

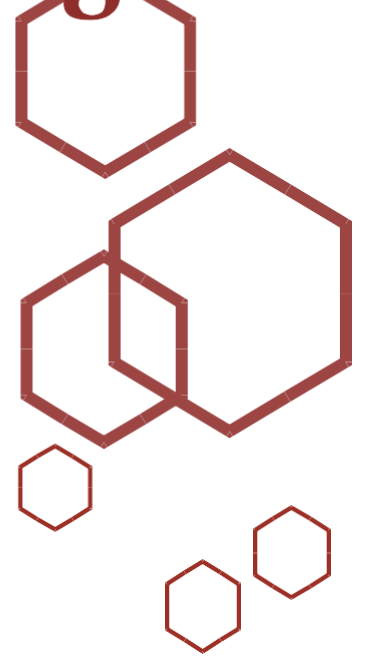
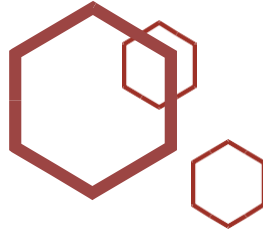
e- ISSN:2458-7575



Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Fen Bilimleri Dergisi

*Bilecik Şeyh Edebali University  
Journal of Science*



*Milli Mücadele ve TBMM'nin Açılışının 100. Yılı  
Anısına*

*100. Yıl Özel Sayı*



[edergi@bilecik.edu.tr](mailto:edergi@bilecik.edu.tr)

**Sahibi / Publisher**

Prof. Dr. Şükrü BEYDEMİR (Rektör / Rector)

**Editör / Editor**

Prof. Dr. Oğuz ARSLAN (Enstitü Müdürü / Institute Director)

**Yardımcı Editörler / Associate Editors**

Dr. Öğr. Üyesi Merve ŞENTÜRK ACAR

**Yazı İşleri Müdürü / Editorial Office Director**

Mustafa BEKTAŞ

**Redaksiyon / Proofreading**

Arş.Gör. Damla KILIÇ

**Editör Kurulu / Editorial Board**

Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ (caglayan.acikgoz@bilecik.edu.tr)  
Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Prof. Dr. Oğuz ARSLAN (oguz.arslan@bilecik.edu.tr)  
Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Prof. Dr. Zeki MUT (zeki.mut@bilecik.edu.tr)  
Tarla Bitkileri Bölümü, Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Doç. Dr. Arslan ÜNAL (arslan.unal@bilecik.edu.tr)  
Fizik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Doç. Dr. Nazile URAL (nazile.ural@bilecik.edu.tr)  
İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Doç. Dr. Onur EROĞLU (onur.eroglu@bilecik.edu.tr)  
Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Doç. Dr. Tolga YÜKSEL (tolga.yuksel@bilecik.edu.tr)  
Elektrik Elektronik Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Doç. Dr. Osman Zeki OKUYUCU (osman.okuyucu@bilecik.edu.tr)  
Geometri Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Emre DANDIL (emre.dandil@bilecik.edu.tr)  
Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Erdem GÜLÜMSER (erdem.gulumser@bilecik.edu.tr)  
Tarla Bitkileri Bölümü, Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Emre ESENER (emre.esener@bilecik.edu.tr)  
Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Hülya SİLAH (hulya.mercan@bilecik.edu.tr)  
Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Merve ŞENTÜRK ACAR (merve.senturkacar@bilecik.edu.tr)  
Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan DEMİR (oguzhan.demir@bilecik.edu.tr)  
Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

**Editör Kurulu / Editorial Board**

Dr. Öğr. Üyesi Öner Gökmen YILDIZ (ogokmen.yilldiz@bilecik.edu.tr)  
Matematik Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Rafiğ GURBANOV (rafiğ.gurbanov@bilecik.edu.tr)  
Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Sema LEBLEBİCİ (sema.leblebici@bilecik.edu.tr)  
Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi



**Sahibi / Publisher**

**Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi adına Rektör Prof. Dr. Şükrü BEYDEMİR**  
*Prof. Dr. Şükrü BEYDEMİR (Rector) on behalf of Bilecik Seyh Edebali University*

**EDİTÖR / EDITOR-IN-CHIEF**

**Prof. Dr. / Prof. Dr. Oğuz ARSLAN**

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, 11210 Bilecik, Türkiye  
*Bilecik Seyh Edebali University, Graduate Education Institute, 11210 Bilecik, Turkey*

**Telefon/Phone:** +90228 2141130 **Faks /Fax:** +90228 2141132

**E-posta/E-mail:** oguz.arslan@bilecik.edu.tr

**Yazı İşleri Müdürü / Editorial Office Director**

**Mustafa BEKTAŞ**

**İletişim Bilgileri / Contact Informations**

**Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, 11210 Bilecik, Türkiye**  
*Bilecik Seyh Edebali University, Graduate Education Institute, 11210 Bilecik, Turkey*

**Hakemli bir dergi olan Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi yılda iki kez yayımlanır ve yayımlanan tüm eserlerin yayın hakkı Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi'ne aittir.**

*A refereed journal "Bilecik Seyh Edebali University Journal of Science" is published twice a year and Bilecik Seyh Edebali University holds the copyright of all published material that appear in this journal.*



**Hakem Listesi / Reviewer Board**

- Prof. Dr. Alper Tolga Çolak / Dumlupınar Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Kimya Bölümü / Anorganik Kimya Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Asım Soylu / Niğde Ömer Halis Demir Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Fizik Bölümü / Nükleer Fizik Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Emine Çınar Yeni / Dokuz Eylül Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Mekanik Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Erkan Yalçın / On Dokuz Mayıs Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Biyoloji Bölümü / Botanik Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Hamit Alyar / Çankırı Karatekin Üniversitesi / Fen Fakültesi / Fizik Bölümü / Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Gamze Genç / Erciyes Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü / Nükleer Araştırma Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Hayrettin Kendir / Ankara Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Tarla Bitkileri Bölümü
- Prof. Dr. Metin Yaman / Sakarya Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Matematik Bölümü / Matematiğin Temelleri ve Matematik Lojik Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Mevlüt Türk / Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Tarla Bitkileri Bölümü / Çayır-Mera ve Yem Bitkileri Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Mustafa Serdar Genç / Erciyes Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü / Yenilenebilir Enerji Sistemleri Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Mustafa Ünal / Akdeniz Üniversitesi / Tıp Fakültesi / Cerrahi Tıp Bilimleri Bölümü / Göz Hastalıkları Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Nevzat Kıracı / Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Mühendislik Mimarlık Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Yapı Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Nurcan Karacan / Gazi Üniversitesi / Fen Fakültesi / Kimya Bölümü / Anorganik Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Nurcan Tüzün / İstanbul Teknik Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Kimya Bölümü
- Prof. Dr. Safiye Erdem / Marmara Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Kimya Bölümü
- Prof. Dr. Şakir Taşdemir / Selçuk Üniversitesi / Teknoloji Fakültesi / Bilgisayar Mühendisliği Bölümü / Bilgisayar Bilimleri Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Tevfik Küçükömeroğlu / Karadeniz Teknik Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Malzeme Anabilim Dalı
- Prof. Dr. Ülkü Yılmaz / Malatya Turgut Özal Üniversitesi / Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi / Mühendislik Temel Bilimleri Bölümü
- Prof. Dr. Yusuf Atalay / Sakarya Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Fizik Bölümü / Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Başak Güçyeter / Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Mühendislik Mimarlık Fakültesi / Mimarlık Bölümü
- Doç. Dr. Emine Sema Çetin / Yozgat Bozok Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Bahçe Bitkileri Bölümü / Bahçe Bitkileri Yetiştirme ve Islahı Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Emrah Evren Kara / Düzce Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Matematik Bölümü / Uygulamalı Matematik Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Erol Türkes / Kırklareli Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Makina Teorisi ve Dinamiği Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Esin Varol / Eskişehir Teknik Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Kimya Mühendisliği Bölümü / Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı
- Doç. Dr. Eyüphan Avcı / Bursa Teknik Üniversitesi / Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Geoteknik Anabilim Dalı

**Hakem Listesi / Reviewer Board**

Doç. Dr. Hasan Erdinç Koçer / Selçuk Üniversitesi / Teknoloji Fakültesi / Elektrik ve Elektronik Mühendisliği Bölümü / Devreler ve Sistemler Anabilim Dalı

Doç. Dr. Hüseyin Gürüler / Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi / Teknoloji Fakültesi / Bilişim Sistemleri Mühendisliği Bölümü / Bilgisayar Bilimleri Anabilim Dalı

