 12, 15, 16, 26, 36**
- Oleaceae**
Olea europaea L. subsp. *europaea* **Ph, Medit., 1, 5, 12**
- Onagraceae**
Epilobium hirsutum L. **H, 1, 10, 16, 26**
Epilobium montanum L. **H, Euro-Sib., 4, 10, 24**
Epilobium parviflorum Schreb. **H, 16**
- Orchidaceae**
Himantoglossum comperianum (Steven) P.Delforge **Cr (G), Ir.-Tur., 1**
Ophrys ferrum-equinum Desf. **Cr (G), E.Medit., 16**
Ophrys umbilicata Desf. subsp. *khuzestanica* Renz & Taubenheim **Cr (G), Ir.-Tur., 1, 17, 36**
Orchis anatolica Boiss. **Cr (G), E.Medit., 1, 5, 12**
Orchis collina Banks & Sol. ex Russell **Cr (G), Medit., 17, 36**
Orchis coriophora L. **Cr (G), 1, 4, 12, 19, 24**
Orchis laxiflora Lam. subsp. *laxiflora* **Cr (G), Medit., 17**
Orchis palustris Jacq. subsp. *palustris* **Cr (G), 1, 17**
- Orobanchaceae**
Euphrasia pectinata Ten. **Th, Euro-Sib., 36**
Melampyrum arvense L. var. *arvense* **Th, Euro-Sib., 12, 22**
Orobanche aegyptiaca Pers. **Th, 1, 3, 4, 5, 11, 12, 16, 24**
Orobanche anatolica Reut. **Th, 16**
Orobanche crenata Forssk. **Th, 1**
Orobanche kurdica Boiss. & Hausskn. **Th, Ir.-Tur., 16**
Orobanche minor Sm. **Th, 16**
Orobanche mutelii F.W.Schultz **Th, 1, 4, 9, 24**

Orobanche nana (Reut.) Beck **Th, 3, 7, 22**

Parentucellia latifolia (L.) Caruel subsp. *flaviflora* (Boiss.) Hand.-Mazz. **Th, 1, 3, 4, 16, 22, 35**

Parentucellia latifolia (L.) Caruel subsp. *latifolia* **Th, Medit., 32**

Oxalidaceae

Oxalis corniculata L. **H, 1, 5, 10**

Oxalis pes-caprae L. **H, 5**

Papaveraceae

Corydalis erdelii Zucc. **Cr (G), 4, 23, 24, 31**

Corydalis oppositifolia DC. subsp. *oppositifolia* **Cr (G), End., 17**

Fumaria asepala Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 5, 9, 11, 12, 15, 19, 22, 23, 24, 31, 32**

Fumaria densiflora DC. **Th, 3**

Fumaria kralikii Jord. **Th, Medit., 5**

Fumaria officinalis subsp. *cilicica* (Hausskn.) Lidén **Th, 1**

Fumaria officinalis L. subsp. *officinalis* **Th, 16, 36**

Fumaria parviflora Lam. **Th, 1, 3, 5, 26, 32**

Fumaria vaillantii Loisel. **Th, 5, 15**

Glaucium corniculatum (L.) Rudolph subsp. *corniculatum* **Th, 9**

Glaucium grandiflorum Boiss. & A.Huet subsp. *refractum* (Nábělek) Mory var. *refractum* **Th, Ir.-Tur., 7, 25**

Glaucium grandiflorum Boiss. & A.Huet subsp. *grandiflorum* var. *grandiflorum* **H, Ir.-Tur., 3, 5, 7, 9, 12, 15, 16, 19**

Hypecoum pseudograndiflorum Petrovic **Th, 3, 5, 13, 22, 32**

Hypecoum pendulum L. **Th, 1, 5, 9, 11, 12, 13, 15, 19, 26**

Hypecoum procumbens L. subsp. *procumbens* **Th, Medit., 9, 15**

Papaver arenarium M.Bieb. **Th, 9, 15**

Papaver argemone L. subsp. *argemone* **Th, 3, 5, 15, 16, 22, 24**

Papaver clavatum Boiss. & Hausskn. **Th, End., 1, 3, 5, 9, 11, 12, 16**

Papaver dubium L. subsp. *dubium* **Th, 16, 32, 34**

Papaver lacerum Popov **Th, 3**

Papaver fugax Poir. var. *fugax* **H, 4, 24**

Papaver glaucum Boiss. & Hausskn. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 16, 22**

Papaver hybridum L. **Th, 3, 16, 31**

Papaver macrostomum Boiss. & A.Huet **Th, Ir.-Tur., 36**

Papaver rhoeas L. **Th, 3, 5, 7, 12, 16, 22, 24, 25, 31**

Papaver syriacum Boiss. & C.I.Blanche **Th, 5, 12, 16, 22**

Roemeria hybrida (L.) DC. subsp. *hybrida* **Th, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 16, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 31, 32, 36**

Phyllanthaceae

Andrachne aspera Spreng. **H, 22, 35**

Andrachne telephioides L. **H, 1, 3, 7, 22, 32, 34, 35, 36**

Plantaginaceae

Anarrhinum orientale Benth. **Ch, Ir.-Tur., 1, 5, 16, 22, 24, 35, 36**

Chaenorhinum calycinum (Banks & Sol.) P.H.Davis **Th, Ir.-Tur., 1**

Kickxia elatine (L.) Dumort. subsp. *crinita* (Mabille) Greuter **Th, Medit., 16**

Kickxia lanigera (Desf.) Hand.-Mazz. **Th, Medit., 1, 5**

Linaria armeniaca Chav. **Th, Ir.-Tur., 4, 24**

Linaria chalepensis (L.) Mill. var. *chalepensis* **Th, E.Medit., 4, 22, 24, 35, 36**

Linaria confertiflora Benth. **H, Ir.-Tur., End., 1, 4**

Linaria genistifolia (L.) Mill. subsp. *genistifolia* **H, Euro-Sib., 24**

Linaria genistifolia (L.) Mill. subsp. *linifolia* (Boiss.) P.H.Davis **H, 4**

Linaria genistifolia (L.) Mill. subsp. *praealta* (Boiss.) P.H.Davis **H, E.Medit., End., 4**

Linaria kurdica Boiss. & Hohen. subsp. *araratica* (Tzvelev) P.H.Davis **H, Ir.-Tur., 24**

Linaria simplex Desf. **Th, Medit., 23**

Plantago afra L. **Th, 3, 5, 10, 12**

Plantago atrata Hoppe **H, 16**

Plantago lanceolata L. **H, 4, 16, 26, 31, 36**

Plantago loeflingii L. **Th, 1, 3, 16, 22**

Plantago major L. subsp. *major* **H, 12**

Veronica anagallis-aquatica L. **H, 1, 3, 5, 10, 11, 12, 19, 32**

Veronica anagalloides Guss. subsp. *anagalloides* **Th, 5**

Veronica arvensis L. **Th, Euro-Sib., 1, 3**

Veronica balansae Stroh **Th, E.Medit., End., 1, 36**

- Veronica beccabunga* L. subsp. *beccabunga* **H, 13, 15**
Veronica bozakmanii M.A.Fisch. **Th, Ir.-Tur., 1, 4, 11, 22**
Veronica cymbalaria Bodard **Th, Medit., 3, 9, 10, 15, 19, 32**
Veronica debilis Freyn **Th, E.Medit., 1, 16**
Veronica hederifolia L. **Th, 15, 22, 35**
Veronica hispidula Boiss. & A.Huet subsp. *hispidula* **Th, Ir.-Tur., 3, 12**
Veronica orientalis Mill. subsp. *carduchorum* P.H.Davis ex M.A.Fisch. **H, Ir.-Tur., End., 1**
Veronica orientalis Mill. subsp. *nimrodi* (Stapf) M.A.Fisch. **H, Ir.-Tur., End., 36**
Veronica orientalis Mill. subsp. *orientalis* **H, 1, 4, 7, 9, 10, 15, 16, 24, 25, 29, 31**
Veronica persica Poir. **Th, 16, 36**
Veronica polita Fr. **Th, 3**
Veronica praecox All. **Th, 36**
Veronica reuterana Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 9, 15, 16, 22, 29**
Veronica syriaca Roem. & Schult. **Th, E.Medit., 1, 3, 9, 12, 16, 19**
Veronica triphyllos L. **Th, 3**
- Platanaceae**
Platanus orientalis L. **Ph, 5**
- Plumbaginaceae**
Acantholimon acerosum (Willd.) Boiss. subsp. *acerosum* var. *acerosum* **Ch, Ir.-Tur., 4, 7, 24**
Acantholimon armenum Boiss. & A.Huet var. *armenum* **Ch, Ir.-Tur., 12**
Plumbago europaea L. **Ch, Euro-Sib., 15, 28**
- Poaceae**
Aegilops biuncialis Vis. **Th, 1, 3, 5, 7, 11, 13, 16**
Aegilops caudata L. **Th, E.Medit., 3, 16**
Aegilops columnaris Zhuk. **Th, Ir.-Tur., 1, 4, 23, 24**
Aegilops crassa Boiss. subsp. *crassa* **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 16**
Aegilops cylindrica Host **Th, Ir.-Tur., 13**
Aegilops geniculata Roth **Th, Medit., 13**
Aegilops juvenalis (Thell.) Eig **Th, 20**
Aegilops kotschyi Boiss. **Th, Ir.-Tur., 25**
Aegilops neglecta Reg. ex Bertol. **Th, Medit., 1, 4, 5, 19, 22, 24, 31, 35**
Aegilops speltoides Tausch var. *ligustica* (Savign.) Fiori **Th, 1, 3, 12**
Aegilops speltoides Tausch var. *speltoides* **Th, 1, 3, 4**
Aegilops tauschii Coss. **Th, Ir.-Tur., 3**
Aegilops triuncialis L. subsp. *triuncialis* **Th, 1, 3, 4, 7, 9, 12, 15, 16, 19, 22, 24, 25, 28, 29, 31, 32, 34, 35**
Aegilops umbellulata Zhuk. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 7, 11, 12, 16, 19, 25**
Aeluropus lagopoides (L.) Thwaites var. *lagopoides* **H, 26**
Alopecurus arundinaceus Poir. **H, Euro-Sib., 1**
Alopecurus myosuroides Huds. var. *myosuroides* **Th, Euro-Sib., 1, 5, 13, 23, 31**
Alopecurus utriculatus Sol. subsp. *utriculatus* **Th, Ir.-Tur., 3, 5**
Arrhenatherum kotschyi Boiss. **H, Ir.-Tur., 7, 13**
Arrhenatherum palaestinum Boiss. **H, E.Medit., 1, 10, 12, 19**
Arundo donax L. **H, 5, 16**
Avena barbata Link subsp. *barbata* **Th, Medit., 1, 3, 5, 11, 12, 16**
Avena eriantha Durieu **Th, 1, 3, 7, 13**
Avena sativa L. **Th, 3**
Avena sterilis L. subsp. *ludoviciana* (Durieu) Gillet & Magne **Th, 1, 3, 12, 16, 19**
Avena sterilis L. subsp. *sterilis* **Th, 1, 4, 7, 9, 11, 12, 13, 15, 19, 22, 23, 24, 25, 28, 29, 31, 32, 34, 35**
Avena wiestii Steud. **Th, 3**
Brachypodium distachyon (L.) P.Beauv. **Th, Medit., 1, 3, 11**
Briza humilis M.Bieb. **Th, 1, 5, 22, 23, 24, 31, 36**
Bromus danthoniae Trin. subsp. *danthoniae* **Th, 3, 13, 16, 32, 36**
Bromus gracillimus Bunge **Th, Ir.-Tur., 12**
Bromus japonicus Thunb. subsp. *japonicus* **Th, 1, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 22, 23, 24, 25, 28, 29, 31, 32, 34, 35**
Bromus madritensis L. **Th, 3, 11, 16, 19**
Bromus pumilio (Trin.) P.M.Sm. **Th, 1, 3, 11, 12, 16**
Bromus rubens L. **Th, 13**
Bromus scoparius L. **Th, 1, 12, 13, 16**
Bromus squarrosus L. **Th, 3, 11, 12, 13, 16, 19**
Bromus sterilis L. **Th, 1, 7, 9, 11, 12, 13, 16, 19, 25**

- Bromus tectorum* L. **Th, 1, 3, 5, 10, 11, 12, 13, 16, 22, 23, 24, 26, 31, 34, 35**
Bromus tomentellus Boiss. subsp. *tomentellus* **H, Ir.-Tur., 16, 24**
Catabrosa aquatica (L.) P.Beauv. **H, 1, 5, 7, 10**
Catapodium rigidum (L.) C.E.Hubb. subsp. *rigidum* var. *majus* (C.Presl) M.Lainz **Th, 1, 5**
Catapodium rigidum (L.) C.E.Hubb. subsp. *rigidum* var. *rigidum* **Th, 1, 12, 19**
Chrysopogon gryllus (L.) Trin. subsp. *gryllus* **H, 5, 15, 16, 29**
Cornucopieae cucullatum L. **Th, E.Medit., 1, 3, 4**
Crithopsis delileana (Schult.) Roshev. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 12**
Cutandia memphitica (Spreng.) K.Richt. **Th, Ir.-Tur., 1**
Cynodon dactylon (L.) Pers. var. *dactylon* **H, 10, 16, 26, 31**
Cynodon dactylon (L.) Pers. var. *villosus* Regel **H, 5, 7, 13, 15, 25**
Cynosurus echinatus L. **Th, Medit., 13**
Cynosurus effusus Link **Th, Medit., 5, 10, 11, 15**
Dactylis glomerata L. subsp. *glomerata* **H, Euro-Sib., 10, 12, 19, 24, 31**
Dactylis glomerata L. subsp. *hispanica* (Roth) Nyman **H, 12**
Digitaria sanguinalis (L.) Scop. **Th, 5, 16**
Echinaria capitata (L.) Desf. **Th, 1, 3, 4, 5, 7, 10, 12, 13, 15, 16, 22, 24, 25, 28, 29, 31, 32, 34, 35, 36**
Echinochloa colona (L.) Link **Th, 5**
Echinochloa crus-galli (L.) P.Beauv. **Th, 4, 16, 24**
Echinochloa oryzoides (Ard.) R.M.Fritsch **Th, 5**
Elymus longearistatus (Boiss.) Tzvelev subsp. *sintenisii* Melderis **H, Ir.-Tur., End., 12**
Eremopyrum bonaepartis (Spreng.) Nevski subsp. *bonaepartis* **Th, Ir.-Tur., 1, 5, 7, 9, 11, 13, 16**
Eremopyrum distans (K.Koch) Nevski **Th, Ir.-Tur., 3**
Festuca callieri (Hack.) Markgr. subsp. *callieri* **H, 4, 7, 11, 12, 13, 16, 24, 25, 31**
Gastridium ventricosum (Gouan) Schinz & Thell. **Th, Medit., 5**
Gaudiniopsis macra (M.Bieb.) Eig subsp. *macra* **Th, Ir.-Tur., 1**
Glyceria notata Chevall. **H, 1**
Helictotrichon pratense (L.) Pilg. **H, Euro-Sib., 11**
Heterantherium piliferum (Banks & Sol.) Hochst. **Th, Ir.-Tur., 1, 12**
Holcus lanatus L. **H, Euro-Sib., 16**
Hordeum bulbosum L. **H, 1, 4, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 19, 22, 23, 24, 25, 28, 29, 31, 32, 34, 35**
Hordeum geniculatum All. **Th, Euro-Sib., 3, 11, 13**
Hordeum marinum Huds. **H, 5, 7, 16**
Hordeum murinum L. subsp. *glaucum* (Steud.) Tzvelev **Th, 1, 3, 5, 7, 11, 12, 13, 15, 19, 22, 25, 26**
Hordeum murinum L. subsp. *leporinum* (Link) Arcang. **Th, 4, 7, 9, 15, 24, 31**
Hordeum murinum L. subsp. *murinum* **Th, 10, 15, 32**
Hordeum spontaneum K.Koch **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 7, 9, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 32**
Imperata cylindrica (L.) Raesch. **H, 1, 5, 7, 16**
Koeleria cristata (L.) Pers. **H, 1, 2, 24**
Lolium subulatum (Banks & Sol.) Eig **Th, Ir.-Tur., 1, 3**
Lolium multiflorum Lam. **Th, 13**
Lolium persicum Boiss. & Hohen. **Th, Ir.-Tur., 1, 7, 10, 13**
Lolium rigidum Gaudin var. *rigidum* **Th, 1, 3, 5, 7, 10, 11, 13, 16**
Lolium subulatum Vis. **Th, E.Medit., 11, 19**
Lolium temulentum L. var. *temulentum* **Th, 5**
Melica ciliata L. subsp. *ciliata* **H, 9**
Melica persica Kunth subsp. *inaequiglumis* (Boiss.) Bor **H, 4, 5, 16, 22, 24, 31, 32**
Melica persica Kunth subsp. *persica* **H, 7, 25**
Oryza rufipogon Griff. **Th, 1**
Oryzopsis miliacea (L.) Asch. & Schweinf. subsp. *thomasi* (Duby) K.Richt. **H, 5, 15**
Pennisetum orientale Rich. **H, Ir.-Tur., 1, 28**
Phalaris brachystachys Link **Th, Medit., 5**
Phalaris paradoxa L. **Th, Medit., 1, 3, 4, 5, 10, 15, 24**
Phleum alpinum L. **H, Euro-Sib., 5**
Phleum boissieri Bornm. **Th, Ir.-Tur., 5, 16**
Phleum exaratum Griseb. subsp. *exaratum* **Th, 1, 5, 7, 9, 11, 12, 15, 16, 19, 25, 26, 36**
Phleum montanum K.Koch subsp. *montanum* **H, 19**
Phleum phleoides (L.) H.Karst. **H, Euro-Sib., 13**
Phleum pratense L. **H, Euro-Sib., 9**
Phragmites australis (Cav.) Steud. **H, Euro-Sib., 1, 5, 7, 10, 11, 12, 16, 31**