Doç. Dr. Gökhan Kuş / Anadolu Üniversitesi / Açıköğretim Fakültesi / Sağlık Programları Bölümü / Sağlık Programları Anabilim Dalı

Doç. Dr. İsmail Dabanlı / İstanbul Medipol Üniversitesi / Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü

Doç. Dr. Kemal Taşköprü / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Matematik Bölümü / Topoloji Anabilim Dalı

Doç. Dr. Köksal Aydınşakir / Antalya Batı Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü

Doç. Dr. Mehmet Aydın / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Güzel Sanatlar ve Tasarım Fakültesi / Endüstri Ürünleri Tasarımı Bölümü / Endüstri Ürünleri Tasarımı Anabilim Dalı

Doç. Dr. Mustafa Cengiz / Siirt Üniversitesi / Eğitim Fakültesi / Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü / Fen Bilgisi Eğitimi Anabilim Dalı

Doç. Dr. Nurhan Keskin / Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Bahçe Bitkileri Bölümü / Bağ Yetiştiriciliği ve Islahı Anabilim Dalı

Doç. Dr. Oğuzhan Çağlayan / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Biyomühendislik Bölümü / Biyomedikal Teknolojileri Anabilim Dalı

Doç. Dr. Orhan Tansel Korkmaz / Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Tıp Fakültesi / Temel Tıp Bilimleri Bölümü / Fiziyojoloji Anabilim Dalı

Doç. Dr. Özgül Yılmaz Karaman / Dokuz Eylül Üniversitesi / Mimarlık Fakültesi / Mimarlık Bölümü / Yapıbilgisi Anabilim Dalı

Doç. Dr. Özlem Coşkun / Süleyman Demirel Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü / Elektromanyetik Alanlar ve Mikrodalga Tekniği Anabilim Dalı

Doç. Dr. Saliha Alyar / Çankırı Karatekin Üniversitesi / Fen Fakültesi / Kimya Bölümü

Doç. Dr. Selçuk Özcan / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Endüstri Mühendisliği Bölümü / Üretim ve Servis Sistemleri Anabilim Dalı

Doç. Dr. Serkan Akkoyun / Sivas Cumhuriyet Üniversitesi / Fen Fakültesi / Fizik Bölümü / Nükleer Fizik Anabilim Dalı

Doç. Dr. Seyfettin Bayraktar / Yıldız Teknik Üniversitesi / Gemi İnşaatı ve Denizcilik Fakültesi / Gemi İnşaatı ve Gemi Makinaları Mühendisliği Bölümü / Gemi Makinaları Anabilim Dalı

Doç. Dr. Veysel Gümüş / Harran Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Hidrolik Anabilim Dalı

Doç. Dr. Yalçın Yılmaz / Sakarya Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Matematik Bölümü / Uygulamalı Matematik Anabilim Dalı

Doç. Dr. Zülfür Kaya / Erciyes Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Geoteknik Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet Anıl Dindar / Gebze Teknik Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü

Dr. Öğr. Üyesi Alper Yargıç / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Yazılım Mühendisliği Bölümü / Yazılım Mühendisliği Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Aylın Özodabaş / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Yapı Malzemeleri Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Ayşin Zülfikaroğlu / Amasya Üniversitesi / Den Edebiyat Fakültesi / Kimya Bölümü

Dr. Öğr. Üyesi Burak Evirgen / Eskişehir Teknik Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Geoteknik Anabilim Dalı

**Hakem Listesi / Reviewer Board**

- Dr. Öğr. Üyesi Cihan Şahin / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Meslek Yüksekokulu / Elektronik ve Otomasyon Bölümü / Elektronik Haberleşme Teknolojisi Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Engin Pınar / Çukurova Üniversitesi / Ceyhan Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Enerji Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Ersin Demir / Afyonkarahisar Sağlık Bilimleri Üniversitesi / Eczacılık Fakültesi / Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü / Analitik Kimya Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Esmâ Eryılmaz / Selçuk Üniversitesi / Teknoloji Fakültesi / Biyomedikal Mühendisliği Bölümü / Biyomedikal Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Hasan Akay / On Dokuz Mayıs Üniversitesi / Bafra Meslek Yüksek Okulu / Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü / Biyomedikal Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Fadime Özdemir Koçak / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Sağlık Bilimleri Fakültesi / Hemşirelik Bölümü / Hemşirelik Esasları Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Güvenç Görgülü / Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi / Eğitim Fakültesi / Matematik ve Fen Bilimleri Bölümü / Fen Bilgisi Eğitimi Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Halil Berber / Anadolu Üniversitesi / Fen Fakültesi / Kimya Bölümü / Organik Kimya Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Hızlan Hıncal Ağuş / İstanbul Yeniüzyıl Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü
- Dr. Öğr. Üyesi Hurşit Yetmen / Harran Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Coğrafya Bölümü / Fiziki Coğrafya Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Hülya Silah / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Kimya Bölümü / Kimya Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin Tevfik Gültaş / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi / Biyosistem Mühendisliği Bölümü / Arazi ve Su Kaynakları Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi İlyas Devran Çelik / Süleyman Demirel Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Yapı Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi İlyas Kaçar / Niğde Ömer Halis Demir Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Mekatronik Mühendisliği Bölümü / Makine ve Tasarım Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Medine Çopur Doğrusöz / Bozok Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Tarla Bitkileri Bölümü / Tarla Bitkileri Yetiştirme ve Islahı Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Melike Şahin / Çankırı Karatekin Üniversitesi / Eldivan Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu / Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü / Anestezi Pr.
- Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Koç / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü / Devreler ve Sistemler Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Solgun / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Matematik Bölümü / Topoloji Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Çelik / Aksaray Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Enerji Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Murat Selek / Konya Teknik Üniversitesi / Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu / Elektronik ve Otomasyon Bölümü / Elektronik Haberleşme Teknolojisi Pr.
- Dr. Öğr. Üyesi Nihat Daldal / Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü / Telekomünikasyon Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Onur Can Türker / Aksaray Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Biyoloji Bölümü / Botanik Anabilim Dalı
- Dr. Öğr. Üyesi Özge Doğanay Erbaş Köse / Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi / Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi / Tarla Bitkileri Bölümü / Arazi Tahıllar ve Yemlik Tane Baklagiller Anabilim Dalı

**Hakem Listesi / Reviewer Board**

Dr. Öğr. Üyesi Sabahattin Cömertpay / Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Tarımsal Biyoteknoloji Bölümü / Tarımsal Biyoteknoloji Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Seda Sucu / Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi / Ziraat Fakültesi / Bahçe Bitkileri Bölümü / Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Senai Yalçınkaya / Marmara Üniversitesi / Teknoloji Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Tasarım ve İmalat Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Senem Akkoç / Süleyman Demirel Üniversitesi / Eczacılık Fakültesi / Temel Eczacılık Bilimleri Bölümü / Eczacılık Temel Bilimleri Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Süleyman Uzun / Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Bilgisayar Mühendisliği Bölümü / Bilgisayar Donanımı Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Şamil Akçağal / Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi / Pazaryeri Meslek Yüksekokulu / Bilgisayar Teknolojileri Bölümü / Bilgisayar Programcılığı Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Şule Güzel / Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi / Fen Edebiyat Fakültesi / Biyoloji Bölümü / Botanik Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Uğur Özcan / Fatih Sultan Mehmet Vakıf Üniversitesi / Mimarlık ve Tasarım Fakültesi / Mimarlık Bölümü

Dr. Öğr. Üyesi Veli Şimşek / Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Kimya Mühendisliği Bölümü / Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Yunus Dere / Necmettin Erbakan Üniversitesi / Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi / İnşaat Mühendisliği Bölümü / Yapı Anabilim Dalı

Öğr. Gör. Ali Osman Selvi / Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi / Meslek Yüksekokulu / Bilgisayar Teknolojileri Bölümü / Bilgisayar Programcılığı Pr.

Öğr. Gör. Mehmet Süleyman Yıldırım / Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi / Söğüt Meslek Yüksekokulu / Bilgisayar Teknolojileri Bölümü / Bilgisayar Programcılığı Pr.

Öğr. Gör. Murat Sabri Saran / Balıkesir Üniversitesi / Balıkesir Meslek Yüksekokulu / Elektronik ve Otomasyon Bölümü / Elektronik Teknolojileri Pr.