- Poa angustifolia* L. **H, 10, 12, 19**
Poa annua L. **Th, 5, 10**
Poa bulbosa L. **H, 1, 3, 4, 5, 7, 9, 10, 12, 15, 16, 17, 22, 23, 25, 28, 29, 31, 32, 34, 35, 36**
Poa compressa L. **H, 10**
Poa nemoralis L. **H, 10**
Poa timoleontis Heldr. ex Boiss. **H, E.Medit., 3, 10**
Polypogon maritimus Willd. subsp. *maritimus* **Th, Euro-Sib., 26**
Polypogon monspeliensis (L.) Desf. **Th, 3, 16, 26**
Psilurus incurvus (Gouan) Schinz & Thell. **Th, 1, 3**
Rostraria berythea (Boiss. & C.I.Blanche) Holub **Th, E.Medit., 1, 3, 10**
Rostraria cristata (L.) Tzvelev var. *glabriflora* (Trautv.) Dogan **Th, 3**
Saccharum ravennae (L.) L. **H, 5, 36**
Saccharum strictum (Host) Spreng. **H, 1, 5**
Secale cereale L. var. *cerale* **Th, 12**
Secale sylvestre Host **Th, 13**
Sclerochloa dura (L.) P.Beauv. **Th, Euro-Sib., 1, 3, 5**
Setaria glauca (L.) P.Beauv. **Th, 26**
Setaria verticillata (L.) P.Beauv. var. *verticillata* **Th, 5**
Setaria viridis (L.) P.Beauv. **Th, 5, 10**
Sorghum bicolor (L.) Moench **Th, 1, 5**
Sorghum halepense (L.) Pers. var. *halepense* **H, 3, 36**
Sorghum halepense (L.) Pers. var. *muticum* (Hack.) Grossh. **H, 5, 16**
Stipa holosericea Trin. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 7, 11, 12, 13, 16, 24, 25**
Taeniatherum caput-medusae (L.) Nevski subsp. *crinitum* (Schreb.) Melderis **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 4, 11, 13, 22, 24, 28, 31, 32, 34**
Triticum aestivum L. **Th, 1, 3, 5, 10, 15, 16**
Triticum boeoticum Boiss. **Th, 1**
Triticum dicoccoides (Körn. ex Asch. & Graebn.) Schweinf. **Th, Ir.-Tur., 1, 4, 9, 11, 15**
Triticum dicoccon (Schrank) Schübl. **Th, 3**
Ventenata subenervis Boiss. & Balansa subsp. *subenervis* **Th, E.Medit., End., 1, 24**
Vulpia ciliata Dumort. subsp. *ciliata* **Th, 1, 3, 13**
Vulpia myuros (L.) C.C.Gmel. **Th, 1, 3, 10**
Vulpia persica (Boiss. & Buhse) V.I.Krecz. & Bobrov **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 11, 12, 13, 16, 19**
Vulpia unilateralis (L.) Stace **Th, 1, 3**
- Polygalaceae**
Polygala supina Schreb. **H, 15**
- Polygonaceae**
Polygonum arenastrum Boreau **Th, 3, 4**
Polygonum aviculare L. **Th, 3, 4, 5, 26, 36**
Polygonum cognatum Meisn. **H, 3, 5, 7**
Polygonum equisetiforme Sm. **H, 15, 26**
Polygonum hydropiper L. **Th, 19**
Polygonum lapathifolium L. **Th, 5, 11, 19**
Polygonum patulum M.Bieb. subsp. *patulum* **Th, 3**
Polygonum patulum M.Bieb subsp. *pulchellum* (Lois.) Leblebici **Th, 5**
Polygonum salicifolium Brouus. ex Willd. **H, 4, 16, 24, 26**
Polygonum setosum Jacq. **H, Ir.-Tur., 36**
Rumex acetosella L. **H, 4, 24, 31**
Rumex angustifolius Campd. subsp. *angustifolius* **H, Ir.-Tur., 5**
Rumex bucephalophorus L. subsp. *bucephalophorus* **Th, Medit., 13**
Rumex chalepensis Mill. **H, 9**
Rumex conglomeratus Murray **H, 4, 24, 31**
Rumex crispus L. **H, 16, 22**
Rumex dentatus L. subsp. *halacsyi* (Rech.) Rech.f. **Th, 15, 16**
Rumex patientia L. **H, 4, 16, 24, 31**
Rumex pulcher L. subsp. *pulcher* **H, 3**
Rumex sanguineus L. **H, 5, 12**
Rumex scutatus L. **H, 7**
- Polypodiaceae**
Polypodium vulgare L. subsp. *vulgare* **H, 10**

Portulacaceae

Portulaca oleracea L. **Th, 5, 16, 22**

Primulaceae

Anagallis arvensis L. var. *arvensis* **Th, 12, 16, 31**

Anagallis arvensis L. var. *caerulea* (L.) Gouan **Th, 3, 5, 16**

Anagallis arvensis L. var. *parviflora* (Hoffmanns. & Link) Ces., Pass. & Gibelli **Th, Medit., 12**

Anagallis foemina Mill. **Th, Medit., 12**

Androsace maxima L. **Th, 3, 7, 15, 16, 22, 24, 25, 28, 29, 32, 34, 35, 36**

Asterolinon linum-stellatum (L.) Duby **Th, Medit., 1, 3**

Lysimachia dubia Aiton **Th, E.Medit., 1**

Pteridaceae

Adiantum capillus-veneris L. **Pt, 1, 5, 10, 16**

Ranunculaceae

Adonis aestivalis L. subsp. *aestivalis* **Th, 1, 4, 7, 10, 11, 13, 25, 26**

Adonis aestivalis L. subsp. *parviflora* (DC.) N.Busch **Th, 3**

Adonis aleppica Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 4, 32**

Adonis annua L. **Th, Medit., 1, 5, 10, 11, 19**

Adonis dentata Delile **Th, 1, 3, 7, 12, 22, 26, 28**

Adonis eriocalycina Boiss. **Th, Ir.-Tur., 32, 36**

Adonis flammea Jacq. **Th, 1, 5, 9, 12, 15, 16, 36**

Adonis microcarpa DC. **Th, 1, 3, 5, 11, 16**

Anemone blanda Schott & Kotschy **Cr (G), 3**

Anemone coronaria L. **Cr (G), Medit., 12, 13, 15, 16, 17, 22, 28, 29, 31, 32, 35**

Ceratocephala falcata (L.) Pers. **Th, 4, 5, 9, 12, 15, 16, 23, 24, 26, 31, 32, 34, 36**

Ceratocephala testiculata (Crantz) Roth **Th, 3, 4, 9, 15, 16, 24**

Clematis cirrhosa L. **Ph, Medit., 5**

Consolida axilliflora (DC.) Schrödinger **Th, 1, 3**

Consolida coelesyriaca Mouterde **Th, Ir.-Tur., 1, 36**

Consolida glandulosa (Boiss. & A.Huet) Bornm. **Th, Ir.-Tur., End., 11**

Consolida hellespontica (Boiss.) Chater **Th, 15**

Consolida persica (Boiss.) Schrödinger **Th, 6**

Consolida raveyi (Boiss.) Schrödinger **Th, Ir.-Tur., End., 3**

Consolida scleroclada (Boiss.) Schrödinger var. *rigida* (Freyn & Sint.) P.H.Davis **Th, 6**

Consolida scleroclada (Boiss.) Schrödinger var. *scleroclada* **Th, 1, 3**

Delphinium kurdicum Boiss. & Hohen. **H, Ir.-Tur., 22, 29, 35**

Delphinium macrostachyum Boiss. ex Huth **H, Ir.-Tur., 4, 9, 15, 24**

Delphinium peregrinum L. **Th, 5, 15, 16, 36**

Nigella arvensis L. var. *caudata* Boiss. **Th, 1, 3, 7, 16, 25, 29**

Nigella orientalis L. **Th, 1**

Nigella unguicularis (Poir.) Spenn. **Th, 24, 31**

Ranunculus argyreus Boiss. **H, 1, 3, 19**

Ranunculus arvensis L. **Th, 1, 4, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 22, 23, 24, 31, 32**

Ranunculus asiaticus L. **H, 1, 3, 10, 12, 16, 17, 19, 22, 32, 34**

Ranunculus chius DC. **Th, 5**

Ranunculus constantinopolitanus (DC.) d'Urv. **H, 9**

Ranunculus cornutus DC. **Th, 3, 5, 16**

Ranunculus cuneatus Boiss. **H, 4, 22, 24, 31, 32**

Ranunculus damascenus Boiss. & Gaill. **H, Ir.-Tur., 1, 11, 16**

Ranunculus ficaria L. subsp. *ficariiformis* Rouy & Foucaud **H, 16**

Ranunculus illyricus L. subsp. *illyricus*, **H, 1, 4, 11, 19, 24**

Ranunculus kochii Ledeb. **H, Ir.-Tur., 4, 17, 24**

Ranunculus lateriflorus DC. **Th, 1**

Ranunculus macrorhynchus Boiss. subsp. *trigonocarpus* (Boiss.) P.H.Davis **H, Ir.-Tur., 1, 4, 24**

Ranunculus millefolius Banks & Sol. subsp. *millefolius* **H, 1, 3, 5, 11, 16, 19**

Ranunculus muricatus L. **Th, 5**

Ranunculus neapolitanus Ten. **H, 1, 9, 12, 15, 16**

Ranunculus repens L. **H, 36**

Ranunculus sericeus Banks & Sol. **H, Ir.-Tur., 1, 9, 15, 24**

Ranunculus sphaerospermus Boiss. & C.I.Blanche **Cr (He), 1**

Ranunculus trichophyllus Chaix **Cr (He), 3, 11, 16, 19**

Ranunculus unguis-cati P.H.Davis **H, End., 12**

Thalictrum flavum L. **H, 12**

Resedaceae

Reseda alba L. subsp. *alba* **Th, 16**

Reseda lutea L. var. *lutea* **Th, 3, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 19, 29, 32**

Reseda odorata L. **H, 5**

Rhamnaceae

Paliurus spina-christi Mill. **Ph, 5, 19**

Rhamnus punctata Boiss. subsp. *punctata* **Ph, E.Medit., 5, 16**

Rosaceae

Amygdalus arabica Olivier **Ph, Ir.-Tur., 1, 5, 12, 15, 16, 19, 36**

Amygdalus communis L. **Ph, 9, 12, 19**

Amygdalus lycioides Spach var. *lycioides* **Ph, 1, 9, 12, 13, 15, 16, 36**

Amygdalus orientalis Mill. **Ph, Ir.-Tur., 5, 19**

Cerasus mahaleb (L.) Mill. var. *mahaleb* **Ph, 9**

Cerasus microcarpa (C.A.Mey.) Boiss. subsp. *tortuosa* (Boiss. & Hausskn.) Browicz **Ph, Ir.-Tur., 1, 4, 5, 22, 23, 32, 35**

Cotoneaster nummularius Fisch. & C.A.Mey. **Ph, 4, 23, 24**

Crataegus azarolus L. var. *azarolus* **Ph, 4, 7, 9, 13, 16, 22, 23, 35**

Crataegus monogyna Jacq. var. *monogyna* **Ph, 1, 5, 9, 12, 13, 15, 16, 19, 23, 24, 36**

Crataegus orientalis M.Bieb. subsp. *orientalis* **Ph, 7, 24**

Crataegus orientalis M.Bieb. subsp. *szovitsii* (Pojark.) K.I.Chr. **Ph, Ir.-Tur., 5**

Geum urbanum L. **H, Euro-Sib., 5, 10**

Potentilla recta L. **H, 4, 24, 31**

Potentilla reptans L. **H, 5, 10, 16**

Potentilla speciosa Willd. **H, 12**

Pyracantha coccinea M.Roem. **Ph, 12**

Pyrus syriaca Boiss. var. *syriaca* **Ph, 4**

Rosa canina L. **Ph, 4, 9, 10, 23, 24, 32**

Rosa gallica L. **Ph, 12**

Rosa vanheuckeriana Crép. var. *vanheuckeriana* **Ph, Ir.-Tur., 24**

Rosa phoenicia Boiss. **Ph, E.Medit., 5, 12**

Rosa pulverulenta M.Bieb. **Ph, 5**

Rubus sanctus Schreb. **Ph, 5, 7, 12, 16, 19, 24**

Sanguisorba minor Scop. subsp. *balearica* (Nyman) Muñoz Garm. & C.Navarro **H, 3, 5**

Sanguisorba minor Scop. subsp. *lasiocarpa* (Boiss. & Hausskn.) Nordborg **H, 1, 3, 11, 13, 16, 19, 22, 24, 31**

Sanguisorba minor Scop. subsp. *minor* **H, 7, 25**

Sanguisorba officinalis L. **H, 36**

Sanguisorba verrucosa (G.Don) Ces. **H, 1, 4, 5, 9, 12, 15, 19, 22, 29, 32, 34, 35**

Rubiaceae

Asperula arvensis L. **Th, Medit., 26**

Asperula orientalis Boiss. & Hohen. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 7, 9, 12, 15, 16, 22, 23, 24, 31, 32, 36**

Asperula tenella Degen **H, 36**

Callipeltis cucullaria (L.) DC. **Th, Ir.-Tur., 1, 3, 7, 9, 15, 22, 23, 24, 28, 29, 31, 32, 35**

Crucianella exasperata Fisch. & C.A.Mey. **Th, Ir.-Tur., 7, 24, 25**

Cruciata articulata (L.) Ehrend. **Th, Ir.-Tur., 1, 5, 12, 15**

Cruciata taurica (Willd.) Ehrend. **Ch, Ir.-Tur., 1, 4, 7, 9, 15, 16, 24, 25, 28, 29, 31, 32, 36**

Galium aparine L. **Th, 7, 9, 10, 16, 22, 24, 31**

Galium bracteatum Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 9, 15, 29**

Galium canum DC. subsp. *canum* **Ch, E.Medit., 1, 7, 12, 16**

Galium canum DC. subsp. *ovatum* Ehrend. **Ch, E.Medit., 1, 12, 15, 19**

Galium cappadocicum Boiss. **H, End., 15**

Galium cassium Boiss. **Th, E.Medit., 3, 9, 15, 16**

Galium consanguineum Boiss. **H, Ir.-Tur., 4, 23**

Galium haussknechtii Ehrend. **Th, Ir.-Tur., 4**

Galium hierosolymitanum L. **Th, E.Medit., 1**

Galium mite Boiss. & Hohen. **Ch, Ir.-Tur., 1, 10**

Galium murale (L.) All. **Th, Medit., 1**

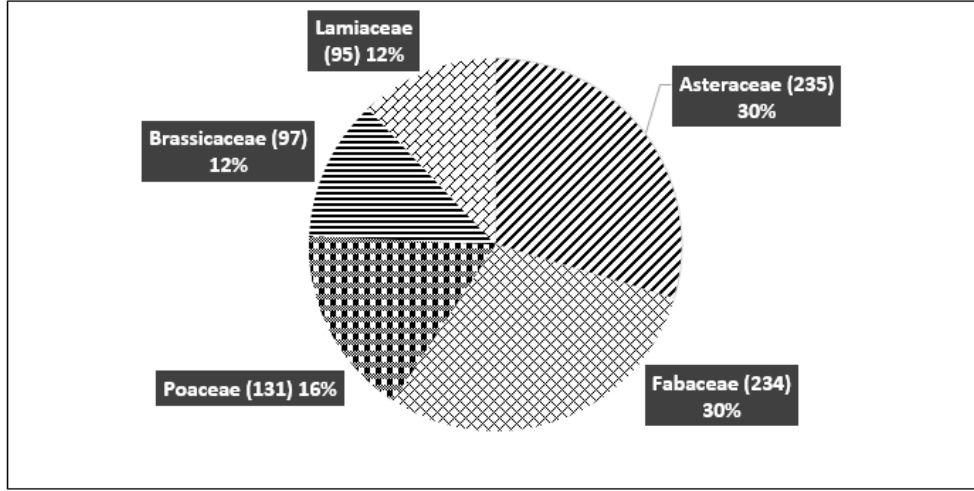
Galium nigricans Boiss. **Th, Ir.-Tur., 1, 5**