Öğr. Gör. Dr. Pınar Deniz Tosun / Düzce Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Biyomedikal Mühendisliği Bölümü

Arş. Gör. Dr. Mehmet Alper Sofuoğlu / Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Mühendislik Mimarlık Fakültesi / Makine Mühendisliği Bölümü / Mekanik Anabilim Dalı

## İÇİNDEKİLER

<b>LinI (n=2-8) ve Lin (n=2-9) Topakların Doğrusal Olmayan Optik Aktivitelerinin Kuramsal Olarak İncelenmesi</b> <i>Arslan Ünal, İsmail Kılınç</i>	<b>1-8</b>
<b>Cost Estimation Models for the Reinforced Concrete Retaining Walls Uğur Dağdeviren,</b> <i>Uğur Dağdeviren, Burak Kaymak</i>	<b>9-26</b>
<b>Çorum İli Ekolojik Koşullarında Yetiştirilen Kalecik Karası Üzüm (Vitis vinifera L.) Çeşidinin Çekirdek Yağ Asidi Kompozisyonu</b> <i>Betül Bıdık</i>	<b>27-34</b>
<b>İstilacı Ailanthus altissima (Mill.) Swingle (Simaroubaceae) Türünün Yaprak N ve P Rezorbsiyonu</b> <i>Burak Sürmen</i>	<b>35-50</b>
<b>Akarçay Havzası ve Van Gölü Havzası için 1901-2015 Yılları Arasında Standartlaştırılmış Yağış İndeksi'ne (SPI) Göre Trend Analizi</b> <i>Mustafa Kuzay</i>	<b>51-61</b>
<b>Çelik Çaprazlarla Güçlendirilmiş Çelik Yapılarda Guse Tasarımının Deprem Performansına Etkisinin İncelenmesi</b> <i>Hakkı Deniz Gül, Kıvanç Taşkin</i>	<b>62-77</b>
<b>Doğadan Toplanan Koeleria cristata (L.) Pers. Genotiplerinde Morfolojik Farklılıkların Belirlenmesi</b> <i>Zahide Levent, Mehmet Ali Avcı</i>	<b>78-86</b>
<b>Cross-Layer Optimised Video Multicasting over LTE-A</b> <i>Berna Bulut</i>	<b>87-97</b>
<b>Potential Assessment of PTTSTP Plant in Bilecik</b> <i>Damla Kılıç, Oğuz Arslan</i>	<b>98-109</b>
<b>Laboratuvarın Sesin Nesnel Parametreleri Açısından Değerlendirilmesi: KTÜ Örneği</b> <i>Mustafa Kavraz, Öznur Kabil</i>	<b>110-122</b>
<b>A comparison between the performance of Weibull and Log-logistic Aging Models on Saccharomyces cerevisiae lifespan data</b> <i>Emine Güven</i>	<b>123-132</b>
<b>Differential Evolution Algorithm with Incremental Social Learning</b> <i>Serdar Özyön</i>	<b>133-162</b>
<b>Petrol-Su Ayrışma Sistemlerindeki Birleştirilmiş Plakaların Ayrışma Verimliliği Üzerindeki Etkisinin Deneysel Olarak İncelenmesi</b> <i>Mehmet Oruç, Sedat Yayla</i>	<b>163-174</b>
<b>Quantum Chemical Studies of 1-Naphthalen-2-yl-ethanone-o-propyl-oxime</b> <i>İlhan Küçük, Yunus Kaya</i>	<b>175-185</b>
<b>AISI 1040 çeliğinin tornalanması sonucu oluşan yüzey pürüzlülük değerlerinin RSM ve YSA ile araştırılması</b> <i>Harun Akkuş</i>	<b>186-197</b>
<b>Sentezlenen Yeni Ni (II) Komplekslerinin Spektroskopik ve antifungal özelliklerinin İncelenmesi</b> <i>Tuncay Karakurt, Seher Meral, Ayşen Alaman Ağar, Abdurrahman Onaran</i>	<b>198-216</b>

<b>İki Ekmeklik Buğday (<i>Triticum aestivum</i> L.) Çeşidinde Hümik/Fulvik Asit Uygulamasının Tane Verimi ve Bazı Kalite Özelliklerine Etkisi</b> <i>Soner Arduç, Zeki Mut, Özge Doğanay Erbaş Köse</i>	217-228
<b>2-Tiyourasilin Tayini için Poli(Bromokrezol moru) ile Modifiye Camsı Karbon Elektroda Dayalı Elektrokimyasal DNA Sensörü Geliştirilmesi</b> <i>Derya Koyuncu Zeybek, Burcu Demir Doğanç, M. Özge Karaşallı</i>	229-242
<b>CMT ve Darbeli CMT Ark Kaynaklı AA7075-T6 AlAlaşımı Alın Bağlantıların Mekanik Davranışına Kaynak Hatalarının Etkisinin Araştırılması</b> <i>H. Tarık Serindağ, Gürel Çam</i>	243-255
<b>Dönen Makinelerde Eksenel Kaçıklık ve Dengesizliğin Titreşim Analizi</b> <i>Necdet Alçelik, Menderes Kam</i>	256-269
<b>Kuru Atık Nitrifikasyon Organizmasına Ni(II) İyonu Biyosorpsiyonu</b> <i>Şükrü Aslan, Uğur Savaş Topçu</i>	270-278
<b>Nohut (<i>Cicer arietinum</i> L.)'un Verim ve Kalitesine Ahır Gübre Dozlarının Etkisi</b> <i>Reyhan Karayel, Arslan Uzun, Hatice Bozoğlu</i>	279-288
<b>Topological Transitivity of Billiard Flows in Flat Disks</b> <i>İsmail Sağlam, Ahmet Refah Torun</i>	289-298
<b>A~160 Civarındaki Çift-Çift Çekirdeklerin Eşevreli Durum Yaklaşımı ile İncelenmesi</b> <i>Melih Karataş, İlyas İnci</i>	299-312
<b>Application of master-plots kinetic method to non-isothermal cellulose pyrolysis and thermodynamic analysis of the pyrolysis process</b> <i>Gamzenur Özsin</i>	313-328
<b>Extensive Unfolded Protein Response Stimulation in Colon Cancer Cells Enhances VEGF Expression and Secretion</b> <i>Sinem Tunçer, Ege Solel, Sreeparna Banerjee</i>	329-343
<b>Kuantum Tam Diferansiyel ve Uygulaması</b> <i>Zülal Mısı, Ömer Faruk Gözükızıl</i>	344-352
<b>Su Şebeke Otomasyon Sistemi ve Uygulaması</b> <i>Nazım İmal</i>	353-362
<b>Akrep Hemolenfinin Kanser Hücrelerinde Antiproliferatif ve Morfolojik Etkilerinin Araştırılması</b> <i>Arzu İşcan, Figen Çalışkan, Hatice Mehtap Kutlu, Canan Veyselova Sezer, Hakan Çalışkan</i>	363-372

*Araştırma Makalesi - Research Article*

## **$Li_nI$ (n=2-8) ve $Li_n$ (n=2-9) Topakların Doğrusal Olmayan Optik Aktivitelerinin Kuramsal Olarak İncelenmesi**

Arslan Ünal<sup>1\*</sup>, İsmail Kılınç<sup>2</sup>

*Geliş / Received: 26/01/2020*

*Revize / Revised: 05/03/2020*

*Kabul / Accepted: 05/03/2020*

### **ÖZ**

Lityum-iyodür topakları ( $Li_nI$ , n = 2 - 8) ile saf lityum topaklarının ( $Li_n$ , n = 2 - 9) en kararlı geometrik yapılarının enerjistiksel ve doğrusal olmayan optik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) çerçevesinde incelenmiştir.  $Li_nI$  (n = 2 - 8) ve  $Li_n$  (n = 2 - 9) topaklarının en düşük enerjili geometrik yapıları Becke 3 Lee-Yang-Parr (B3LYP) fonksiyoneli ve Los Alamos National Laboratory -2 double zeta (LANL2dz) baz seti kullanılarak elde edilmiştir. Lityum-iyodür ve saf lityum topaklarının doğrusal olmayan optik özellikleri analiz etmek için her bir topağa ait elde edilen global minimum yapılarının statik dipol moment ( $\mu$ ), ortalama kutuplanabilirlik ( $\langle\alpha\rangle$ ) ve birinci dereceden toplam hiperkutuplanabilirlik ( $\beta_0$ ) parametreleri B3LYP/LANL2dz teorisinde hesaplandı. Analiz edilen hiperkutuplanabilirlik verileri sonucunda  $Li_3$  ve  $Li_7I$  topakları diğer incelenen saf lityum veya lityum-iyodür topaklarına göre kayda değer doğrusal olmayan optik aktivite tepkileri göstermişlerdir.