Galium penicillatum Boiss. **Th, E.Medit., 1**

- Galium scabrifolium* (Boiss.) Hausskn. **H, E.Medit., End., 13**
Galium scopulorum Schönb.-Tem. **H, Ir.-Tur., End., 1**
Galium setaceum Lam. **Th, 1, 3**
Galium spurium L. subsp. *spurium* **Th, Euro-Sib., 16, 36**
Galium tenuissimum M.Bieb. **Th, 23, 24, 31**
Galium tricornerutum Dandy **Th, Medit., 1, 5, 7, 12, 16, 22, 23, 32, 35**
Galium verticillatum Danthoine ex Lam. **Th, Medit., 3**
Galium verum L. subsp. *verum* **H, Euro-Sib., 1, 5, 11, 15**
Mericarpaea ciliata (Banks & Sol.) Eig **Th, 1, 2, 3**
Plocama calabrica (L.f.) M.Backlund & Thulin **Ch, Medit., 5**
Rubia tenuifolia d'Urv. subsp. *doniittii* (Griseb.) Ehrend. & Schönb.-Tem. **Ph, E.Medit., 1, 5**
Rubia tinctorum L. **H, Ir.-Tur., 5**
Sherardia arvensis L. **Th, Medit., 1, 3, 12, 36**
Theligonum cynocrambe L. **Th, 3**
Valantia hispida L. **Th, Medit., 1, 3, 5**
- Rutaceae**
Haplophyllum myrtifolium Boiss. **H, Ir.-Tur., End., 5**
Haplophyllum pilostylum Spach **H, Ir.-Tur., 1**
Haplophyllum telephioides Boiss. **H, Ir.-Tur., End., 36**
Haplophyllum tuberculatum (Forssk.) A.Juss. **H, 1**
Ruta buxbaumii Poir. **H, 3, 4, 5, 7**
Ruta chalepensis L. **Ch, 5**
Ruta thesioides Fisch. ex DC. **H, 22, 35**
- Salicaceae**
Populus euphratica Olivier **Ph, 1, 5**
Salix acmophylla Boiss. **Ph, Ir.-Tur., 1, 9, 12**
Salix alba L. subsp. *alba* **Ph, Euro-Sib., 1, 5**
- Santalaceae**
Chrysothesium stelleroides (Jaub. & Spach.) Hendrych **H, Ir.-Tur., End., 36**
Osyris alba L. **Ph, Medit., 5**
Thesium humile Vahl **Th, Medit., 5**
Thesium macranthum Fenzl **H, Ir.-Tur., 1, 25**
Thesium procumbens C.A.Mey. **H, 36**
- Scrophulariaceae**
Scrophularia canina L. subsp. *bicolor* (Sm.) Greuter **H, E.Medit., 1, 9, 11, 13, 19, 36**
Scrophularia libanotica Boiss. subsp. *armena* R.R.Mill. **H, Ir.-Tur., End., 1, 4, 24**
Scrophularia libanotica Boiss. subsp. *libanotica* var. *libanotica* **H, E.Medit., 22, 28, 31, 35**
Scrophularia mesopotamica Boiss. **H, Ir.-Tur., End., 1, 4, 5, 7, 15, 24, 29**
Scrophularia peyronii Post **Ch, E.Medit., 1, 3**
Scrophularia scariosa Boiss. **H, Ir.-Tur., 5**
Scrophularia striata Boiss. **Ch, Ir.-Tur., 1, 5**
Scrophularia xanthoglossa Boiss. var. *decipiens* (Boiss. & Kotsch.) Boiss. **H, Ir.-Tur., 1, 12**
Scrophularia xylorrhiza Boiss. & Hausskn. **H, Ir.-Tur., 1, 15, 28, 32**
Verbascum agrimoniifolium (C.Koch) Hub.-Mor. subsp. *agrimoniifolium* **H, Ir.-Tur., 1, 16, 36**
Verbascum alepense Benth. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 5, 16, 36**
Verbascum anastasii Nábělek **H, Ir.-Tur., End., 3**
Verbascum diversifolium Hochst. **H, Ir.-Tur., End., 1, 3, 5**
Verbascum galilaeum Boiss. **H, E.Medit., 5**
Verbascum geminiflorum Hochst. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 4, 19**
Verbascum glomeratum Boiss. **H, Ir.-Tur., 3**
Verbascum kotschyi Boiss. & Hohen. **H, Ir.-Tur., 1, 4, 5, 7, 13, 15, 16, 19, 22, 28, 32, 34, 35**
Verbascum laetum Boiss. & Hausskn. **H, Ir.-Tur., 1**
Verbascum lasianthum Benth. **H, 4, 23, 24, 31**
Verbascum orientale (L.) All. subsp. *orientale* **Th, E.Medit., 1, 5, 9, 11, 15**
Verbascum sinuatum L. subsp. *sinuatum* var. *adenosepalum* Murb. **H, E.Medit., 5**
Verbascum stepporum Hub.-Mor. **H, Ir.-Tur., End., 1, 3, 19**
Verbascum tenue Murb. **H, Ir.-Tur., End., 1, 5, 7, 12, 16, 25, 31**
Verbascum tripolitanum Boiss. **H, E.Medit., 3**
- Solanaceae**
Datura stramonium L. **Th, 4, 5, 16**

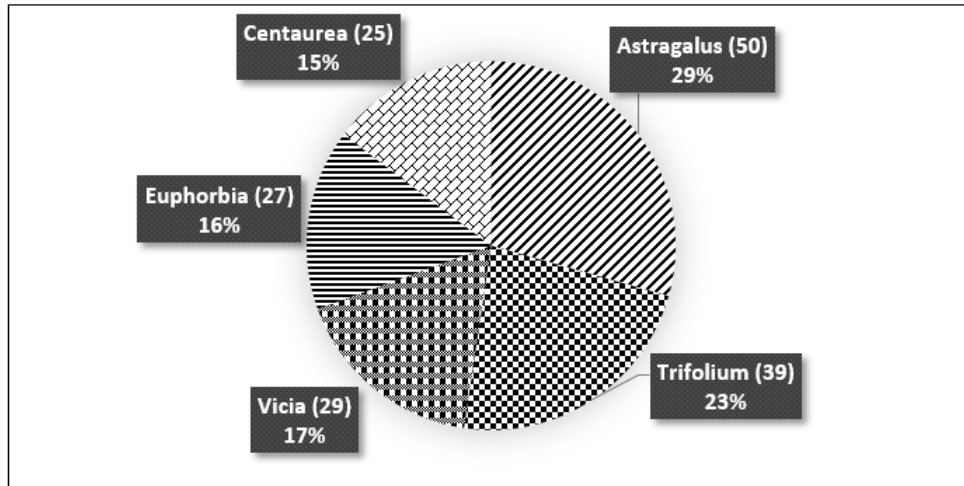
- Hyoscyamus albus* L. **Th, Medit., 5, 10**
Hyoscyamus aureus L. **H, E.Medit., 1, 10, 32**
Hyoscyamus niger L. **H, 1, 9, 10, 12, 15**
Hyoscyamus reticulatus L. **H, Ir.-Tur., 1, 3, 10, 11, 16, 22**
Lycium anatolicum A.Baytop & R.R.Mill **Ph, Ir.-Tur., End., 1, 5, 10, 12**
Lycium depressum Stocks **Ph, Ir.-Tur., 1, 5, 10**
Lycium shawii Roem. & Schweinf. var. *leptophyllum* (Dunal) Täckh. & Boulos **Ph, Ir.-Tur., 5**
Physalis alkekengi L. **H, 15**
Physalis angulata L. **Th, 5**
Physalis philadelphica Lam. **Th, 5**
Solanum alatum Moench **Th, 5, 10**
Solanum americanum Mill. **Th, 5, 15, 16, 26**
- Tamaricaceae**
Tamarix smyrnensis Bunge **Ph, 4, 5, 10, 11, 12, 16, 31**
Tamarix tetrandra M.Bieb. **Ph, 5**
- Typhaceae**
Typha domingensis (Pers.) Steud. **Cr (He), 3, 5, 16, 31**
Typha lugdunensis P.Chabert **Cr (He), Euro-Sib., 5**
- Thymelaeaceae**
Thymelaea gussonei Boreau **Th, Medit., 1, 3**
Thymelaea mesopotamica (C.Jeffrey) B.Peterson **Th, Ir.-Tur., 1**
Thymelaea passerina (L.) Coss. & Germ. **Th, 5**
- Urticaceae**
Parietaria judaica L. **H, 1, 3, 5, 15, 16, 24, 31**
Parietaria lusitanica L. **Th, Medit., 5, 32**
Parietaria officinalis L. **H, Euro-Sib., 7, 22**
Urtica dioica L. subsp. *dioica* **H, Euro-Sib., 3, 4, 5, 10, 15, 16, 24, 31, 36**
Urtica pilulifera L. **Th, Medit., 3, 5, 22, 32**
Urtica urens L. **Th, 5**
- Verbenaceae**
Phyla canescens (Kunth) Greene **H, 1**
Phyla nodiflora (L.) Greene **H, 16**
Verbena officinalis L. var. *officinalis* **H, 1, 5, 12, 16, 36**
Verbena supina L. **Th, 1, 3, 5**
- Violaceae**
Viola alba Besser subsp. *dehnhardtii* (Ten.) W.Becker **H, 3**
Viola arvensis Murray **Th, 36**
Viola modesta Fenzl **Th, 1, 4, 9, 10, 15, 24, 31, 32**
Viola parvula Tineo **Th, 4**
Viola pentadactyla Fenzl **Th, Ir.-Tur., 3**
- Vitaceae**
Vitis vinifera L. **Ph, 12, 15, 19, 36**
- Xanthorrhoeaceae**
Asphodeline brevicaulis (Bertol.) J.Gay ex Baker subsp. *brevicaulis* **Cr (G), E.Medit., 1, 3, 15, 17, 32, 34**
Asphodeline damascena (Boiss.) Baker subsp. *gigantea* Tuzlaci **Cr (G), Ir.-Tur., End., 1, 17, 22, 35**
Asphodelus aestivus Brot. **Cr (G), Medit., 1, 5, 13, 15, 16, 17, 19**
Eremurus spectabilis M.Bieb. **Cr (G), Ir.-Tur., 4, 17, 24**
- Zygophyllaceae**
Fagonia olivieri DC. **Ch, Ir.-Tur., 12**
Tribulus terrestris L. **Th, 3, 5, 16, 22, 31, 36**
Zygophyllum fabago L. **H, Ir.-Tur., 5, 10, 12**

Yapılan tarama sonucunda tespit edilen taksonların ait oldukları familyalara bakıldığında ilk beşi sırasıyla Asteraceae, Fabaceae, Poaceae, Brassicaceae ve Lamiaceae oluşturmaktadır (Şekil 2).



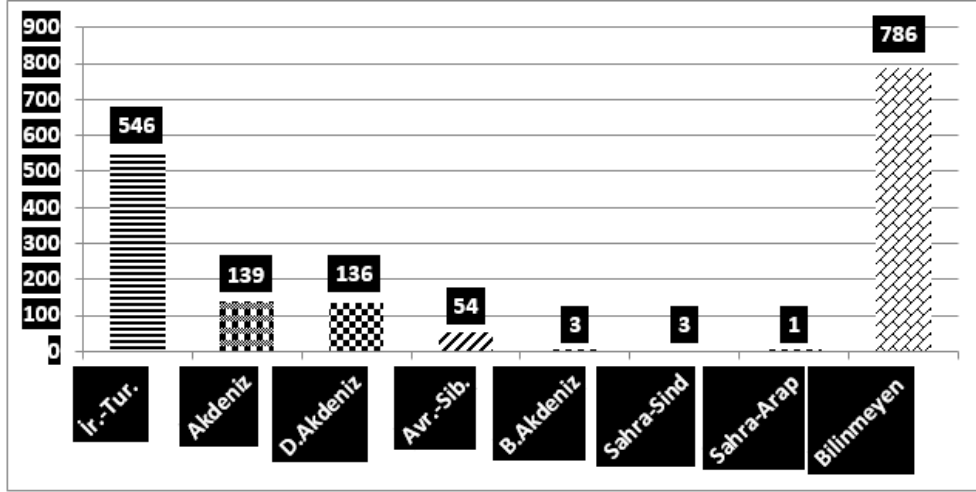
Şekil 2. Şanlıurfa florasında takson sayısına göre ilk beş familya

Çalışma kapsamında tespit edilen cinslerden ilk beş sırayı alan taksonlar ise *Astragalus* L., *Trifolium* L., *Euphorbia* L., *Centaurea* L. ve *Vicia* L.'dir (Şekil 3).



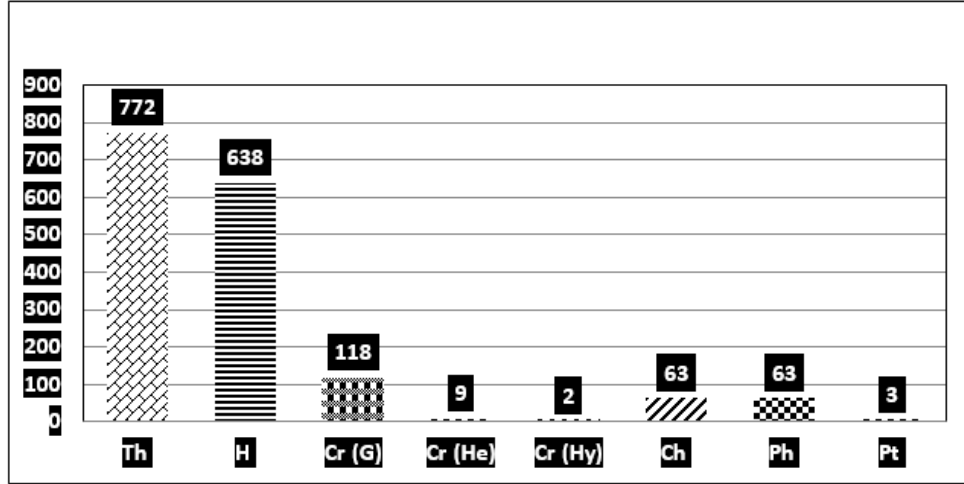
Şekil 3. Şanlıurfa florasında takson sayısına göre ilk beş cins

Tespit edilen taksonların korolojilerine bakıldığında İran-Turan, Akdeniz, Doğu Akdeniz ve Avrupa-Sibirya elementleri şeklinde bir sıralama ortaya çıkmaktadır. Bununla beraber Türkiye coğrafyasında yayılış alanı olmayan ancak Şanlıurfa florasında tespit edilen bazı taksonların Sahra-Sind, Sahra-Arap ile Batı Akdeniz elementi olduğu görülmektedir (Şekil 4).



Şekil 4. Şanlıurfa florasındaki taksonların fitocoğrafik bölgelere dağılımı

Tespit edilen taksonların hayat formları Raunkiaer [38]'e göre değerlendirilmiş olup, terofit (Th), hemikriptofit (H), kriptofit (Cr-G, Cr-He, Cr-Hy), kamefit (Ch) ve fanerofit (Ph) şeklinde bir sıralama oluşmuştur. Ayrıca bu taksonlardan 3 tanesi eğrelti (Pt)'dir (Şekil 5).



Şekil 5. Şanlıurfa florasındaki taksonların Raunkiaer [38] hayat formları

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışma ile Şanlıurfa ili sınırları içinde 2000'li yıllarından itibaren giderek artan bir şekilde devam eden botanik çalışmaları (flora, vejetasyon, yeni kayıt) taranarak Şanlıurfa florasını oluşturan taksonlara ait kapsamlı bir liste elde edilmiştir. Bu çalışma kapsamında tespit edilen taksonların korolojileri, hayat formu ve endemizm açısından değerlendirilmeleri yapılmıştır.

Şanlıurfa ilinde Türkiye Florası [1a, 1b, 1c] adlı esere göre 688 takson kayıtlı iken bilimsel yayınların taranması neticesinde bu sayının 1668 olduğu görülmüştür. Yine bu esere [1a, 1b, 1c] göre 47 takson endemik olarak kayıtlı iken bu sayının da taranan bilimsel çalışmalara göre 107 olduğu tespit edilmiştir.

Çalışma kapsamında tespit edilen taksonların ait oldukları familya bakımından sıralamasına bakıldığında ilk beş sırayı Asteraceae, Fabaceae, Poaceae, Brassicaceae ve Lamiaceae familyalarının oluşturduğu tespit edilmiştir. Genel olarak Türkiye Florası [1a, 1b, 1c]'na göre takson sayısı yönünden en zengin familyaların ilk beşi Asteraceae, Fabaceae, Lamiaceae, Brassicaceae ve Poaceae şeklindedir. Burada Poaceae familyasının üçüncü sırada olmasının nedeni olarak çalışma alanı olan Şanlıurfa'nın baklagillerin ve buğdaygillerin gen merkezi olarak kabul edilen bir bölgede yer alması gösterilebilir.

Tespit edilen taksonlar cins bakımından değerlendirildiğinde ilk beş sırayı *Astragalus* L., *Trifolium* L., *Vicia* L., *Euphorbia* L. ve *Centaurea* L. almaktadır. Dikkat edilirse ilk üç sıradaki taksonlar

Fabaceae familyasından olup, bu sonuç yörelin baklagillerin gen merkezi sınırları içerisinde olduğu görüşünü destekler niteliktedir.

Şanlıurfa ili İran-Turan fitocoğrafik bölgesinde yer almaktadır. Tespit edilen taksonların korolojilerine baktığımızda İran-Turan, Akdeniz, Doğu Akdeniz ve Avrupa-Sibirya elementleri şeklinde bir sıralama göze çarpmaktadır. Burada İran-Turan elementlerinin ilk sırada oluşu bu görüşü doğrular niteliktedir.

Tespit edilen taksonları hayat formları bakımından bir değerlendirilmesi yapıldığında terofitler hariç hemikriptofitlerin, kriptomfitlerin ve kamefitlerin sayıca öne çıktığı görülmektedir. İran-Turan fitocoğrafik bölgesinde fizyonomiye egemen olan hayat formları hemikriptofit ve kamefitlerdir. Bu durum taksonların hayat formları bakımından da çalışma alanının İran-Turan fitocoğrafik bölgesinin içinde olduğunun diğer bir kanıtı olarak dikkat çekmektedir.

Türkiye'deki toplam endemik takson sayısı 3649'dur ve genel endemizm oranı % 31.8'dir [40]. Bu çalışmada ise tespit edilen endemik takson sayısı 107 olup, endemizm oranı % 6'dır. Bu sonuca göre Şanlıurfa ilindeki endemizm oranı oldukça düşüktür. Bunun başlıca nedenler arasında Şanlıurfa topografik yapısının (özellikle güney kesimleri) sade oluşu ilk sıradadır. Bunun yanında ilin komşu bir ülke ile sınırı olması da endemizm oranının düşük çıkmasında diğer önemli bir etkidir.

Şanlıurfa florasında tespit edilen 23 takson Türkiye Bitkiler Listesi-Damarlı Bitkiler [40]'e göre endemik statüsünü kaybetmiştir. Ayrıca *Onopordum boissierianum*, *O. isaurica*, *Scozonera semicana* ve *Hesperis syriaca* taksonları bu esere [40] göre endemik iken The Euro+Med PlantBase [41]'de başka ülkelerden lokalite kayıtlarının tespit edilmesi nedeniyle endemik statüsünden çıkmışlardır.

Sonuç olarak Şanlıurfa ilinde floristik ve vejetasyon çalışmaları devam etmektedir. Bunun neticesinde de Şanlıurfa ilinin florasına dahil edilebilecek daha çok taksonun olacağı tahmin edilmektedir. Bu çalışma ile Şanlıurfa florasını ilgilendiren yapılmış tüm araştırmalarda tespit edilen taksonlar bir liste halinde sunulmuş olup, bunun konu ile ilgilenen tüm araştırmacılara önemli bir kolaylık ve katkı sağlayacağı ümit edilmektedir.

Teşekkür

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde maddi destek sağlayan Harran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Komisyonu (Proje No: 13152)'na katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1a] Davis P.H. (Ed.) 1965-1985. Flora of Turkey and the East Aegean Islands, Vols. 1-9. Edinburgh University Press, Edinburgh.
- [1b] Davis P.H., Mill R.R., Tan K. (Eds.) 1988. Flora of Turkey and the East Aegean Islands, Vol. 10 (supplement 1). Edinburgh University Press, Edinburgh.
- [1c] Güner A., Özhatay N., Ekim T., Başer K.H.C. 2000. Flora of Turkey and the East Aegean Islands, Vol. 11 (supplement 2). Edinburgh University Press, Edinburgh.
- [2] Aytaç Z., Adıgüzel N. 1999. A New Genus (*Mericalpaea* Boiss.) Record from Turkey. Turkish Journal of Botany, 23: 149-150.
- [3] Adıgüzel N., Aytaç Z. 2001. Flora of Ceylanpınar State Farm (Şanlıurfa-Turkey). Flora Mediterranea, 11: 333-361.
- [4] Ertekin A.S. 2002. Karacadağ Bitki Çeşitliliği. Sürdürülebilir Kırsal ve Kentsel Kalkınma Derneği Yayını, 117s. Diyarbakır.
- [5] Aslan M. 2002. Birecik Baraj Gölü Alanı Bitkileri, Tehlike Sınırları ve Korunması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 194s, Adana.
- [6] Tugay O., Öztürk F. 2003. Doğu ve Güneydoğu Anadolu Florasına Katkılar. Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Dergisi, 22: 7-17.
- [7] Akan H., Kaya Ö.F., Eker İ., Cevheri C. 2005. The Flora of Kaşmer Dağı (Şanlıurfa). Turkish Journal of Botany, 29 (4): 291-310.
- [8] Akan H., Eker İ. 2005. A New Record for Turkey: *Colchicum crocifolium* Boiss., with Some Contributions to the Description of Species. Belgian Journal of Botany, 138 (1): 93-96.
- [9] Aydoğdu M., Akan, H. 2005. The Flora of Kalecik Mountain (Şanlıurfa, Turkey). Turkish Journal of Botany, 29: 155-174.

- [10] Aslan M., Atamov V. 2006. Flora and Vegetation of Stony Walls in South-East Turkey (Şanlıurfa). *Asian Journal of Plant Sciences*, 5 (1): 153-162.
- [11] Parmaksız A., Atamov V., Aslan M. 2006. The Flora of Osmanbey Campus of the Harran University. *Journal of Biological Sciences*, 6 (5): 793-804.
- [12] Atamov V., Aslan M., Ayalp G. 2007. Flora of Mezra City (Birecik, Şanlıurfa-Turkey). *Asian Journal of Plant Sciences*, 6 (2): 225-238.
- [13] Atamov V., Aslan M., Cevheri C., Çetin E. 2007. Contribution to the Flora of Fatik Mountain (Şanlıurfa-Turkey). *Asian Journal of Plant Sciences*, 6 (1): 1-11.
- [14] Akan H., Balos M.M. 2008. Check-List of the Genus *Biarum* Schott in the Flora of Turkey, with A New Record for Turkey: *Biarum syriacum* (Spreng.) H.Riedl. *Turkish Journal of Botany*, 32: 305-310.
- [15] Korkut M.M, Akan H., Balos M.M. 2008. Arat Dağı Florası (Birecik, Şanlıurfa/Türkiye). *Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 31: 67-86.
- [16] Balos M.M., Akan H. 2008. Flora of the Region between Zeytinbahçe and Akarçay (Birecik, Şanlıurfa, Turkey). *Turkish Journal of Botany*, 32: 201-226.
- [17] Eker İ., Koyuncu M., Akan H. 2008. The Geophytic Flora of Şanlıurfa Province, Turkey, *Turkish Journal of Botany*, 32: 367-380.
- [18] Mırdeslioğlu M.N. 2008. Şanlıurfa İlinin Leguminosae Familyası. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 72s., Şanlıurfa.
- [19] Atamov V., Aslan M., Aydın N., 2009. Direkli Tepeleri (Şanlıurfa) Florası. *Ot Sistematik Botanik Dergisi*, 6: 97-114.
- [20] Cabi E., Doğan M. 2009. A First Vouchered Wild Record for the Flora of Turkey: *Aegilops juvenalis* (Thell.) Eig (*Poaceae*). *Turkish Journal of Botany*, 33: 447-452.
- [21] Freitag H., Atamov V., Çetin E., Aslan M. 2009. The genus *Halothamnus* Jaub. & Spach (*Chenopodiaceae*) in Turkey. *Turkish Journal of Botany*, 33: 325-334.
- [22] Kaya Ö.F., Ertekin A.S. 2009. Flora of the Protected Area at the Tek Tek Mountains (Şanlıurfa-Turkey). *Ot Sistematik Botanik Dergisi*, 16 (2): 79-96.
- [23] Kaya Ö.F., Ketenoğlu O., Bingöl M.Ü. 2009. A Phytosociological Investigation on Forest and Dry Stream Vegetation of Karacadağ (Şanlıurfa/Diyarbakır). *Kastamonu University Journal of Forestry Faculty*, 9 (2): 157-170.
- [24] Kaya Ö.F., Ketenoğlu O. 2010. A Syntaxonomical and Synecological Research on the Steppe Vegetation of the Karacadağ Mountain (Şanlıurfa / Diyarbakır). *Ecologia Mediterranea*, 36 (1): 45-62.
- [25] Kaya Ö.F. 2010. Kaşmer Dağı (Şanlıurfa)'nın Step Vegetasyonu Üzerine Sintaksonomik Bir Çalışma. *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 10 (1): 1-11.
- [26] Kaya Ö.F., Çetin E., Aydoğdu M., Ketenoğlu O., Atamov V. 2010. Syntaxonomical Analyses of the Secondary Vegetation of Harran Plain (Şanlıurfa/Turkey) Ensuing Excessive Irrigation by Using GIS and Remote Sensing. *Ekoloji*, 75: 1-14.
- [27] Eker İ., Koyuncu M. 2011. *Allium olivieri* Boiss. (*Alliaceae*), A New Taxon to Turkey, with Contributions to its Taxonomy. *Acta Societatis Botanicorum Poloniae*, 80 (4): 275-277.
- [28] Kaya Ö.F. 2011. New Steppic Syntaxa from Southeastern Anatolia (Şanlıurfa, Turkey). *Acta Botanica Gallica*, 158 (2): 189-204.
- [29] Kaya Ö.F., Ketenoğlu O., Yetim S. 2011. A Synecological and Syntaxonomical Research of the Secondary Vegetation Caused by Overgrazing on Arat Mountain (Şanlıurfa, Turkey). *Acta Botanica Gallica*, 158 (1): 13-25.
- [30] Kaya Ö.F., Ertekin A.S. 2012. A New Hybrid Record for Turkey: *Phlomis x praetervisata* Rech.f. (*Lamiaceae*). *Ot Sistematik Botanik Dergisi*, 19 (2): 67-74.
- [31] Cevheri C. 2012. Çaylarbaşı (Şanlıurfa)'nın Çayır Vegetasyonu Üzerine Floristik Bir Araştırma. *Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 15 (4): 9-22.
- [32] Akıl A., Kaya Ö.F. 2013. Kızılkuyu Yaban Hayatı Geliştirme Sahası (Şanlıurfa) Florası. *Ot Sistematik Botanik Dergisi*, 20 (1): 87-110.
- [33] Abak F., Akan H. 2014. The Flora of Asteraceae Family in Şanlıurfa/Turkey. *Biological Diversity and Conservation*, 7 (1): 68-78.
- [34] Kaya Ö.F. 2014. A Phytosociological Analysis on Kızılkuyu Wildlife Development Area (Şanlıurfa/Turkey). *Management of Sustainable Development*, 5 (2): 13-20.

- [35] Kaya Ö.F. 2014. Phytosociological Analysis on the National Park of the Tek Tek Mountains, (Şanlıurfa, Turkey). *Bangladesh Journal of Botany*, 43 (1): 27-35.
- [36] Akan H., Ayaz H. 2016. Gölpınar (Şanlıurfa-Türkiye) Mesire Yeri Florası ve Etrafındaki Köylerin Etnobotanik Özellikleri. *Bağbahçe Bilim Dergisi*, 2 (3): 19-56.
- [37] Yıldırım H., Balos M., Altıoğlu Y., Akan H., 2016. *Biarum aleppicum* J. Thiébaud (Araceae): Türkiye için Yeni Bir Tür Kaydı. *Bahçe Bilim Dergisi*, 3 (1): 41-46.
- [38] Raunkiær C. 1934. *The Life Forms of Plants and Statistical Plant Geography*. Clarendon Press, 632p, Oxford.
- [39] Brummitt R.K., Powell C.E. (Eds.) 1992. *Authors of Plant Names. A List of Authors of Scientific Names of Plants, with Recommended Standard Form of their Names Including Abbreviations*. Royal Botanic Gardens, 732p. Kew.
- [40] Güner A., Aslan S., Ekim T., Vural M., Babaç, M.T. (Eds.). 2012. *Türkiye Bitkiler Listesi (Damarlı Bitkiler)*. Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını, 1290s. İstanbul.
- [41] The Euro+Med PlantBase - the information resource for Euro-Mediterranean plant diversity 2019. <https://ww2.bgbm.org/EuroPlusMed/query.asp> (Erişim Tarihi: 19.08.2019).

Derleme Makalesi / Review Article

Katmanlı İmalat ile Üretilen Metal Malzemelerin Kaynak Kabiliyeti

Kadir AYDIN^{1*}, Mustafa KARAMOLLA²

¹*Dumlupınar Üniversitesi Simav Meslek Yüksekokulu, Kütahya, Türkiye*

²*Manisa Celal Bayar Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, Manisa, Türkiye*
(ORCID: 0000-0001-5701-8058 (ORCID: 0000-0002-0196-9820)

Öz

Katmanlı imalat teknolojisine olan ilgi son yıllarda artış göstermektedir. Katmanlı imalat tekniği, geleneksel imalat yöntemlerinin aksine malzeme eksiltme değil de, malzeme eklenmesi prensibine dayanmaktadır. Yüksek tasarım serbestliği, artık malzeme oluşmaması, kullanıcıya özel ürünlerin imal edilebilmesi, tasarımdan imalata geçiş süresinin düşük olması, hücresel yapılar ve optimum tasarımlar ile daha hafif ürün elde edilebilmesi katmanlı imalat tekniğinin avantajlarından. Bunun yanında katmanlı imalat tekniğinin bir takım dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi katmanlı imalat ile üretilen ürünlerin boyutlarının sınırlı olmasıdır. Araştırmacılar bu problemi ortadan kaldırmak amacıyla katmanlı imalat tekniği ile üretilen metalik malzemeleri kaynak yöntemiyle birleştirerek çalışmalar yapmaktadır. Bu çalışmada lazer ergitme-sinterleme ve elektron ışını ergitme yöntemleri kullanılarak üretilen malzemelerin kaynak kabiliyetinin araştırıldığı çalışmalar derlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Katmanlı imalat, Kaynak, Metal malzemeler.

Welding Capability of Metal Materials Produced by Additive Manufacturing

Abstract

The interest in additive manufacturing technology has increased in recent years. The additive manufacturing technique is based on the principle of adding material, not material reduction, as opposed to conventional manufacturing methods. High design freedom, no residual material, the manufacture of user-specific products, the low transition time from design to manufacturing, the ability to obtain lighter products with the cellular structures and optimum designs are among the advantages of the additive manufacturing technique. In addition, there are some disadvantages of the additive manufacturing technique. One of them is the limited size of the products produced by additive manufacturing. In order to eliminate this problem, researchers have been working by joining the metallic materials produced by the additive manufacturing technique with the welding method. In this study, studies on the welding ability of the materials produced by using laser melting-sintering and electron beam melting methods were collected.

Keywords: Additive manufacturing, Welding, Metal materials.

1. Giriş

Katmanlı imalat; üç boyutlu olarak hazırlanan tasarımları (CAD) birikimli (eklemeli) olarak imal eden üretim tekniği olarak tanımlanmaktadır [1]. Bu üretim yöntemi üç boyutlu üretim, hızlı prototipleme, eklemeli imalat olarak da adlandırılmaktadır [2]. Katmanlı imalat yönteminin medikal, mimari, havacılık ve otomotiv sektöründe kullanım alanı giderek artmaktadır [3]. Katmanlı imalatın işlem basamakları Şekil 1’de verilmiştir. İlk basamakta üretilmesi istenen parçanın 3 boyutlu CAD modeli oluşturulur. İkinci basamakta 3 boyutlu CAD model bir arayüz program vasıtasıyla STL dosyasına dönüştürülür. Üçüncü basamakta ise 3 boyutlu fiziksel model dilimlenerek basit bir şekilde gösterilmesi sağlanmaktadır. İmalata hazır olan modelin verisi makineye gönderilir ve eklemeli olarak imalat

*Sorumlu yazarkadir.aydin@dpu.edu.tr

Geliş Tarihi: 10.03.2019, Kabul Tarihi:11.07.2019

gerçekleştirilir. Son olarak imalatı tamamlanan parça kesici bir cisim vasıtasıyla tezgah tablasından ayrılmaktadır [4, 5].



Şekil 1. Katmanlı imalat yönteminin işlem basamakları [6]

Metalik malzemelerin katmanlı imalat tekniği ile üretiminde birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler seçici lazer ergitme, seçici lazer sinterleme, elektron ışını ergitme, direk metal biriktirme ve tel ark eklemeli imalat olarak sıralanabilmektedir [7]. Metalik malzemelerin katmanlı imalatı hammadde kullanım tipi ve ısı kaynağına göre karakterize edilebilmektedir. Hammadde kullanımı toz veya tel şeklinde ayrılırken, ısı kaynağı lazer ışını ve elektron ışını olarak sınıflandırılmaktadır [8-9].