**Anahtar Kelimeler- Topak, YFT, Lityum, İyot, Optik Özellikler**

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: [arslan.unal@bilecik.edu.tr](mailto:arslan.unal@bilecik.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0002-5857-7318>)

Fizik Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, 11230, Bilecik

<sup>2</sup>İletişim: [ismail.kilinc46@gmail.com](mailto:ismail.kilinc46@gmail.com) (<https://orcid.org/0000-0003-2743-459X>)

Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Bilecik

## Theoretical Investigation of Nonlinear Optical Activities of $\text{Li}_n\text{I}$ ( $n=2-8$ ) and $\text{Li}_n$ ( $n=2-9$ ) Clusters

### ABSTRACT

The energetic and nonlinear optical properties of the most stable geometric structures of lithium-iodide ( $\text{Li}_n\text{I}$ ,  $n = 2 - 8$ ) clusters and pure lithium ( $\text{Li}_n$ ,  $n = 2 - 9$ ) clusters were examined within the framework of Density Functional Theory (DFT). The lowest energetically geometric structures of  $\text{Li}_n\text{I}$  ( $n = 2 - 8$ ) and  $\text{Li}_n$  ( $n = 2 - 9$ ) clusters were obtained by using the Becke 3 Lee-Yang-Parr (B3LYP) functional and Los Alamos National Laboratory -2 double zeta (LANL2dz) basis set. In order to analyze the nonlinear optical features of lithium-iodide and pure lithium clusters, the static dipole moment ( $\mu$ ), average polarizability ( $\langle\alpha\rangle$ ) and first order total hyper polarizability ( $\beta_0$ ) parameters of the obtained global minimum structures of each cluster were computed. As a result of the analyzed hyperpolarizability data,  $\text{Li}_3$  and  $\text{Li}_7\text{I}$  clusters indicated significant nonlinear optical activity responses when compared to the other researched pure lithium clusters or lithium-iodide clusters.

**Keywords-** Cluster, DFT, Lithium, Iodine, Optical Features



## I. GİRİŞ

Son on yılda,  $Li_nX$  ( $n > 1$  ve  $X = Cl, Br, F$  veya  $I$ ) tek halojen atom katkılı lityum topakları elektrokatalizler, soğutma sistemleri, lityum bazlı piller, süper tuzlar, lineer olmayan optik sensörler, yüksek basınçlı elektrikler, kurutucular, nanotüpler, iletişim ve veri depolama sistemlerinde uygulama olasılıkları sebebiyle deneysel ve teoriksel topak çalışan bilim adamlarının araştırma konuları olmuştur. [1-10]. Saf lityum topaklarına dışarıdan saf bir katkı ilave edilmesiyle oluşan bu yeni topakların moleküler yapı parametrelerinde, kararlılıklarında, enerjiktelerinde, elektronik özelliklerinde, polarizasyonlarında ve bağlanma doğalarında temel değişikliklere yol açabileceği iyice bilinmektedir.  $Li_nCl$  [2, 5],  $Li_nBr$  [3, 11],  $Li_nF$  [4, 8, 12, 13] ve  $Li_nI$  [9, 14, 15] topaklarında kullanılan halojen atomları genellikle saf olarak katılanmış tek atomlardır. Bu tür topaklar hipervalent (hipermetalasyonlu veya hiperlitikseli) topaklar olarak da adlandırılır. Hipervalent topaklar, lityum kafesindeki lityum atomları arasındaki kovalent bağların yanı sıra anyonik saf iyot atomu ile katyonik lityum kafesi arasındaki elektrostatik bağ karışımları nedeniyle termodinamiksel olarak saf lityum topaklarından daha kararlıdır [12, 16]. Tek halojen atom katkılı küçük lityum topakları [2-5, 8, 12, 14] saf lityum atomuna göre (5.39 eV) daha düşük iyonlaşma enerjilerine sahip olmalarından dolayı hipervalent özelliğinin yanında süperalkali özelliğini de içermektedir. [17-19]. Düşük iyonlaşma enerjisine sahip olan hem hipervalent hem de süperalkali topaklar çok önemli miktarda doğrusal olmayan optik aktivitelere sahip olabilirler [4, 20].

Günümüzde kuramsal hesaplama metodolojilerinden biri olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT), süperalkali topakların en kararlı yapılarının modellenmesinde, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde, farklı katılarda etkileşimlerinin incelenmesinde ve doğrusal olmayan optik özelliklerinin araştırılmasında önemli bir rol oynamıştır [2, 3, 7-9, 14, 15, 21, 22]. Bir saf iyot katkılı lityum topakları üzerine yapılan bilimsel çalışmalar literatürde çok denecek kadar az rapor edilmiştir. Veličković ve ark.,  $Li_nI$  ( $n = 2, 3$ ) moleküllerinin deneysel iyonizasyon enerjilerini yüzey iyonizasyon kütle spektrometresi yardımıyla tayin etmişlerdir [21]. Đustebek ve ark., nötr ve pozitif yüklü  $Li_nI$  ( $n = 2-5$ ) topakların taban durumu yapılarının geometrik parametrelerini hesaplamışlar ve ayrıca  $Li_nI$  ( $n = 2-6$ ) topaklarının deneysel ve teoriksel iyonizasyon enerjilerini analiz etmişlerdir [9, 15]. Küçük lityum-iyodür ( $Li_nI$ ,  $n = 2-6$ ) topaklarının yapısal geometrileri ve kararlılıkları üzerine kuramsal bir çalışma da Milonavić ve Jerosimić tarafından rapor edilmiştir [14]. Botana ve ark., kristal fazda  $Li_nI$  ( $n = 2-5$ ) topakların yüksek basınç altında kararlılıklarını araştırmışlardır. [7].

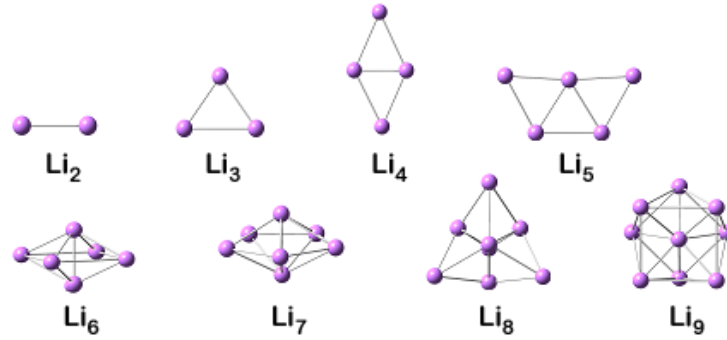
Bu çalışmada,  $Li_nI$  ( $n = 2-8$ ) süperalkali topakların enerjiktisel ve doğrusal olmayan optik davranışları ilk kez YFT kullanılarak incelenmiştir ve saf  $Li_n$  ( $n = 2-9$ ) topakları ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmanın özellikle elektro-optik uygulamalarda doğrusal olmayan optik özelliklerine sahip yeni malzemelerin dizaynında rehberlik edebileceği düşünülmüştür.