Birçok avantaja sahip olmasından dolayı katmanlı imalat tekniğinin kullanımı son yıllarda artış göstermiştir. Kompleks yapıları parçaların üretilebilmesi, yeni ürünlerin imalatında kalıp yapımına ihtiyaç duyulmaması, tasarım imalat arası sürenin düşük olması, talebe özel ürün oluşturulabilmesi ve artık malzeme oluşmaması bu avantajlardan bazılarıdır [10]. Bunun yanında katmanlı imalat tekniğinin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bu dezavantajlardan bir tanesi de bu yöntemle üretilen parçaların boyutsal sınırlamalara sahip olmasıdır. Katmanlı imalat tekniği ortalama 0.02 m^3 hacminde parçaların üretilebilmesine olanak sağlamaktadır [11]. Bu problemi ortadan kaldırmak amacıyla küçük boyutta üretilen parçalar kaynak yöntemiyle birleştirilerek daha büyük parçalar haline getirilebilmektedir. Bu çalışmada katmanlı imalat ile üretilen metalik malzemelerin kaynakla birleştirilmesi sonucu mikroyapı ve mekanik özelliklerindeki değişimlerin araştırıldığı çalışmalar derlenmiştir.

2. Katmanlı İmalat ile Üretilen Malzemelerin Kaynağı

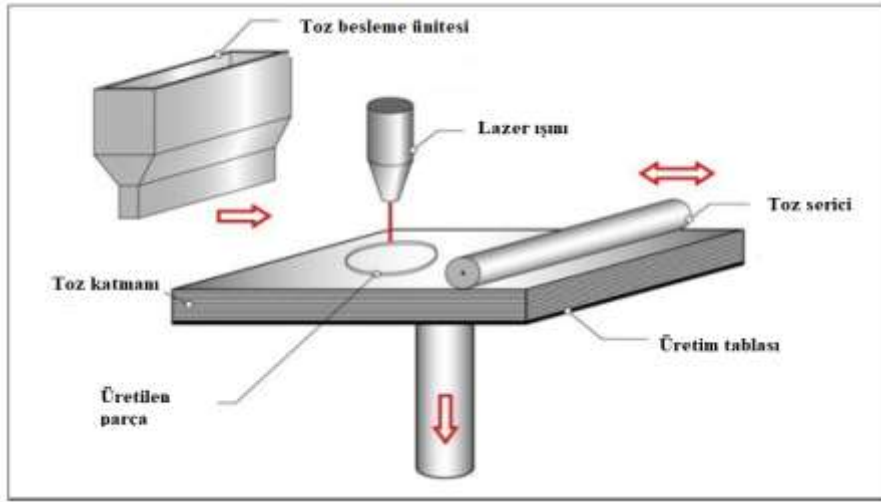
Literatür araştırmalarından metalik malzemelerin lazer ve elektron ışını vasıtasıyla ergitilerek veya sinterlenerek elde edildiği tespit edilmiştir. Bu parçaların ancak sınırlı boyutlarda üretilebildiği ve bu nedenle üretilen parçaların kaynak yöntemiyle birleştirilerek daha büyük boyutlar elde edilebileceği anlaşılmıştır. Katmanlı imalat (Kİ) tekniğinin henüz yeni bir üretim tekniği olmasından dolayı bu konuda yapılan araştırmaların yeterli seviyede olmadığı anlaşılmaktadır. Bu çalışmada Kİ metal malzemelerin kaynağı malzeme ergitme tipine göre sınıflandırılıp aşağıda bölümler halinde verilmiştir. Kullanılan katmanlı imalat, malzeme ve kaynak yöntemleri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo1. Kullanılan imalat yöntemi, malzeme ve kaynak prosesleri

Katmanlı imalat yöntemi	Malzeme	Kaynak yöntemi
SLE	AlSi10Mg	Sürtünme karıştırma kaynağı
SLE	Al-12Si	Sürtünme kaynağı
SLE	PH1	Lazer kaynağı
SLE	18Ni-300	Lazer kaynağı
SLE	316	Lazer-ark hibrit kaynağı
SLE	Ti6Al4V	Sürtünme kaynağı
SLE	Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si	Elektron ışın kaynağı
SLE	Inconel625	Lazer kaynağı
EIE	Ti6Al4V	Sürtünme karıştırma kaynağı
EIE	Ti6Al4V	Lazer kaynağı
EIE	Ti6Al4V	Lineer sürtünme kaynağı
EIE	Ti-48Al-2Cr-2Nb	Sürtünme kaynağı
EIE	Ti6Al4V	Yerinde kaynak yöntemi

2.1. Lazer Işını ile Üretilen Malzemelerin Kaynağı

Lazer ışını ile katmanlı imalat prosesi ısı oluşumunu sağlayan lazer ışını vasıtasıyla katman katman parça oluşturulması prensibine dayanmaktadır. Prosesin ilk aşamasında, ısıtıldığında birbirine bağlantısı gerçekleştirilen toz parçacıklar ince ve düz bir tabaka halinde bir merdane veya bıçak vasıtasıyla üretim tablasının üzerine yayılmaktadır. Lazer ışını, tarayıcı sistem aracılığıyla tabaka halindeki tozlar üzerinde seçilen bölgeleri tarar ve ilk katman tamamlanır. İkinci katmanı inşa etmek için tezgâh tablası altında bulunan platform katman kalınlığı seviyesinde aşağı inmektedir. Sonra tozun yayılmasını sağlayan merdane veya bıçak vasıtasıyla taranmış katmanın üzerine yeni katman kalınlığı kadar toz serilir ve lazer ışını ile tarama gerçekleştirilir. Bu süreç parça oluşuncaya kadar devam etmektedir. Ergitme ve sinterleme operasyonu tamamlandıktan sonra imal edilen parça üretim tablasından çıkarılarak kullanıma hazır hale getirilmektedir [12]. Şekil 2’de lazer ışını ile katmanlı imalat işlem akışı verilmiştir.

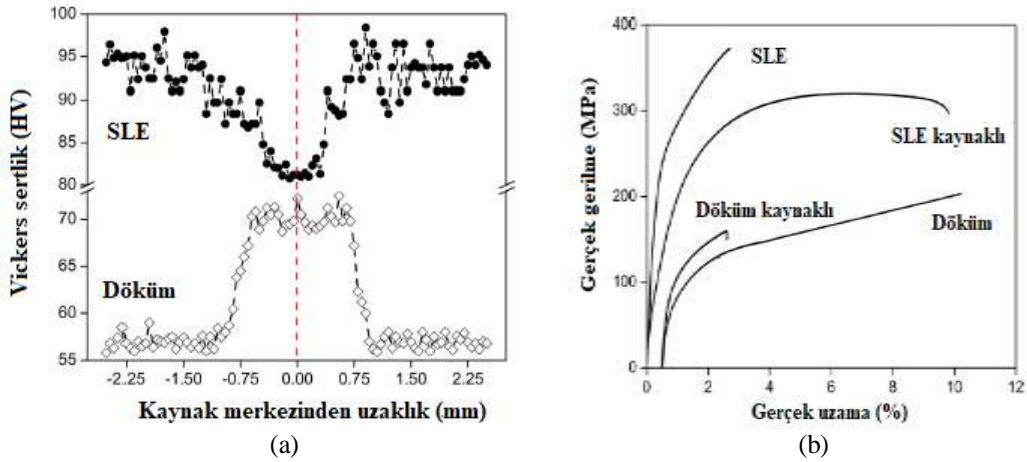


Şekil 2. Lazer ışını ile katmanlı imalat işlem akışı [13]

Lazer ışını ile üretilen parçalar boyutsal sınırlamalara sahiptir. Bu problemi ortadan kaldırmak için üretim platformunu genişletmenin bazı sakıncaları bulunmaktadır. Büyük hacimde parçalar imal edebilmek için birden fazla lazer kaynağı kullanıldığında bu kaynaklar arasında muhtemel kalibrasyon farkı bulunduğu takdirde parçanın mekanik özelliklerinde yerel farklılıklar ortaya çıkabilir. Bir diğer sakınca ise üretim kısmının genişletilmesi halinde köşe kısımlarının lazer odak çapında farklılıklara yol açabilmesidir. Bu sebeplerden dolayı küçük hacimde üretilen lazer ışını katmanlı imalat parçaları farklı birleştirme teknikleri kullanılmak suretiyle daha büyük hacimli parçalara dönüştürülebilmektedir [14-17].

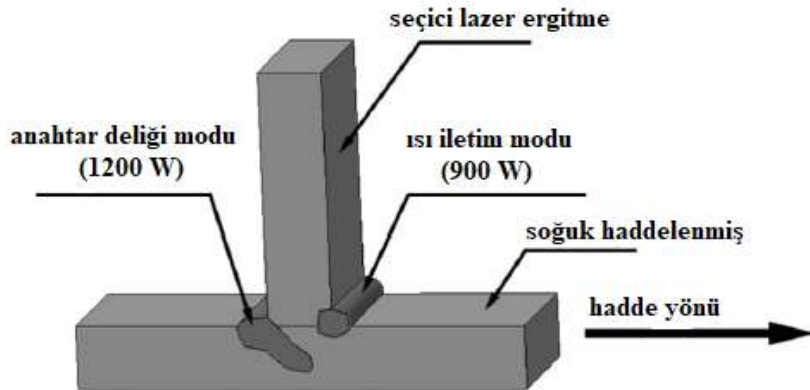
Katmanlı imalatta gözlemlenen problemlerden birisi de imalat aşamasında uygun parametreler seçilmediği zaman gözenekli yapıların oluşabilme durumudur. Kaynakla birleştirilen katmanlı imalat parçalarında bu durumun nispeten azaldığı tespit edilmiştir. Du ve diğerleri seçici lazer ergitme (SLE) ile üretilmiş AlSi10Mg ve AlSi10Mg-Al₂O₃ kombinasyonlarını sürtünme karıştırma kaynağı ile birleştirerek mikroyapı ve mekanik özellikleri incelemişlerdir. Proses sonunda kaynaklı bölgede gözenekli yapıya rastlanmazken, ana metal kısmında ortalama %9 civarında gözenek yoğunluğu tespit edilmiştir. Ayrıca kaynaklı bölgede dinamik yeniden kristalleşmeden dolayı daha ince ve eş eksenli taneler gözlemlenmiştir. Tüm kaynaklı yapılarda başarılı birleşmeler gerçekleşmiştir [18]. Bir diğer çalışmada SLE AlSi10Mg malzemenin sürtünme kaynak kabiliyeti araştırılmıştır. Kaynak işlemi sonucunda malzemede karıştırma bölgesi, termomekanik etkilenmiş bölge ve ana metal kısımları gözlemlenmiştir. Termomekanik etkilenmiş bölgede yetersiz deformasyondan ötürü yeniden kristalleşme ve tane irileşmesi oluşmamıştır. Ayrıca karıştırma bölgesinde tane incelmeye bağlı olarak sertlik miktarında artış tespit edilmiştir [19]. SLE malzemeler basınçlı kaplar için de tercih edilmektedir. Nahmany ve diğerleri SLE AlSi10Mg malzemeyi elektron ışın kaynağı ile birleştirmişlerdir. Kaynaklı numunenin ortalama 30 MPa civarında kabul edilebilir bir tutma basıncı sergilediği gözlemlenmiştir [20]. Katmanlı imalat tekniğiyle üretilen malzemelerin kaynak kabiliyetleri ile farklı üretim tekniğiyle imal edilen malzemelerin kaynak kabiliyetlerini kıyaslamak kaynak başarısını belirlemek için tercih

edilen bir yöntemdir. SLE AlSi10Mg ve döküm yöntemiyle üretilen A356-T6 malzemeler elektron ışın kaynağı ile birleştirilerek kıyaslanmıştır. SLE numunede önemsiz bir ısıdan etkilenen bölge belirlenmiş ve bu da kaynaklı yapının mekanik özelliklerinde beklenmeyen bir bozulmaya sebep olmuştur. A356-T6 malzeme de ise kaynak metalinin bitişiğinde kısmen erimiş bölgenin varlığı gözlemlenmiş ancak belirli bir ısıdan etkilenen bölgenin varlığı tespit edilememiştir. SLE malzemenin sertlik değeri döküm malzemeye kıyasla daha yüksek gözlemlenmiştir [21]. Prashanth ve diğerleri SLE ile imal edilmiş Al-12Si malzemenin sürtünme kaynağı sonrası mikroyapı ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Ayrıca döküm tekniği ile imal edilen Al-12Si malzeme için de kıyaslama yapmışlardır. Kaynak prosesi sonrasında SLE ile döküm malzemeler arasında zıt bir sertlik dağılımı gözlenmiştir. SLE kaynaklı numunelerde önemli bir süneklik artışı tespit edilmiştir. Kaynaklı döküm numunelerde ise tam tersi bir durum belirlenmiştir. Bu durum Şekil 3'te verilmiştir. SLE kaynaklı bölgede Al matrisi içerisinde eşit dağılmış küçük Si parçacıkları gözlemlenmiş, ayrıca kaynak bölgesinde ana metale kıyasla daha küçük tane boyutu tespit edilmiştir [11].



Şekil 3. Al-12Si kaynaklı malzemenin mekanik özellikleri; a) Sertlik dağılımı, b) Gerilme-uzama eğrisi [11]

Kaynaklı bağlantılarda farklı kaynak modları bağlantının sağlamlığını etkileyen parametreler arasında yer almaktadır. Kuryntsev yaptığı çalışmada SLE ile imal edilmiş PH1 paslanmaz çelik ile soğuk haddelenmiş 321 paslanmaz çeliği T-kaynak pozisyonunda lazer kaynağı ile birleştirmiştir. Çalışmada lazer kaynağında anahtar deliği modu ve ısı iletim modunun kaynak yapısına etkisi araştırılmıştır. Ayrıca seçici lazer ergitme ile üretilen PH1 malzeme kaynak prosesinden önce ısı işleme tabi tutulmuştur. Şekil 4'te malzemelerin kaynak pozisyonu verilmiştir. Çalışma sonunda ısı iletim modunda gerçekleştirilen kaynaklı yapının sertliğinin anahtar deliği moduna kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Anahtar deliği modunda kaynak dikişleri çok daha büyük bir derinliğe ve daha büyük kaynak havuzuna sahiptir. Bundan dolayı kristalleşme hızı ısı iletim modu ile kıyaslandığında daha az olmaktadır. Kaynaklı yapılarda ısı işleme rejiminin bağlantı dayanımını etkilediği gözlemlenmiştir [22].



Şekil 4. SLE PH1 ve soğuk haddelenmiş 321 malzemenin kaynak şeması [22]

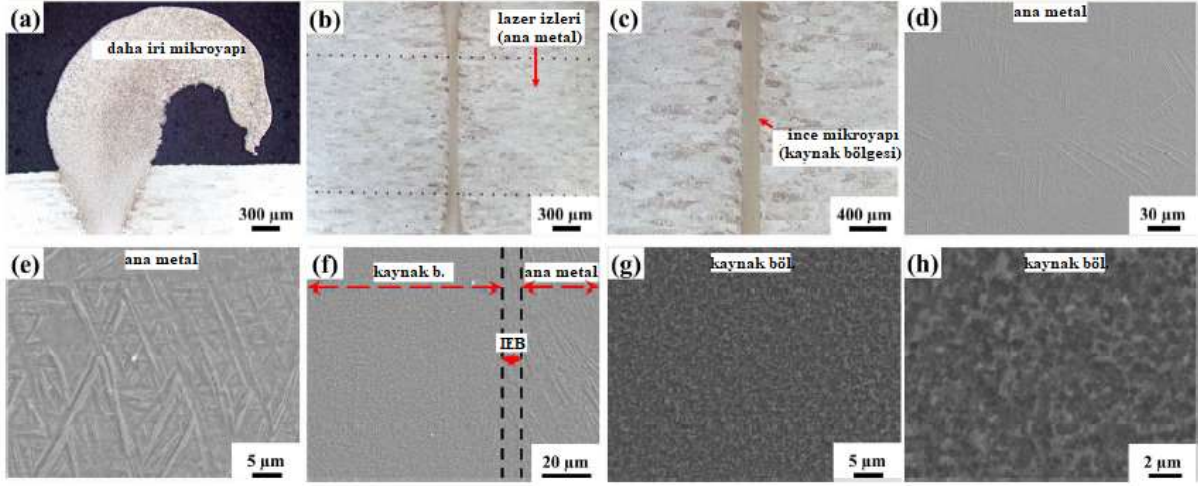
Fieger ve diğerleri 316(SLE) – HSLA340(dövme) ve 18Ni-300(SLM) – 22MnB5(dövme) kombinasyonlarını lazer bindirme kaynağı ile birleştirmiş ve kesme kuvvetlerinin otomotiv sektörü için yeterliliğini araştırmışlardır. Kaynak kombinasyonu Tablo 2’de gösterilmiştir. Çalışma sonunda tüm numunelerin kaynağının başarıyla gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca 18Ni-300 ve 22MnB5 kombinasyonunda 22MnB5 üstte olduğu durumda daha başarılı sonuçlar elde edildiği tespit edilmiştir [23].