## II. HESAPLAMALAR

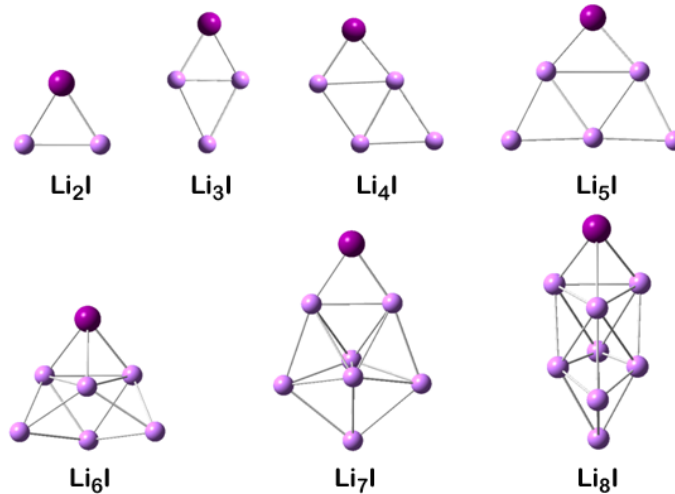
$Li_n$  ( $n = 2 - 9$ ) ve  $Li_nI$  ( $n = 2 - 8$ ) topaklarının en düşük enerjili yapıları Annealing Simulado con Energia Cuantica (ASCEC) programı kullanılarak araştırılmıştır [23]. Her bir topağın potansiyel enerji yüzey üzerindeki düşük enerjili aday yapıları, ASCEC programında simüle besleme optimizasyon algoritması [24-26] ve rastgele adımlar süreçler seçilerek Hartree-Fock (HF) teorisinde Los Alamos National Laboratory 2 double zeta (LANL2dz) temel baz setinde elde edilmiştir. HF/LANL2dz teori seviyesinde elde edilen kararlı aday yapılar Gaussian 09W [27] programında B3LYP (Becke 3 Lee-Yang-Parr) fonksiyoneli ile LANL2dz baz setinde herhangi bir kısıtlama olmaksızın analitik gradyan yöntemi kullanılarak öncelikle optimizasyon işlemine ve daha sonra harmonik titreşim hesaplama sürecine tabi tutulmuşlardır. Geometrik optimizasyon hesaplamalarında en düşük spin çok katlılığa sahip yapılar göz önüne alınmıştır. Titreşim analizinde ise tekrar optimize olan yapıların sanal frekanslarının ölçülmemesi, incelenen yapının ilgili saf lityum topağının veya lityum-iyodür topağının potansiyel enerji yüzeyinde kararlı bir izomere karşılık geldiğini göstermiştir.  $Li_n$  ( $n = 2-9$ ) ve  $Li_nI$  ( $n = 2-8$ ) topaklarının doğrusal olmayan optik parametreleri incelemek için her bir topağın statik dipol momenti ( $\mu$ ), ortalama kutuplanabilirliği ( $\langle\alpha\rangle$ ) ve birinci dereceden toplam hiperkutuplanabilirliği ( $\beta_0$ ) gibi nicelikler sonlu- alan yaklaşımında [28, 29] 0.01 a.u.' luk bir elektrik alan şiddeti hassaslığında hesaplanmıştır.

### III. BULGULAR VE TARTIŞMA

YFT hesaplamaları sonucunda saf  $Li_n$  ( $n = 2-9$ ) topakları ile  $Li_nI$  ( $n = 2-8$ ) süperalkali topaklarının en düşük enerjili geometrik yapıları sırasıyla Şekil 1 ve Şekil 2' de sunulmuştur. Lityum-iyodür topaklarında, iyot atomu saf lityum topaklarıyla ( $Li_6I$  ve  $Li_8I$  topakları hariç) genellikle ikili iyonik bağ koordinasyonunu tercih etmiştir.  $Li_6I$  ve  $Li_8I$  topaklarında ise üçlü iyonik bağ koordinasyonu tercih etmesine rağmen en çok kararlı lityum-iyodür topaklarının geometrik yapılarında iyot atomu tepe konumundadır. Tepe konumunu tercih etmesinin en önemli nedenlerinden biri, iyot atomunun iyonik yarıçapının lityum atomunun iyonik yarıçapından çok büyük olmasından dolayıdır. İkinci önemli sebebi ise iyot atomunun lityum atomuna göre daha yüksek etkin çekirdek potansiyeline sahip olmasıdır. Bu etkin çekirdek potansiyeli iyot atomunun katkısız lityum topakların en düşük enerjili geometrik yapılarını bozmadan ikili iyonik bağ koordinasyonu ile lityum-iyodür topaklar oluştururken üçlü iyonik bağ koordinasyonu seçtiği  $Li_6I$  ve  $Li_8I$  topaklarında ise global minimum saf lityum topaklarının geometri parametrelerinde bozulmalara neden olmuştur.  $Li_n$  ( $n = 2 - 5$ ) ve  $Li_nI$  ( $n = 2 - 5$ ) topaklarının en kararlı yapıları düzlemsel yapıda oldukları gözlenirken, lityum atom sayısı ( $n$ ) beşten büyük olan saf lityum ve lityum-iyodür topaklarında ise üç boyutlu geometrik yapı biçimlerini tercih etmiştir.



Şekil 1.  $Li_n$  ( $n = 2-9$ ) topakların en düşük enerjili geometrik yapıları [3].



Şekil 2.  $Li_nI$  ( $n = 2-8$ ) süperalkali topakların global minimum enerjili geometrik yapıları.

$Li_n$  ( $n = 2 - 9$ ) ile  $Li_nI$  ( $n = 2 - 8$ ) topaklarının global minimum enerjili geometrik yapılarının simetri grubu, spin çok katlılık, seçilmiş bazı bağlı enerjileri, HOMO (Elektronlarla işgal edilmiş en yüksek moleküler

orbital) ve LUMO (Elektronlarla işgal edilmemiş en düşük moleküler orbital) enerji özdeğerlerindeki fark (GapHL) değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1'den görüldüğü gibi lityum-iyodür topaklarının lityum atom sayısı (n) tek olan topaklar kapalı kabuk topakları olarak gözlenirken, n sayısı tek olan topaklar ise açık kabuk topakları olarak bulunmuştur. Saf lityum topaklarında lityum-iyodür topaklarının tersine n sayısı tek olan topaklar açık kabuk topaklar iken n sayısı tek olan topaklar ise kapalı kabuk topaklar olarak göz önüne çıkmıştır.

GapHL, topakların fiziksel ve kimyasal reaktivitesini incelemek için faydalı bir fiziksel niceliktir. Tablo 1'de verilen  $Li_nI$  (n = 2 - 8) topaklarının en kararlı yapıları için hesaplanan GapHL değerlerine bakıldığında  $Li_3I$ ,  $Li_5I$  ve  $Li_7I$  kapalı kabuk topakları komşu  $Li_2I$ ,  $Li_4I$ ,  $Li_6I$  ve  $Li_8I$  açık kabuk topaklardan daha kararlı olduğu gözlenirken saf lityum topaklarında ise  $Li_n$  (n = 2, 4, 6, 8) kapalı kabuk topakları komşu  $Li_n$  (n = 3, 5, 7, 9) açık kabuk topaklarından daha kararlıdır. Lityum-iyodür topaklarında en kararlı topak  $Li_3I$  topağı iken saf lityum topaklarında ise  $Li_2$  topağı en kararlı topak olarak gözlenmiştir.

**Tablo 1.**  $Li_n$  (n = 2-9) ve  $Li_nI$  (n = 2-8) topaklarının en kararlı yapılarının seçilmiş bazı enerjistik özellikleri.

Topak Türü	Simetri Grubu	Spin Çok Katlılık	$E_{Moleküler}$ (a.u.)	$E_{Toplam}$ (a.u.)	$\Delta E_{Gibbs}$ (a.u.)	GapHL (a.u.)
$Li_2$	$D_{\infty h}$	1	-15.014	-15.013	-15.032	0.081
$Li_3$	$C_{2v}$	2	-22.524	-22.522	-22.547	0.047
$Li_4$	$D_{2h}$	1	-30.054	-30.051	-30.078	0.060
$Li_5$	$C_{2v}$	2	-37.574	-37.570	-37.600	0.041
$Li_6$	$D_{4h}$	1	-45.109	-45.103	-45.134	0.055
$Li_7$	$D_{5h}$	2	-52.643	-52.636	-52.668	0.041
$Li_8$	$T_d$	1	-60.173	-60.164	-60.198	0.072
$Li_9$	$C_{4v}$	2	-67.396	-67.396	-67.724	0.037
$Li_2I$	$C_{2v}$	2	-26.504	-26.503	-26.530	0.072
$Li_3I$	$C_{2v}$	1	-34.045	-34.041	-34.071	0.091
$Li_4I$	$C_s$	2	-41.560	-41.556	-41.590	0.062
$Li_5I$	$C_{2v}$	1	-49.092	-49.087	-49.123	0.080
$Li_6I$	$C_s$	2	-56.616	-56.609	-56.646	0.051
$Li_7I$	$C_{2v}$	1	-64.152	-64.143	-64.182	0.058
$Li_8I$	$C_s$	2	-71.677	-71.667	-71.710	0.049

$Li_n$  (n = 2 - 9) ile  $Li_nI$  (n = 2 - 8) topaklarının doğrusal olmayan optik davranışlarını inceleyebilmek için her bir topağın en kararlı yapılarının dipol moment ( $\mu$ ), ortalama kutuplanabilirlik ( $\langle\alpha\rangle$ ) ve birinci dereceden toplam hiperkutuplanabilirlik ( $\beta_0$ ) değerleri B3LYP/LANL2dz teori seviyesinde hesaplanarak Tablo 4'te verilmiştir.

**Tablo 4.**  $Li_n$  (n = 2-9) ve  $Li_nI$  (n = 2-8) topaklarının en kararlı yapılarının dipol moment ( $\mu$ ), ortalama kutuplanabilirlik ( $\langle\alpha\rangle$ ) ve birinci dereceden toplam hiperkutuplanabilirlik ( $\beta_0$ ) verileri.

Topak Türü	$\mu$ (a.u.)	$\langle\alpha\rangle$ (a.u.)	$\beta_0$ (a.u.)	Topak Türü	$\mu$ (a.u.)	$\langle\alpha\rangle$ (a.u.)	$\beta_0$ (a.u.)
$Li_2$	0.00	195.68	0.00	$Li_2I$	1.04	141.72	589.76
$Li_3$	0.15	317.61	12915.41	$Li_3I$	2.04	177.75	5863.17
$Li_4$	0.00	354.01	0.00	$Li_4I$	2.10	284.44	5985.99
$Li_5$	0.18	429.46	6038.82	$Li_5I$	2.26	343.97	5840.47
$Li_6$	0.00	458.16	0.00	$Li_6I$	1.43	421.21	7079.50
$Li_7$	0.00	532.92	37.62	$Li_7I$	2.66	421.10	10208.03
$Li_8$	0.00	606.64	0.00	$Li_8I$	1.37	511.61	6655.44
$Li_9$	0.21	613.77	4105.92				

Tablo 4'te listelenen saf lityum topaklarının en düşük enerjili yapılarının dipol moment ( $\mu$ ) hesaplamaları göstermiştir ki  $Li_n$  (n = 2,4,6,7,8) topakların buldukları simetri gruplarındaki lityum atomlarının geometriksel dizilimleri sonucu dipol momentleri 0.00 a.u. ölçülürken  $Li_3$ ,  $Li_5$  ve  $Li_9$  topakları  $\mu$  değerleri sırasıyla 0.15 a.u., 0.18 a.u. ve 0.21 a.u. olarak gözlenmiştir. Saf lityum topaklarında lityum atom sayısı (n)

arttığında dipol momentini tanımlayan parametresi artma eğilimi göstermiştir. Lityum-iyodür topaklarında ise en yüksek dipol moment değerine (2.66 a.u.)  $Li_7I$  topağı sahip olduğu gözlenirken, diğer topaklar simetri gruplarına bağlı olarak her biri 1.04 a.u. ile 2.26 a.u. aralığında hesaplanmıştır.  $Li_nI$  ( $n = 2 - 5$ ) topaklarının geometriksel dizilimleri iki boyutlu bir yapıda olduğundan  $n$  sayısı arttığında saf lityum topaklarında olduğu gibi  $\mu$  parametresi de artma eğilimi göstermiştir.  $Li_nI$  ( $n > 5$ ) topaklarında ise iki boyutlu geometrik yapıdan üç boyutlu geometrik yapıya bir geçiş olması sebebiyle dipol moment değerleri değişkenlik göstermiştir.

Lityum-iyodür topaklarının doğrusal olmayan optik özelliklerini araştırmak ve saf lityum topakları ile kıyaslamak için ortalama kutuplanabilirliği ( $\langle\alpha\rangle$ ) ve birinci dereceden toplam hiperkutuplanabilirlik ( $\beta_0$ ) nicelik değerleri Tablo 4'te sunulmuştur. Saf lityum topaklarında  $\langle\alpha\rangle$  değerleri yaklaşık olarak 196 a.u. ile 614 a.u. arasında gözlenirken lityum-iyodür topaklarında ise 142 a.u. ile 512 a.u. arasında hesaplanmıştır. Saf lityum topaklarında topak hacminin büyümesiyle ( $n$  artmasıyla)  $\langle\alpha\rangle$  parametre değerleri artma eğilimini göstermiştir. Bu artış eğilimi  $n$  artmasıyla lityum-iyodür topaklarında da gözlenmiştir. Aynı atom sayısına sahip lityum topakları ile lityum-iyodür topakları kıyaslandığında (örneğin  $Li_5$  ile  $Li_4I$  topakları), saf lityum topaklarının daha yüksek ortalama kutuplanabilirlik değerlere sahip olduğu gözlenmiştir. Lityum topaklarında bulunan ortaklanmamış elektron/elektronların delokalizasyon hacmi lityum-iyodür topaklarında bulunduğu yığın hacmine oranla düşük olmasının sebep olduğu öngörülmüştür.

Saf lityum topaklarının dipol momentini 0 a.u. olmayan topaklarında birinci dereceden toplam hiperkutuplanabilirlik ( $\beta_0$ ) parametre değerleri hesaplanabilmiştir ve Tablo 4'te listelenmiştir. Saf lityum topaklarında en yüksek hiperkutuplanabilirlik gösteren topaklar sırasıyla  $Li_3$  ( $\sim 10^5$  a.u.),  $Li_5$  ve  $Li_9$  ( $\sim 10^4$  a.u.) topaklarıdır. Lityum-iyodür topaklarında ise  $Li_2I$  topağı hariç tüm topaklarda  $\sim 10^4$  a.u. değerinde hiperkutuplanabilirlik hesaplanırken en dikkat çekici hiperkutuplanabilirlik değeri ( $\sim 10^5$  a.u.)  $Li_7I$  topağına ait olduğu gözlenmiştir. Genel olarak  $Li_nI$  ( $n > 3$ ) topakları, topak içerisinde ortaklanmamış elektron/elektronların oluşturduğu yük transferi kolaylıkla yönlendirilebilir olduğundan bu topaklar yüksek doğrusal olmayan optik aktivitesi gösterebilirler.

#### IV. SONUÇLAR

Küçük lityum-iyodür topaklarının en kararlı geometrik yapıları YFT-B3LYP teori seviyesinde LANL2dz baz setinde elde edilerek küçük saf lityum topaklarının global minimum yapıları ile enerjitsel olarak karşılaştırılmıştır. Katkısız iyot atomunun saf lityum topaklarına katılanmasıyla oluşan lityum-iyodür topakların bağıl enerji değerlerine bakıldığında saf lityum topakların kararlılıklarını arttırdığını gözlenmiştir. Lityum-iyodür topaklarının HOMO ve LUMO enerji özdeğerlerindeki farklar incelendiğinde en kararlı topak yapısı olarak  $Li_3I$  topağı bulunurken, saf lityum topaklarında ise  $Li_2$  topağı olduğu görülmüştür.  $Li_nI$  ( $n = 2 - 8$ ) en düşük enerjili topaklarının optik aktiviteleri dipol momentini ( $\mu$ ), ortalama polarizebilite ( $\langle\alpha\rangle$ ) ve birinci dereceden toplam hiperkutuplanabilirlik ( $\beta_0$ ) parametreleri hesaplamaları analiz edilerek  $Li_n$  ( $n = 2-9$ ) topakların optik değerleri ile kıyaslanmıştır. Elde edilen optik verileri göz önüne alındığında özellikle  $Li_7I$  topağı diğer lityum-iyodür topaklarına göre daha yüksek doğrusal olmayan optik aktivite göstermiştir. Saf lityum topaklarında ise  $n$  sayısı çift olan topaklarında doğrusal olmayan optik aktivite gözlenmezken,  $n$  sayısı tek olan topaklarından  $Li_3$  topağı dikkate değer bir doğrusal olmayan optik davranış sergilemiştir. Bu çalışmanın gelecekte tek saf iyot atomu katılanmış lityum topaklarından oluşan doğrusal olmayan optik malzemeler dizaynında faydalı olacağı ön görülmüştür.

#### KAYNAKLAR

- [1] Linden, D. (1995). *Handbook of Batteries 2<sup>nd</sup> ed.* Mc Graw Hill, New York.
- [2] Şentürk, Ş. (2011). A Density Functional Study of  $Li_nCl$  ( $n=1-7$ ) Clusters, *Z. Naturforsch. A*, 66, 372-376.