Tablo 2. SLE ve dövme parçaların kaynak kombinasyonları [23]

Üstteki plaka	Altındaki plaka	Üstteki plakanın kalınlığı (mm)	Altındaki plakanın kalınlığı (mm)
HC340LA	HC340LA	1	1
316L	HC340LA	1	1
HC340LA	316L	1	1
HC340LA	HC340LA	2	2.5
316L	HC340LA	2	2.5
HC340LA	316L	2.5	2
22MnB5	22MnB5	1	1
18-Ni 300	22MnB5	1	1
22MnB5	18-Ni 300	1	1
22MnB5	22MnB5	2.3	2.3
18-Ni 300	22MnB5	2.3	2.3
22MnB5	18-Ni 300	2.3	2.3

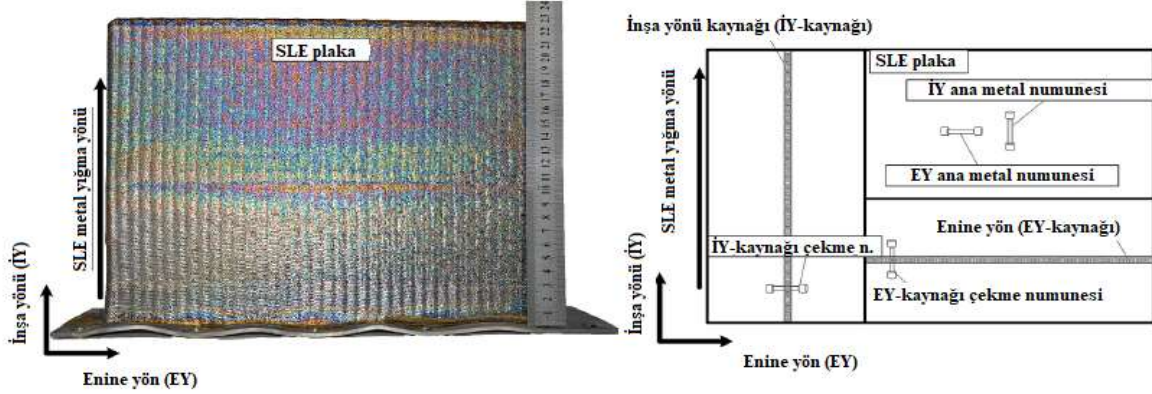
Hibrit kaynak tekniği farklı iki kaynak yönteminin beraber kullanılarak birbirlerini desteklemesi suretiyle kaynak kalitesini arttıran bir prosestir [24]. Casalino ve diğerleri SLE ve geleneksel yöntemle imal edilen 316L malzemeyi lazer-ark hibrit kaynağı ile birleştirmişlerdir. Kaynaklı yapının mikroyapısında kaynak merkezi ve SLE tarafında sütun şeklinde tane yapıları gözlemlenmiştir. Ayrıca geleneksel yöntemle üretilen kısımda tane büyüklüğünün SLE tarafına kıyasla daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Çekme testlerinde dayanımın ana metale hemen hemen yakın olduğu ve kaynaklı yapının başarılı bir dayanım sergilediği gözlenmiştir. Ancak kaynaklı yapının düşük bir uzama gösterdiği de tespit edilmiştir [25].

SLE ile imal edilen malzemeler ergime sonrası hızlı soğumadan dolayı genellikle yüksek gerilme içermektedirler. Bu malzemeler ergitme kaynak yöntemleri ile birleştirildiği takdirde mikroyapıda ilave bir ek gerilme daha meydana gelmektedir. Bu sebepten dolayı katı hal kaynak yöntemi SLE parçaları için ilave ek gerilmelerden kaçınmak için tercih edilen bir kaynak tekniğidir [26-32]. Parash ve diğerleri SLE Ti6Al4V parçaların sürtünme kaynağı sonrasında mikroyapı ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. SLE parça iç yapısında sadece α' (martenzitik faz) gözlenirken kaynaklı SLE parçalarda hem α' (martenzitik faz) hem de β fazı gözlemlenmiştir. Kaynak bölgesinde oluşan α' fazda boyut olarak daha ince ve eş eksenli bir yapı ortaya çıkmıştır. Şekil 5’te kaynaklı numunenin optik mikroskop görüntüsü verilmiştir. Sertlik dağılımına bakıldığında kaynak bölgesinde sertlik artışı gözlemlenmiş ve bunun kaynak bölgesindeki ince α' fazından kaynaklandığı tespit edilmiştir. Ayrıca kaynaklı parçanın uzama değerinin SLE parçaya kıyasla %60 daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında dayanımda az miktarda bir azalma gözlemlenmiştir. Sürtünme kaynağının SLE parçaların önemli bir sorunu olan düşük sünekliği de iyileştirebileceği tespit edilmiştir [33].



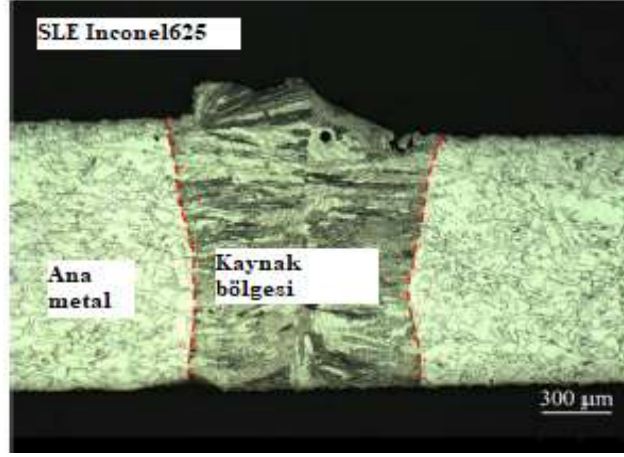
Şekil 5. Kaynaklı SLE Ti6Al4V numunelerin optik mikroskop görüntüsü; a) çapak, b,c) kaynaklı birleşim ve ana metal; Kall reaktifi ile 5-10 s aşındırma sonrası SEM görüntüsü; d,e) ana metal; f) ana metal, kaynak bölgesi ve ısıdan etkilenen bölge (IEB); g,h) kaynak bölgesi [33]

SLE ile üretilen malzemeler anizotropik özellikler göstermekte bu durum da SLE malzemenin kaynak sonrası mikroyapı ve mekanik özelliklerinde farklılığa sebep olmaktadır [34]. Chen ve diğerleri SLE ile üretilen Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si titanyum alaşımını inşa yönü (İY) ve enine yön (EY) olarak elektron ışın kaynağı ile birleştirmişlerdir. SLE ile üretilen plakanın şematik gösterimi Şekil 6'da verilmiştir. Kaynaklı bölgede hızlı soğumadan dolayı iğnemsiz α' fazının oluştuğu tespit edilmiştir. Kaynaklı bölgenin derinliği arttıkça, daha iğnemsiz α' fazının meydana geldiği belirlenmiştir. Kaynaklı bölgede α' fazı oluşumundan dolayı sertlik değerinin ısıdan etkilenen bölge ve ana metale kıyasla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Mekanik test sonuçlarına bakıldığında İY kaynaklı numunelerin dayanımı EY kaynaklı numunelere kıyasla daha yüksek tespit edilmiş ancak EY kaynaklı numunelerin sünekliğinin İY kaynaklı numunelere göre daha fazla olduğu gözlemlenmiştir [35].



Şekil 6. SLE ile üretilmiş plakanın şematik gösterimi [35]

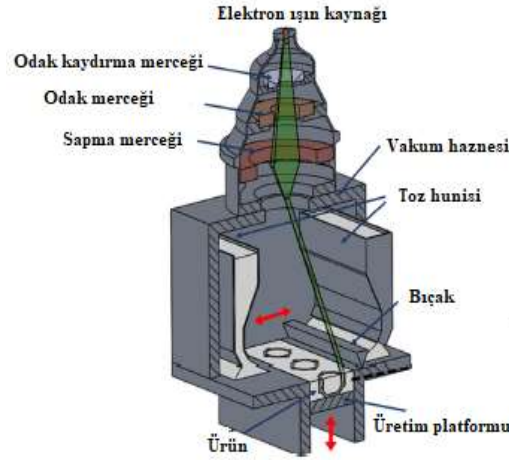
Nikel bazlı süper alaşımların yapısal özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklıkta çalışma performansları oldukça yüksektir. Hu ve diğerleri SLE Inconel625 malzemenin lazer kaynağı sonrasında yüksek sıcaklıkta mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Kaynak bölgesinde ana metale kıyasla sütunlu bir yapı gözlemlenmiştir. Bu durum Şekil 7'de gösterilmiştir. Bu durumdan dolayı kaynak bölgesinde ana metale kıyasla daha düşük sertlik değeri tespit edilmiştir. Kaynaklı numunelere 815 °C'da çekme testleri yapılmış ve kopmalar ana metal bölgesinde gerçekleşmiştir. Bu durum lazer kaynağının SLE Inconel625 malzeme için başarıyla uygulanabileceğini kanıtlamaktadır [36].



Şekil 7. Lazer kaynaklı SLE Inconel 625'in optik mikroskop görüntüsü [36]

2.2. Elektron Işını ile Üretilen Malzemelerin Kaynağı

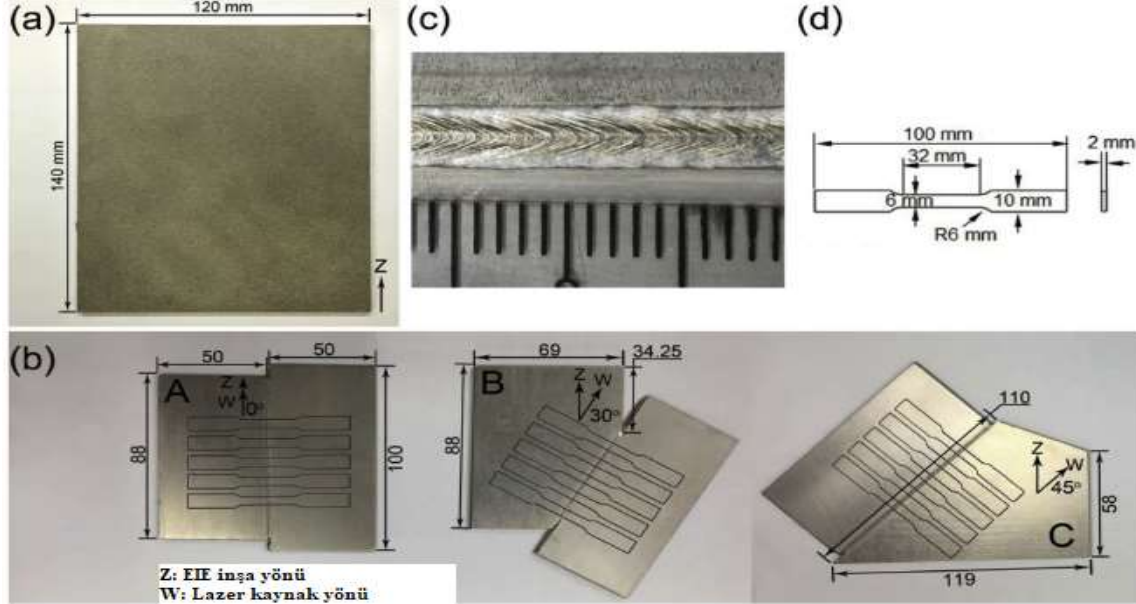
Elektron ışını ergitme (EIE) yöntemi, toz halinde bulunan metalleri elektron ışını vasıtasıyla ergitme ve birleştirme prosesi olarak tanımlanmaktadır [37]. Elektron ışını, her bir katmanı kullanılan malzemeye özgü optimum bir ortam sıcaklığına kadar ısıtır. Bundan dolayı EIE ile üretilen parçalarda artık gerilme oluşmamakta ve dolayısıyla martenzitik yapılar bulunmamaktadır [13]. EIE prosesinde odaklanmış elektron ışını ince toz tabakasını taramakta ve belirli bir enine kesit alan üzerine lokal ergitme yaparak katılaşmayı sağlamaktadır. EIE yönteminde toz boyutu ve katman kalınlığı daha büyüktür. Buna karşın EIE yöntemiyle imal edilen parçaların yüzey kalitesi daha düşük olmaktadır [38]. Şekil 8'de elektron ışını ergitme şema görüntüsü verilmiştir [39].



Şekil 8. EIE yönteminin şematik gösterimi [39]

Sürtünme karıştırma kaynağında ilerleme hızı kaynaklı yapının mikroyapı ve mekanik özelliklerini etkileyen önemli parametreler arasında yer almaktadır. Rubino ve diğerleri EIE Ti6Al4V malzemenin sürtünme karıştırma kaynağında düşük, orta ve yüksek ilerleme hızının kaynak kalitesine etkisini araştırmışlardır. Orta ilerleme hızında yüzey kalitesinin önemli bir gelişme gösterdiği belirlenmiştir. İlerleme hızının ise sertlik dağılımı üzerinde önemli bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır. Ayrıca kaynaklı yapının karıştırma bölgesinde rekristalizasyondan dolayı mikroyapıda incelmeye oluşmuş ve bunun sonucunda eş eksenli tanecikler tespit edilmiştir. Bu durumdan dolayı karıştırma bölgesinde sertlik değeri daha yüksek belirlenmiştir. Sürtünme karıştırma kaynağının parça gözenekliliğini azalttığı gözlemlenmiştir [39]. Sun ve diğerleri EIE Ti6Al4V ve dövme plakaları lazer kaynağı ile birleştirmişlerdir. Çalışmada EIE inşa yönü ve kaynak dikliği arasındaki kaynak açısı değeri 0, 30, 45 derece olarak tercih edilmiştir. Kaynak pozisyonu Şekil 9'da verilmiştir. Kaynaklı bölge mikroyapısında kaynak dikliğine doğru yönelmiş sütunlu yapıda β tanecikleri gözlemlenmiştir. Hızlı katılaşmadan

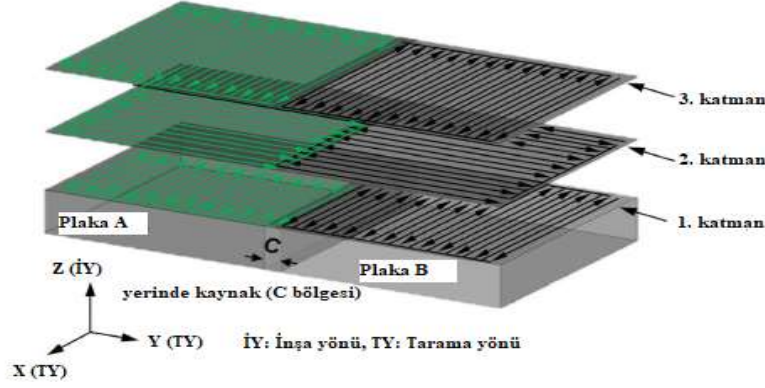
dolaylı β tanelerinde ortogonal olarak yönlenmiş α' (martenzit) gözlemlenmiştir. Kaynak bölgesinin EIE tarafındaki β taneciklerinin genişliği dövme tarafına kıyasla daha büyük tespit edilmiştir. Kaynak açısının dayanım üzerinde belirli bir etkisi olmadığı anlaşılmış ancak kaynak açısının artmasıyla sünekliğin azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca kaynak bölgesinin sertliğinin hem EIE hem de dövme tarafına kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [40].



Şekil 9. EIE-dövme parçaların kaynağı; a) 120 mm x 5 mm x 130 mm boyutunda olan EIE yapılı Ti-6Al-4V plakanın resmi, b) lazer kaynağı sırasında EIE yapımı parçaların ve dövme plakaların yerleştirilmesi, c) kaynak yerinin yüzey görünümü, d) çekme numunelerinin boyutu [40]

Scherillo ve diğerleri yaptıkları çalışmada EIE Ti6Al4V malzemeyi lineer sürtünme kaynağı ile birleştirmişlerdir. Kaynak prosesi sonucunda kaynak bölgesi, termomekanik etkilenmiş bölge ve ana metal kısımları gözlemlenirken ısıdan etkilenen bölgenin varlığı tespit edilememiştir. Kaynak bölgesinin ana metale kıyasla daha ince taneli olduğu ve kaynak bölgesinde herhangi bir gözenekli yapının bulunmadığı belirlenmiştir. Sertlik dağılımında ise bölgeler arasında anlamlı bir değişiklik gözlenmemiştir [41]. Katmanlı imalat ile üretilen malzemelerde artık gerilmelerin oluşması malzemenin mekanik özelliklerini önemli ölçüde azaltmaktadır. Bu problemi aşmak için katmanlı imalat ile üretilen metalik malzemelere ısıtma işlemi uygulanmaktadır. Sankar ve diğerleri EIE Ti-48Al-2Cr-2Nb malzemeyi sürtünme kaynağı ile birleştirmiştir. Malzemeye, kaynak öncesi ve sonrasında ısıtma işlemi uygulanmıştır. Çalışma sonunda kaynak öncesi ısıtma işlemi görmüş ve hiç ısıtma işlemi görmemiş parçaların kopmasının kaynak bölgesinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Kaynak sonrası ısıtma işlemi uygulanan parçalar ise yüksek mekanik özellikler göstermiştir. Ayrıca kaynak sonrası ısıtma işlemi uygulanan parçaların kaynak bölgesinin homojen bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar EIE parçalarda kaynak öncesi ısıtma işlemi uygulamanın gerekli olmadığını göstermektedir [42].