- [3] Şentürk, Ş., Ünal, A., & Kalfa, O.M. (2013). Density functional study of bromine doped lithium clusters, *Comput. Theor. Chem.*, 1023, 46-50.
- [4] Srivastava, A. K., & Misra, N. (2015). Nonlinear optical behavior of  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=2-5$ ) superalkali clusters, *J. Mol. Model.*, 21, 305.
- [5] Milovanović, M., Veličković, S., Veljković, F., & Jerosimić, S. (2017). Structure and stability of small lithium-chloride  $\text{Li}_n\text{Cl}_m^{(0,1+)}$  ( $n \geq m$ ,  $n=1-6$ ,  $m=1-3$ ) clusters, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, 30481-30497.
- [6] Srivastava, A. K., & Misra, N. (2016). Remarkable NLO responses of hyperalkalized species: the size effect and atomic number dependence, *New J. Chem.*, 40, 5467-5472.
- [7] Botana, J., Brgoch, J., Hou, C., & Miao, M. (2016). Iodine anions beyond -1: Formation of  $\text{Li}_n\text{I}$  ( $n=2-5$ ) and its interaction with quasiatoms, *Inorg. Chem.*, 55, 9377-9382.
- [8] Ünal, A., & Kotan, B. (2018). A DFT based study of geometries, stabilities and electronic properties of  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=1-8$ ) clusters, *Main Group Chem.*, 17, 267-272.
- [9] Đustebeć, J., Veličković, S., Jerosimić, S., & Veljković, M. (2011). Mass spectrometric study of the structures and ionization potential of  $\text{Li}_n\text{I}$  ( $n=2,4,6$ ) clusters, *J. Anal. At. Spectrom.*, 26, 1641-1647.
- [10] Lanaro, G., & Patey, G. N. (2017). Crystal structures of model lithium halides in bulk phase and in clusters, *J. Chem. Phys.*, 146, 154501.
- [11] Veličković, S. R., Đustebeć, J. B., Veljković, F. M., & Veljković, M. V. (2012). Formation of positive cluster ions  $\text{Li}_n\text{Br}$  ( $n=2-7$ ) and ionization energies studied by thermal ionization mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.*, 47, 627-631.
- [12] Moreira, N. L., Brito, B. G. A., Rabelo, J. N. T., & Cândido, L. (2016). Quantum Monte Carlo study of the energetics of small hydrogenated and fluoride lithium clusters, *J. Comput. Chem.*, 37, 1534-1536.
- [13] Đustebeć, J., Veličković, S. R., Veljković, F. M., & Veljković, M. V. (2012). Production of heterogeneous superalkali clusters  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=2-6$ ) by Knudsen cell Mass Spectrometry, *Dig. J. Nanomater Bios.*, 7, 1365-1372.
- [14] Milonavić, M. Z., & Jerosimić, S. V. (2014). Theoretical investigation of geometry and stability of small lithium-iodide  $\text{Li}_n\text{I}$  ( $n=2-6$ ) clusters, *Int. J. Quantum Chem.*, 114, 192-208.
- [15] Đustebeć, J., Milovanović, M., Jerosimić, S., Veljković, M., & Veličković, S. (2013). Theoretical and experimental study of the non-stoichiometric  $\text{Li}_n\text{I}$  ( $n=3$  and 5) clusters, *Chem. Phys. Lett.*, 556, 380-385.
- [16] Schleyer, P.v.R. (1986). *Are  $\text{CLi}_6$ ,  $\text{NLi}_5$ ,  $\text{OLi}_4$ , Etc, Hypervalent?* In *New Horizons of Quantum Chemistry*, Reidel, Dordrecht, 95-109.
- [17] Gutsev, G. L., & Boldryev, A. I. (1981). DVM- $X\alpha$  calculations on the ionization potentials of  $\text{MX}_{k+1}^-$  complex anions and the electron affinities of  $\text{MX}_{k+1}$  "superhalogens", *Chem. Phys.*, 56, 277-283.
- [18] Gutsev, G. L., & Boldryev, A. I. (1982). DVM  $X\alpha$  calculations on the electronic structure of "superalkali" cations, *Chem. Phys. Lett.*, 92, 262-266.
- [19] Rehm, E., Boldryev, A. I., & Schleyer, P.v.R. (1992). Ab initio study of superalkalis. First ionization potentials and thermodynamic stability, *Inorg. Chem.*, 31, 4834-4842.
- [20] Li, Y., & Wu., D. (2010). Theoretical study on static first hyperpolarizabilities of hypervalent compounds  $\text{F}_n\text{Li}_{n+1}$  ( $n=1-3$ ), *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, 31, 1811-1814.

- [21] Tai, T. B., Nhat, P. V., Nguyen, M. T., Li, S., & Dixon, D. A. (2011). Electronic structure and thermochemical properties of small neutral and cationic lithium clusters and boron-doped lithium clusters:  $\text{Li}_n^{0/+}$  and  $\text{Li}_n\text{B}^{0/+}$  ( $n = 1-8$ ), *J. Phys. Chem. A*, *115*, 7673-7686.
- [22] Brito, B. G. A., Candido, L., Teixeira Rabelo, J. N., & Hai, G.-Q., (2014). Binding energies of small lithium clusters: A comparison of different theoretical calculations, *Chem. Phys. Lett.*, *616-617*, 212-216.
- [23] Perez, J., & Restrepo, A. (2008). *ASCEC V-02: Annealing Simulado con Energia Cuantica. Property, development and implementation: Grupo de Química-Física Teorica, Instituto de Química, Universidad de Antioquia: Medellin, Colombia.*
- [24] Metropolis, N., Rosenbluth, A., Rosenbluth, M., Teller, A., & Teller, E. J. (1953). Equation of State Calculations, by Fast Computing Machines, *Chem. Phys.*, *21*, 1087-1092.
- [25] Kirkpatrick, S., Gelatt, C. D., & Vecchi, M. P. (1983). Optimization by Simulated Annealing, *Science*, *220*, 671-680.
- [26] Aarts, E., & Laarhoven, H. (1987). *Simulated annealing: theory and applications*, Springer, New York, 55-75.
- [27] Frisch, M.J., et al. (2009) *Gaussian 09 Revision A.1*, Gaussian Inc., Wallingford, CT.
- [28] Cohen, H. D., & Roothaan, C. C. (1965). Electric Dipole Polarizability of Atoms by the Hartree—Fock Method. I. Theory for Closed-Shell Systems. *J. Chem. Phys.*, *43*, S34-S39.
- [29] Ünal, A., & Güvenir, S. (2019). The Investigation of Optical Features of Linear and Non-Linear Fluorine-Doped Lithium Clusters. *BSEU Journal of Science*, *6*, 146-152.



*Araştırma Makalesi - Research Article*

## Betonarme İstinat Duvarları için Maliyet Tahmin Modelleri

Uğur Dağdeviren<sup>1\*</sup>, Burak Kaymak<sup>2</sup>

*Geliş / Received: 14/11/2019*

*Revize / Revised: 23/12/2019*

*Kabul / Accepted: 03/01/2020*

### ÖZ

Betonarme istinat duvarları, karayolu, demiryolu, bina vb. birçok inşaat mühendisliği projesinde inşa edilmektedir. Betonarme istinat duvarlarının tasarımında birçok farklı tasarım kısıtlaması göz önünde bulundurulmalıdır. Geleneksel yaklaşımda, tasarım değişkenleri optimum tasarımı sağlamak için deneme yanılma işlemi ile birçok kez kontrol edilir, bu nedenle proje yöneticileri zamandan tasarruf etmek için optimizasyon teknikleri kullanmak durumundadır. İnşaat mühendisliği projelerindeki diğer bir önemli konu, ihale süreci için inşaat öncesi proje maliyetinin doğru olarak tahmin edilmesidir. Çalışmanın ilk aşamasında, duvar yükseklikleri, sürşarj yükleri ve dolgu zemininin içsel sürtünme açılarının farklı kombinasyonlarında, sağlam zemin tabakasına oturan betonarme istinat duvarı için 125 optimizasyon problemi modifiye yapay arı koloni algoritması kullanılarak analiz edilmiş ve minimum maliyetler belirlenmiştir. Daha sonra, duvarın minimum maliyet tahmini için çoklu regresyon ve yapay sinir ağı modelleri sunulmuştur. Önerilen modellerden elde edilen maliyet tahminleri, modifiye yapay arı koloni algoritması tarafından hesaplanan değerlerle büyük ölçüde uyumludur. Tahmin edilen ve hesaplanan minimum maliyetler arasındaki hata değerleri neredeyse sıfırdır. Sonuçlar, önerilen modellerin, sağlam zemin tabakasına oturan betonarme istinat duvarlarının minimum maliyet tahmini için başarıyla kullanılabileceğini göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler-** Yapay Sinir Ağı, Maliyet Tahmini, Modifiye Yapay Arı Koloni Algoritması, Regresyon Modeli, İstinat Duvarı.