EIE ile orta ve yüksek büyüklükte parça üretiminde uzun tarama mesafesi enerji yoğunluğunun azalmasına sebep olmaktadır. Bu durum EIE parçalarının mekanik özelliklerini önemli ölçüde azaltmaktadır. Bu problemi aşmak için Wang ve diğerleri yerinde kaynak profilini kullanmak suretiyle EIE ile üretilen küçük parçaları imalat aşamasında birleştirmişlerdir. Kaynak şeması Şekil 10'da verilmiştir. Kaynak prosesi sonrasında birleştirilen malzemenin mikroyapı ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Kaynaklı bölgenin mikroyapısında az miktarda gözenekli kısım tespit edilmiştir. Ana metal ile kaynaklı numunelerin mikrosertlik ve çekme testleri sonuçlarının benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum yerinde kaynak yönteminin EIE orta ve büyük boyutlu parçaların üretiminde güvenle tercih edilebileceğini ispatlamaktadır [43].



Şekil 10. EIE Ti6Al4V malzemenin yerinde kaynak şeması [43]

3. Sonuç ve Öneriler

SLE ve EIE ile üretilen malzemelerin kaynağının optimum parametreler sağlandığı takdirde başarılı birleştirme sonuçları verdiği tespit edilmiştir. Çalışma sonunda elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmiştir;

- Kİ yönteminin dezavantajlarından biri olan gözenekli yapı probleminin kaynaklı birleştirmeler ile azaltılabileceği anlaşılmıştır.
- Özellikle katı hal sürtünme kaynağının Kİ malzemelerde düşük sünekliği arttırabileceği gözlemlenmiş ve %60 seviyelerine kadar uzamayı arttırıcı etkide bulunduğu belirlenmiştir.
- Kİ malzemelerde önce ergitme daha sonra hızlı soğumadan dolayı artık gerilmeler meydana gelmektedir. Kaynak prosesi olarak katı hal kaynak yöntemleri tercih edildiği takdirde malzeme yapısında ilave artık gerilmeler oluşmayacağı gözlemlenmiştir.
- SLE ve EIE malzemeler anizotropik özellik göstermektedir. Bu durum kaynak prosesi sonrasında yöne bağlı olarak mikroyapı ve mekanik özelliklerde farklılık oluşturmaktadır.
- EIE ile orta ve yüksek büyüklükte parça üretiminde uzun tarama mesafesi enerji yoğunluğunun azalmasına sebep olmaktadır. Bu durum EIE parçalarının mekanik özelliklerini önemli ölçüde azaltmaktadır. Yerinde kaynak yöntemiyle bu sorun ortadan kaldırılabilir.
- SLE ve EIE parçalara kaynak prosesi sonrasında ısıl işlem uygulanması kaynaklı yapının mikroyapı ve mekanik özelliklerini arttırıcı etkide bulunmaktadır.
- Çalışma sonunda Kİ teknolojisinin yeni ve gelişmekte olan bir üretim tekniği olduğundan bu yöntemle üretilen malzemelerin kaynak çalışmalarının sınırlı seviyede bulunduğu anlaşılmaktadır. Araştırmacıların bu konuda farklı kaynak yöntemi ve farklı malzemeleri tercih ederek çeşitli çalışmalar yapabilecekleri ve literatüre katkı sağlayabilecekleri düşünülmektedir.

Kaynaklar

- [1] Aktimur B., Gökpınar E.S. 2015. Katmanlı Üretim Havacılıkdaki Uygulamaları. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part: C, 3 (2): 463-469.
- [2] Ayan Y., Kahraman N. 2018. Metal Eklemeli İmalat: Tel Ark Yöntemi ve Uygulamaları. International Journal of 3D Printing Technologies and Digital Industry, 2 (3): 74-84.
- [3] Ding D., Pan Z. S., Cuiuri D., Li H. 2014. A Tool-Path Generation Strategy for Wire and Arc Additive Manufacturing. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 73 (2014): 173-183.
- [4] Turhan S., Özsoy A. 2016. DMLS Yöntemiyle İmal Edilen Ti6Al4V Alaşım Özelliklerine İşlem Parametrelerinin Etkisi. SDU International Journal of Technological Science, 8 (2): 15-27.
- [5] Calignano F., Manfredi D., Ambrosio E.P., Luliano L., Fino P. 2013. Influence of Process Parameters on Surface Roughness of Aluminum Parts Produced by DMLS. Int. J Adv Manufacturing Technology, 67 (2013): 2743-2751.

- [6] Ponche R., Kerbrat O., Mognol P., Hascoet J.Y. 2014. A Novel Methodology of Design for Additive Manufacturing Applied to Additive Laser Manufacturing Process. *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, 30 (4): 389-398.
- [7] Liberini M., Astarita A., Campatelli G., Scippa A., Montevecchi F., Venturini G., Durante M., Boccarusso L., Memola F., Minutolo C., Squillace A. 2017. Selection of Optimal Process Parameters for Wire Arc Additive Manufacturing. 10th CIRP Conference on Intelligent Computation in Manufacturing Engineering - CIRP ICME '16, pp: 470-474, 20-22 July 2016, Ischia, Italy.
- [8] Fang X., Zhang L., Li H., Li C., Huang K., Lu B. 2018. Microstructure Evolution and Mechanical Behavior of 2219 Aluminum Alloys Additively Fabricated by the Cold Metal Transfer Process. *Materials*, 11 (2018): 812-824.
- [9] Ge J., Lin J., Lei Y., Fu H. 2018. Location-Related Thermal History, Microstructure, and Mechanical Properties of Arc Additively Manufactured 2Cr13 Steel Using Cold Metal Transfer Welding. *Materials Science & Engineering A*, 715 (2018): 144-153.
- [10] Hopkinson N., Hauge R., Dickens P. 2005. *Rapid Manufacturing: An Industrial Revolution for the Digital Age*. Edited by Wiley., Loughborough University, UK, 55-81.
- [11] Prashanth K.G., Damodaram R., Scudino S., Wang Z., Rao K.P., Eckert J. 2014. Friction Welding of Al-12Si Parts Produced by Selective Laser Melting. *Materials & Design*, 57 (2014): 632-637.
- [12] Çelik İ., Karakoç F., Çakır M.C., Duysak A. 2013. Hızlı Prototipleme Teknolojileri Ve Uygulama Alanları. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 31 (2013): 53-70.
- [13] *Introduction to Additive Manufacturing Technology 2015*. <http://eklemeliimalat.info.tr/> (Erişim Tarihi: 08.03.2019).
- [14] Thijs L., Kempen K., Kruth J.P., Van Humbeeck J. 2013. Fine-Structured Aluminium Products with Controllable Texture by Selective Laser Melting of Pre-Alloyed AlSi10Mg Powder. *Acta Materialia*, 61 (5): 1809-1819.
- [15] Prashanth K. G., Scudino S., Klauss H.J., Surreddi K.B., Löber L., Wang Z., Eckert J. 2014. Microstructure and mechanical properties of Al-12Si produced by selective laser melting: Effect of heat treatment. *Materials Science and Engineering: A*, 590 (2014): 153-160.
- [16] Scudino S., Unterdörfer C., Prashanth K.G., Attar H., Ellendt N., Uhlenwinkel V., Eckert J. 2015. Additive Manufacturing of Cu-10Sn Bronze. *Materials Letters*, 156 (2015): 202-204.
- [17] Magalhaes E., Limae Silva A., Limae Silva S. 2017. A GTA Welding Cooling Rate Analysis on Stainless Steel and Aluminum Using Inverse Problems. *Applied Sciences*, 7 (2): 122-137.
- [18] Du Z., Chen H., Tan M.J., Bi G., Chua C.K. 2018. Investigation of Porosity Reduction, Microstructure and Mechanical Properties for Joining of Selective Laser Melting Fabricated Aluminium Composite via Friction Stir Welding. *Journal Of Manufacturing Processes*, 36 (2018): 33-44.
- [19] Scherillo F., Astarita A., Prisco U., Contaldi V., Di Petta P., Langella A., Squillace A. 2018. Friction Stir Welding of AlSi10Mg Plates Produced by Selective Laser Melting. *Metallography, Microstructure, and Analysis*, 7 (4): 457-463.
- [20] Nahmany M., Stern A., Aghion E., Frage N. 2017. Structural Properties of EB-Welded AlSi10Mg Thin-Walled Pressure Vessels Produced by AM-SLM Technology. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26 (10): 4813-4821.
- [21] Nahmany M., Rosenthal I., Benishti I., Frage N., Stern A. 2015. Electron Beam Welding of AlSi10Mg Workpieces Produced by Selected Laser Melting Additive Manufacturing Technology. *Additive Manufacturing*, 8 (2015): 63-70.
- [22] Kuryntsev S.V. 2018. The Influence of Pre-heat Treatment on Laser Welding of T-joints of Workpieces Made of Selective Laser Melting Steel and Cold Rolled Stainless Steel. *Optics & Laser Technology*, 107 (2018): 59-66.
- [23] Fieger T.V., Sattler M.F., Witt G. 2018. Developing Laser Beam Welding Parameters for The Assembly of Steel SLM Parts for The Automotive Industry. *Rapid Prototyping Journal*, 24 (8): 1288-1295.
- [24] Yavuz H., Çam G. 2005. Lazer-Ark Hibrit Kaynak Yöntemi. *Mühendis ve Makine Dergisi*, 46 (543): 14-19.

- [25] Casalino G., Campanelli S.L., Ludovico A.D. 2013. Laser-Arc Hybrid Welding of Wrought to Selective Laser Molten Stainless Steel. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 68 (1-4): 209-216.
- [26] Vora P., Mumtaz K., Todd I., Hopkinson N. 2015. AlSi12 In-Situ Alloy Formation and Residual Stress Reduction Using Anchorless Selective Laser Melting. *Additive Manufacturing*, 7 (2015): 12-19.
- [27] Trevisan F., Calignano F., Lorusso M., Pakkanen J., Aversa A., Ambrosio E., Manfredi D. 2017. On The Selective Laser Melting (SLM) of The AlSi10Mg Alloy: Process, Microstructure, and Mechanical Properties, *Materials*, 10 (1): 76-87.
- [28] Liu Y., Yang Y., Wang D. 2016. A Study on The Residual Stress During Selective Laser Melting (SLM) of Metallic Powder. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 87 (1-4): 647-656.
- [29] Mercelis P., Kruth J. P. 2006. Residual Stresses in Selective Laser Sintering and Selective Laser Melting. *Rapid Prototyping Journal*, 12 (5): 254-265.
- [30] Kouadri-Henni A., Seang C., Malard B., Klosek V. 2017. Residual Stresses Induced by Laser Welding Process in The Case of A Dual-Phase Steel DP600: Simulation and Experimental Approaches. *Materials & Design*, 123 (2017): 89-102.
- [31] Bajpei T., Chelladurai H., Ansari M.Z. 2017. Experimental Investigation and Numerical Analyses of Residual Stresses and Distortions In GMA Welding of Thin Dissimilar AA5052-AA6061 Plates. *Journal of Manufacturing Processes*, 25 (2017): 340-350.
- [32] Fu G., Lourenço M.I., Duan M., Estefen S.F. 2016. Influence of The Welding Sequence on Residual Stress and Distortion of Fillet Welded Structures. *Marine Structures*, 46 (2016): 30-55.
- [33] Prashanth K.G., Damodaram R., Maity T., Wang P., Eckert J. 2017. Friction Welding of Selective Laser Melted Ti6Al4V Parts. *Materials Science and Engineering: A*, 704 (2017): 66-71.
- [34] Liu C.M., Tian X.J., Tang H.B., Wang H.M. 2013. Microstructural Characterization of Laser Melting Deposited Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe Near β Titanium Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 572 (2013): 17-24.
- [35] Chen X., Zhang J., Chen X., Cheng X., Huang Z. 2018. Electron Beam Welding of Laser Additive Manufacturing Ti-6.5 Al-3.5 Mo-1.5 Zr-0.3 Si Titanium Alloy Thick Plate. *Vacuum*, 151 (2018): 116-121.
- [36] Hu X., Xue Z., Zhao G., Yun J., Shi D., Yang X. 2019. Laser Welding of A Selective Laser Melted Ni-Base Superalloy: Microstructure and High Temperature Mechanical Property. *Materials Science and Engineering: A*, 745 (2019): 335-345.
- [37] Özsoy K., Duman B. 2017. Eklemeli İmalat (3 Boyutlu Baskı) Teknolojilerinin Eğitimde Kullanılabilirliği. *International Journal of 3d Printing Technologies and Digital Industry*, 1 (1): 36-48.
- [38] Yalçın B., Ergene B. 2017. Endüstride Yeni Eğilim Olan 3-D Eklemeli İmalat Yöntemi ve Metalurjisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Uluslararası Teknolojik Bilimler Dergisi*, 9 (3): 65-88.
- [39] Rubino F., Scherillo F., Franchitti S., Squillace A., Astarita A., Carlone P. 2019. Microstructure and Surface Analysis of Friction Stir Processed Ti-6Al-4V Plates Manufactured by Electron Beam Melting. *Journal of Manufacturing Processes*, 37 (2019): 392-401.
- [40] Sun Y.Y., Wang P., Lu S.L., Li L.Q., Nai M.L.S., Wei J. 2019. Laser Welding of Electron Beam Melted Ti-6Al-4V To Wrought Ti-6Al-4V: Effect of Welding Angle on Microstructure and Mechanical Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 782 (2019): 967-972.
- [41] Scherillo F., Astarita A., Carrino L., Pirozzi C., Prisco U., Squillace A. 2019. Linear Friction Welding of Ti-6Al-4V Parts Produced by Electron Beam Melting, *Materials and Manufacturing Processes*, 34 (2): 201-207.
- [42] Sankar G.S., Karthik G.M., Mohammad A., Kumar R., Ram G.J. 2019. Friction Welding of Electron Beam Melted γ -TiAl Alloy Ti-48Al-2Cr-2Nb. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 72 (1): 35-46.
- [43] Wang P., Nai M.L.S., Sin W.J., Lu S., Zhang B., Bai J., Wei J. 2018. Realizing A Full Volume Component by In-Situ Welding During Electron Beam Melting Process. *Additive Manufacturing*, 22 (2018): 375-380.

BEU FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

YAZIM KURALLARI

İLK SUNUŞ FORMATI

Makaleler elektronik ortamda Word dosyası olarak sunulmalıdır. Makale, A4 kâğıda, 11 punto büyüklüğündeki Times New Roman fontuyla, tüm kenarlardan 2,5 cm boşluk bırakılarak, tek satır aralıklı olarak yazılmalıdır. Makaleler 20 sayfayı geçmeyecek şekilde yazılmalı ve online olarak <http://dergipark.gov.tr/bitlisfen> adresinden gönderilmelidir. Kör hakemlik uygulamasından dolayı makale ana dosyasında yazar bilgileri verilmemelidir. Yazar bilgileri ayrı bir dosya yüklenerek verilmelidir. Bir sayıda aynı yazara ait en fazla 2 yayın bulunabilir. **Gönderiler, araştırma ve yayın etiğine uygun olmak zorundadır.** Makaleler aşağıda verilen düzene ve kurallara göre yazılmalıdır.

Makalenin ana bölümleri Giriş, Materyal ve Metot, Bulgular ve Tartışma, Sonuç ve Kaynaklardan oluşur.

Benzerlik Oranı: Gönderilen makalelerin benzerlik oranı %15'i geçmemelidir. Her bir benzerlik oranı ise %3'i geçmemelidir.

Makale Dili: Türkçe veya İngilizce'dir.

Başlık: İçeriğe uygun, kısa ve anlaşılır olmalıdır. Türkçe ve İngilizce başlıklar Times New Roman, 14 punto, kalın (**bold**), ilk harfleri büyük ve ortalanarak yazılmalıdır.

Yazar isimleri ve adresleri: Başlığın altındaki yazar isimleri kısaltmasız, ilk harf büyük ve soyadı büyük harflerle, 12 punto, ortalı olarak yazılmalıdır. Yazar isimlerinden sonra virgül ve adres belirtmek için üst simge olarak rakam kullanılmalıdır (1, 2, 3, gibi). Sorumlu yazar isminde mutlaka üst simge yıldız sembolü olmalıdır

(*). Yazarların tam adresleri isimlerinin hemen alt kısmına küçük harflerle (İlk harfler büyük), ortalı, italik ve 10 punto yazılmalı, sorumlu yazarın e-mail adresi ilk sayfanın sol alt köşesinde (*) sembolü ile belirtilmelidir.

Özet ve Anahtar kelimeler (Summary ve Keywords): Makalede Türkçe ve İngilizce öz olmalı ve makale özü en az 75, en fazla 250 sözcük içerecek şekilde 10 punto olarak yazılmalıdır. Her iki özün hemen altında en az 3, en fazla 6 sözcükten oluşan Anahtar Kelimeler (Keywords) 10 punto olarak yazılmalıdır.

Ana Metin: Makaledeki ana başlıklar ve varsa alt başlıklar anlaşılır ve numaralı olmalıdır. Tüm ana metin başlıkları sola yanaşık, İlk harfleri büyük diğerleri küçük harflerle, 11 punto ve kalın karakter olmalıdır. Alt başlıklar 11 punto yazılmalıdır. Metin; iki yana yaslı, paragraflar arası satır boşluğu kullanılmamalı, alt başlıklardan hemen sonraki ilk paragrafta girinti olmamalıdır.

Giriş: Konu hakkında kısa bir literatür bilgisi vermeli, sonunda çalışmanın amacı kısaca belirtilmelidir.

Materyal ve Metot: Detaylı ve açıklayıcı bir biçimde verilmelidir.

Bulgular ve Tartışma: Bu bölümde elde edilen sonuçlara yer verilmeli, sonuçlar gerekirse şekil ve tablolarla da desteklenmelidir. Elde edilen bulgular ilgili literatürlerle karşılaştırılmalıdır.

Sonuç ve Öneriler: Sonuçlar gereksiz tekrarlardan kaçınılarak mutlaka yorumlanmalıdır. Sonuçların başka araştırmalarla benzerlik ve farklılıkları verilmeli, bunların olası nedenleri tartışılmalıdır.

Teşekkür: Gerek görüldüğü takdirde ya da proje vs. kapsamında bir çalışma ise; çalışmada yardımcıları olan kişi(ler), kurum ve kuruluşlara yardım ve desteklerinden dolayı teşekkür edilmelidir.

Kaynaklar: Kaynakların metin içinde gösterimi numara sırasına göre olmalıdır ([1], [2] v.b.). Makale içinde verilen her kaynak, makalenin Kaynaklar kısmında mutlaka yer almalıdır. Kaynaklar makale sonunda numara sırasına göre verilmelidir. Kaynakların makale sonundaki gösterimi aşağıdaki örneklerdeki gibi olmalıdır.

Kaynak bir makale ise;

1. Köksal K., Koç F. 2016. Optical Manipulation of Photo-induced Current in Spherical Semiconductor Quantum Dots by Optical Vortices, *Philosophical Magazine*, 96 (25): 2686-2695.
2. Öztürk Ö. 2017. A Different Solution Method for the Confluent Hypergeometric Equation, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7 (2): 215-224.
3. Kurşat M., Emre İ., Yılmaz Ö., Erecevit P. 2011. Antioxidant and antimicrobial activity in the seeds of *Origanum vulgare* L. subsp. *gracile* (C. Koch) Ietswaart and *Origanum acutidens* (Hand.-Mazz.) Ietswaart from Turkey, *Grasas y aceites*, 62 (4): 410-417.

Kaynak bir kitap ise;

1. Chapra C.S., Canale R.P. 2003. *Yazılım ve Programlama Uygulamalarıyla Mühendisler için Sayısal Yöntemler*, Literatür Yayınları, 1004s. İstanbul.
2. Demirsoy A. 1999. *Genel ve Türkiye Zoocoğrafyası "Hayvan Coğrafyası"*. Meteksan Yayınları, 965s. Ankara.

Kitap bölümü ise;

1. Cullen J. 1975. *Artemisia L.* in *Flora of Turkey and East Aegean Islands*, Edited by Davis PH, Vol.5, Edinburgh: Edinburgh Univ Press, 311-324.
2. Cassidy J., Elder R. 1984. Spillways of high dams, in *Developments in Hydraulic Engineering 2*, Edited by Novak P., Applied Science Publishers Ltd. Essex, UK, 153-173.

Kaynak sempozyum ise;

1. Akyüz M., Kırbağ S. 2012. Fatty Acid and Vitamin Composition of *Pleurotus eryngii* var. *ferulae* Grown on Various Agro-wastes, 21. Ulusal Biyoloji Kongresi, pp1168-1169, 3-7 Eylül, İzmir.
2. Tabur M.A., Uzun A., Ayvaz Y. 2004. Why is White-headed Duck Wintering in Lake Burdur (Turkey) decreasing? 1st International Eurasian Ornithology Congress 8-11 April, Abstract Book, 63s. Antalya.

Web adresi;**İnternet kaynağın yazar ismi ve tarihi biliniyorsa;**

1. Şenel F. 2006. Kırım-Kongo Kanamalı Ateşi. <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/pdf/kene>. (Erişim Tarihi: 21.01.2007).

Yazar ve tarih isimleri bilinmiyorsa;

1. Biyolojik çeşitlilik 2005. Türkiye'nin Biyolojik Çeşitliliği. <http://www.bcs.gov.tr/1.4.php> (Erişim tarihi: 15.01.2007).

Kaynak Tez ise;

1. Kurşat M. 2010. Türkiye'de Yetişen *Artemisia L. (Asteraceae)* Taksonlarının Taksonomik Revizyonu. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, 348s, Elazığ.

Kaynak Anonim ise;

1. Anonim, 1990. Sulak Alanların Korunması. Doğal Hayatı Koruma Derneği, 93s. İstanbul.

Şekil ve Tablolar: Fotoğraf, resim, çizim ve grafik gibi göstermeler şekil olarak verilmelidir. Resim, şekil ve grafikler net ve ofset baskı tekniğine uygun olmalıdır. Şekiller (Renkli ve siyah-beyaz fotoğraflar, siyah-beyaz çizimler, haritalar) metin içerisinde verilmelidir. Şekiller 16x20 cm den büyük olmamalıdır. Resim ve fotoğraflar en az 600 dpi çözünürlükte olmalıdır. Tüm tablo ve şekiller makale

boyunca sırayla numaralandırılmalı (Tablo 1., Şekil 1.), başlık ve açıklamalar içermelidir. Açıklamaların sonunda nokta veya virgül konulmamalıdır. Tablo başlıkları tablonun üstünde, şekil başlıkları ise şekil altında ortalı ve 10 punto olmalıdır.

Birim Sistemi: Makalelerde kullanılan birim sistemleri SI birim sistemlerine uyumlu olmalıdır.

Yayına Kabul Edilen Makalelerin Son Düzeltmelerindeki Dikkat Edilecek Hususlar

Tüm kenar boşlukları (sağ, sol, üst ve alt) 2,5 cm ve satır aralığı tek olmalı,

- Özetler 10 punto, ana metin 11 punto olmalı,
- Makale başlıkları (Türkçe – İngilizce) 14 punto, kalın yalnızca ilk harfler büyük,
- Metin ana başlıkları 11 punto, kalın yalnız ilk harfler büyük,
- Alt başlıklar 11 punto, kalın ve sadece ilk harfi büyük olmalıdır.

BEU JOURNAL OF SCIENCE

Manuscript Preparation

Format of First Submission

Manuscripts should be submitted digitally as MS Word. Files should be prepared by using A4 paper size with 2.5 cm margin from all sides, in 11 font size and Times New Roman font with single space. Manuscripts should not exceed 20 pages and should be submitted via <http://dergipark.gov.tr/bitlisfen> web site. Author informations should not be given in the main file of the article due to blind review. Author informations should be given by uploading a different file. Up to 2 publications of the same author can be found in one issue. Submissions must comply with research and publication. Manuscripts should be written according to following rules and structure.

Main sections of the article are Introduction, Material and Methods, Results and Discussion, and References. An Acknowledgement section can be included before References.

Similarity Ratio: The similarity rate of submitted articles should not exceed 15%. Each similarity rate should not exceed 3%.

Manuscript Language: Turkish or English.

Title: It should a concise and clear phrase describing the content of the text. Both Turkish and English titles should be centered and bold in Times New Roman with 14 font size and First Letters Should Be Capitalized.

Author Names and Addresses: Full names of all authors are given below the title. Surnames (Family Names) and first letters of the Given Names should be capitalized with 12 font size as centered. Author names are separated by coma. Superscript Arabic letters (¹, ², ³, ect.) should be used to indicate addresses. Corresponding author should be indicated with an asterisk (*). Full addresses of the authors should be written with lower case italic letter and be centered (10 font) immediately after author names. E-mail address of the corresponding author should be given lower left corner of the first page, leading with an asterisk (*).

Abstract and Key Words: All manuscript should include Turkish and English abstracts and each abstract should be written in 10 font size including at least 75 words and at most 250 words. Keywords consisting of at least 3 words and at most 6 words should be written in 10 points just under both abstracts.

Main Text: Titles of main sections and subsections should be comprehensible and numbered. All main section titles should be left aligned, bold, and in 11 font size with capitalized first letters. Subsection titles should be in 11 font size. The text should be justified. There should be no space between paragraphs. Paragraphs following a title should not have first-line indent.

Introduction: A brief summary of the subject and the current literature should be given. The aim of the study should be briefly stated at the end.

Material and Method: It should be given in detail and clearly.

Results and Discussion: The results should be presented in a comprehensible manner which may include figures and tables. Presented results should be compared with the literature.

Conclusion: The results should be interpreted in avoiding unnecessary repetitions. It should be stated and discussed with its possible reasons if the results comply with previous studies or not.

Acknowledgement: If appropriate, acknowledgements to sponsor(s) and assisting individual(s) should be given.

References: References should be cited in text according to order of appetences with Arabic numbers in square brackets (e.g. [1], [2], ect.). All references cited in the text should be listed in References and vice versa. Journal names should not be abbreviated in the References. References should be listed according to numeric order at the end of the article. References should be written according to following examples.

Article:

1. Köksal K., Koç F. 2016. Optical Manipulation of Photo-induced Current in Spherical Semiconductor Quantum Dots by Optical Vortices, *Philosophical Magazine*, 96 (25): 2686-2695.
2. Öztürk Ö. 2017. A Different Solution Method for the Confluent Hypergeometric Equation, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7 (2): 215-224.
3. Kurşat M., Emre İ., Yılmaz Ö., Erecevit P. 2011. Antioxidant and antimicrobial activity in the seeds of *Origanum vulgare* L. subsp. *gracile* (C. Koch) Ietswaart and *Origanum acutidens* (Hand.-Mazz.) Ietswaart from Turkey, *Grasas y aceites*, 62 (4): 410-417.

Book:

1. Chapra C.S., Canale R.P. 2003. *Yazılım ve Programlama Uygulamalarıyla Mühendisler için Sayısal Yöntemler*, Literatür Yayınları, 1004s. İstanbul.
2. Demirsoy A. 1999. *Genel ve Türkiye Zoocoğrafyası "Hayvan Coğrafyası"*. Meteksan Yayınları, 965s. Ankara.

Book Chapter:

1. Cullen J. 1975. *Artemisia* L. in *Flora of Turkey and East Aegean Islands*, Edited by Davis PH, Vol.5, Edinburgh: Edinburgh Univ Press, 311-324.
2. Cassidy J., Elder R. 1984. Spillways of high dams, in *Developments in Hydraulic Engineering 2*, Edited by Novak P., Applied Science Publishers Ltd. Essex, UK, 153-173.

Symposium Proceeding:

1. Akvüz M., Kırbağ S. 2012. Fatty Acid and Vitamin Composition of *Pleurotus eringii* var. *ferulae* Grown on Various Agro-wastes, 21. Ulusal Biyoloji Kongresi, pp1168-1169, 3-7 Eylül, İzmir.
2. Tabur M.A., Uzun A., Ayvaz Y. 2004. Why is White-headed Duck Wintering in Lake Burdur (Turkey) decreasing? 1st International Eurasian Ornithology Congress 8-11 April, Abstract Book, 63s. Antalya.

Web sites:**If the author name and date are known:**

1. Senel F. 2006. Kırım-Kongo Kanamalı Ateşi. <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/pdf/kene>. (Access Date: 21.01.2007).

If the author name and date are unknown:

1. Biyolojik çeşitlilik 2005. Türkiye'nin Biyolojik Çeşitliliği, <http://www.bcs.gov.tr/1.4.php> (Access Date: 15.01.2007).

Thesis:

1. Kursat M. 2010. Türkiye'de Yetisen *Artemisia* L. (*Asteraceae*) Taksonlarının Taksonomik Revizyonu. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, PhD Thesis, 348s, Elazığ.

Anonymous:

1. Anonymous, 1990. Sulak Alanların Korunması. Doğal Hayatı Koruma Derneği, 93s. İstanbul.

Figures and Tables: Images like photos, pictures, drawings, and graphs should be given as figures. Figures should be clear and appropriate for press. All figures should be given within the text. Figures should not exceed the size of 16x20 cm. Pixel based figures should be minimum of 600 dpi. All tables and figures should be numbered (e.g. Table 1, Figure 1), and should include a title and legend. There should be no period or comma after the legend. The titles should be centered and in 10 font size. Tables and figure titles should be placed above the table and below the figure, respectively.

Units: All units should be given according to SI (International System of Units).

Final Check List For Articles Accepted For Publication

- All margins are 2.5 cm.
- Paragraphs are single spaced.
- Article titles (Turkish and English) are bold and in 14 font size with capitalized first letters.
- Main section titles are bold and in 11 font size with capitalized first letters.
- Subsection titles are bold and in 11 font size and only the first letter of the first word is capitalized.

BEU FEN BİLİMLERİ DERGİSİ YAYIN İLKELERİ

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

Dergide yayımlanacak makalelerin bilimsel etik kuralları içerisinde olması gerekmektedir. Makalede yer alan tüm yazarlar, çalışmalarının yayın haklarını Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi'ne verdiklerine dair **Telif Hakları Formu**'nu imzalamalıdır. Bu form iletilmeden yayın kabul edilse de yayımlanmayacaktır. Bütün bu bilgiler aşağıdaki DergiPark sistemi, e-posta adresi veya posta adresi ile editörlüğe gönderilmelidir. Dergide yayımlanacak makalelerin içeriğinden kaynaklanan her türlü yasal sorumluluklar ve telif haklarına ilişkin doğabilecek hukuki sorumluluklar tamamen yazarlara aittir.

Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü

Bitlis Eren Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
13000, Merkez, Bitlis/TÜRKİYE
E-posta : fbe@beu.edu.tr
Web : <http://dergipark.gov.tr/bitlisfen>



Makale No/Article ID:

B.E.U.

FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

Telif Hakkı Devir Formu / Copyright Form

[Makale Adı / Article title]

.....
.....
.....

Başlıklı makalenin telif hakkından feragat etmeyi/ettiğimizi, makalenin telif hakkının Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne devredildiğini ve Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü makalenin yayımlanabilmesi konusunda yetkili kılındığını kabul eder ve imza ederiz.

Ayrıca, adı geçen makalenin tüm içeriği konusunda tüm sorumluluk yazar/yazarlara ait olup, makalenin içeriği konusunda doğabilecek sorunlardan Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Editörlüğü sorumlu değildir.

Bütün yazarlar tarafından imzalanması gerekiyor: (Sorumlu yazar/Corresponding author*)

<u>Yazarın Adı ve Soyadı / Author Names</u>	<u>İmzası / Signature</u>	<u>Tarih / Date</u>
1		
2		
3		
4		
5		

NOT: Eksik imza durumunda sorumluluk imzalayan yazarlara aittir. Form doldurulup imzalandıktan sonra online veya e-posta yoluyla gönderilmelidir:

Web : <http://dergipark.gov.tr/bitlisfen>

E-mail : fbe@beu.edu.tr



Article ID:

BEU
JOURNAL OF SCIENCE
Copyright Transfer Form

We, the authors of the manuscript entitled

relinquish our copyrights on the manuscript in favor of BEU Graduate School of Science. Hence, we, the authors, accept and signs for this copyright transfer which includes but not limited to granting the right to publish the manuscript to the Editorial Board of BEU Journal of Science.

Nevertheless, we, the authors, retain all responsibilities regarding the manuscript. The Editorial Board of BEU Journal of Science cannot be held responsible for any conflict due to the content of the manuscript, by any means.

All authors must sign:

Authors' Full Names	Signature	Date
1. _____	_____	_____
2. _____	_____	_____
3. _____	_____	_____
4. _____	_____	_____
5. _____	_____	_____

(Add additional lines if needed. Corresponding author should be indicated by “*”.)

In case of absent signature, signing authors will be responsible. Filled and signed forms should be sent online or by email.

Web : <http://dergipark.gov.tr/bitlisfen>

E-mail : fbe@beu.edu.tr