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: [ugur.dagdeviren@dpu.edu.tr](mailto:ugur.dagdeviren@dpu.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0002-4760-6574>)

Department of Civil Engineering, Kütahya Dumlupınar University, 43100, Kütahya

<sup>2</sup>İletişim: [burak.kaymak@dpu.edu.tr](mailto:burak.kaymak@dpu.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0002-1318-0456>)

Department of Civil Engineering, Kütahya Dumlupınar University, 43100, Kütahya

## Cost Estimation Models for the Reinforced Concrete Retaining Walls

### ABSTRACT

The reinforced concrete retaining walls (RCRWs) are constructed many civil engineering projects such as highway, railway, building etc. Many different design constraints must be considered in the design of RCRWs. In the traditional approach, the design variables are controlled many times by the trial-error process to provide the optimum design; thus, the optimization techniques must be used to save on time for project managers. The other important subject in civil engineering projects is to estimate correctly the cost of the project of the tender process before the construction. In the first stage of the study, 125 optimization problems for the RCRW, which are sitting on the strong soil layer, are analyzed for different combinations of wall heights, surcharge loads and internal friction angles of the backfill soil by use of the modified artificial bee colony (ABC) algorithm, and minimum costs are determined. Then, the multiple regression and artificial neural network models are presented for the minimum cost estimation of the wall. The cost estimations obtained from the proposed models are in great agreement with the calculated values by the modified ABC algorithm. The error values between predicted and calculated minimum costs are almost zero. The results show that the proposed models can be successfully used for the minimum cost estimation of the RCRWs sitting on the strong soil layer.

**Keywords-** Artificial Neural Network, Cost Estimation, Modified Artificial Bee Colony Algorithm, Regression Model, Retaining Wall.



## I. INTRODUCTION

The reinforced concrete retaining wall (RCRW) is one of the commonly used retaining structures to support earth with the change in ground elevation. The usage areas of these structures are quite wide, such as highways, railways, bridges, buildings, etc. The optimum design of RCRWs can be achieved by considering several different design criteria at the same time. The main purpose of the problem is to determine the most economical wall dimensions and reinforcements that meet these design constraints. By this purpose, the cross-sectional dimensions of the wall and reinforcement ratios in the wall sections are continuously revised by the trial-error method, and it is checked whether the design constraints are exceeded at every turn. These procedures are repeated heaps of times until the most economical wall design is achieved under the design requirements. Therefore, the design of RCRWs is becoming one of the important optimization problems.

The optimization problems are generally solved by meta-heuristic optimization methods based on nature-inspired ideas in recent years because they have significant advantages such as ease of use, convergence speed, and finding the optimum value. Particle swarm optimization (PSO), genetic algorithm (GA), differential evolution algorithm (DE), artificial bee colony algorithm (ABC), bacterial foraging optimization (BFO), gravitational search algorithm (GSA), and many more are only a few of the optimization algorithm. The artificial bee colony (ABC) algorithm is an optimization algorithm based on the behavior of honeybee swarms developed by Karaboga [1]. Karaboga and Basturk [2] showed that the ABC algorithm performs better than some algorithms, such as differential evolution (DE), particle swarm optimization (PSO), and evolutionary algorithm (EA), to solve the multimodal engineering problems with high dimensionality. Bolaji et al. [3] pointed out that the ABC algorithm has some advantages, such as simplicity, flexibility, robustness, ease of hybridization, and a few control parameters. The algorithm has been modified to increase the convergence speed many times for constrained and real-parameter optimization problems [4-5]. In recent years, the ABC algorithm has been successfully implemented in civil engineering optimization problems such as optimum design of braced steel frame [6], pavement resurfacing problem [7], the structural damage detection problem [8], evaluation of the compressive strength of concrete specimens using laboratory experiments [9], optimization of the cost of project schedules in construction [10].

Many different meta-heuristic optimization techniques are applied to optimize the design of RCRWs, having a minimum cost or weight. Ceranic et al. [11] reported the application of simulated annealing (SA) algorithm to minimize the cost design of RCRWs. Yepes et al. [12] made a parametric study to examine the effect of the main factors affecting optimum walls using the Simulated Annealing (SA) algorithm. Ghazavi and Bonab [13] used Ant Colony Optimization (ACO), and Ghazavi and Salavati [14] proposed Bacterial Foraging Optimization (BFO) algorithm to optimize the RCRWs. Big bang-big crunch (BB-BC) optimization algorithm is applied to the low-cost and low-weight design of RCRW by Camp and Akin [15]. Pei and Xia [16] presented heuristic algorithms, including Genetic Algorithm (GA), particle swarm optimization (PSO) and Simulated Annealing (SA) algorithm to solve the optimization problem. Kaveh and Khayatazad [17] presented the optimal design of a cantilever retaining wall under different earthquake loading conditions using by Ray Optimization (RA). Mergos and Mantoglou [18] applied the flower pollination algorithm (FPA) to the optimum design of RCRWs. These studies in the literature have generally focused on the applicability and performance of different optimization techniques on the design of RCRWs.

The estimation of the cost of an engineering project is one of the most important factors affecting whether a project becomes successful or not. The estimation cost is widely used to determine the budget and the threshold value of the contract. Because the accuracy of the cost estimation of the project affects many factors such as the project's decision, construction scale, working plan, it has a great significance for project management. If the estimation cost is extremely different from actual cost, then it may cause the elimination of economically advantageous tenders. For this reason, it is important to determine the minimum cost of the retaining walls that are frequently built-in construction works. Many researchers are focused on the prediction of construction cost in the early phases of building design processes [19-24].

The most effective parameters affecting the cost of the RCRW sitting on the strong soil layer are the height of the wall, the surcharge load, and the internal friction angle of the backfill soil [15, 25-28]. In this study, the effects of these parameters on the minimum cost of the RCRW are investigated by using the modified ABC algorithm developed by Karaboga and Akay [4]. Structural design is performed based on ACI 318-05 [29]. 125 optimization problems are analyzed for different input parameter combinations. The results of the analyses are used to establish a second-order multiple regression model with three independent variables and the artificial neural network (ANN) model between the input parameters and minimum cost of the RCRW. The evaluations show that the minimum cost of the RCRW is successfully predicted by the proposed both regression model and ANN model.

The remaining parts of the article are organized as follows: The definition of the optimization problem is described in Section 2. The fundamentals of the used methodology for the ABC algorithm, multiple regression, and artificial neural network are briefly introduced in Section 3. Section 4 provides the results of the optimization analyses, and proposed estimation models are developed in Section 5. Finally, the conclusion of this study is presented and discussed in Section 6.

## II. DEFINITION OF THE OPTIMIZATION PROBLEM

### A. Formulation of the Optimization Problem

The reinforced concrete retaining wall (RCRW) is designed to support the lateral stresses such as soil and water pressure. The RCRW is formed from the stem and foundation of the wall as shown in Figure 1. The lateral pressures acting on the wall, which are active and passive earth pressures ( $P_a$  and  $P_p$ ) and pressures induced by surcharge ( $P_q$ ), are generally calculated based on Rankine's or Coulomb's earth pressure theory. Unlike Coulomb's theory, Rankine's earth pressure theory, which is often preferred in design, assumes that there is no wall friction. The vertical forces acting on the RCRW are the weight of wall components ( $W_w$ ), the weight of the backfill soil ( $W_s$ ), and the base force due to base stress below the foundation ( $P_b$ ).

The design of the RCRW is based on external and internal stability analyses. The safety of the wall in terms of external stability means that the wall will be reliable against rotation around the toe, sliding along the foundation, and against bearing failure of the wall foundation and tensile stresses. In the external stability analysis, some preventive effects such as passive earth pressure, surcharge load above the heel, and the weight of soil on the toe are generally neglected.

The factor of safety against overturning of the wall can be defined as the ratio of the resisting moments against overturning ( $\Sigma M_R$ ) to overturning moments ( $\Sigma M_O$ ). The minimum factor of safety against overturning failure as given Eq. (1) must be at least 1.5 for granular backfills.

$$FS_{(overturning)} = \frac{\sum M_R}{\sum M_O} \quad (1)$$

The safety against sliding along the foundation of the wall can be calculated from Eq. (2). It is desired that the factor of safety for sliding must be at least 1.5.

$$FS_{(sliding)} = \frac{\sum F_R}{\sum F_S} \quad (2)$$

where,  $\Sigma F_S$  is the sum of the sliding horizontal forces, and  $\Sigma F_R$  is the resisting forces against sliding, which is determined from Eq. (3).

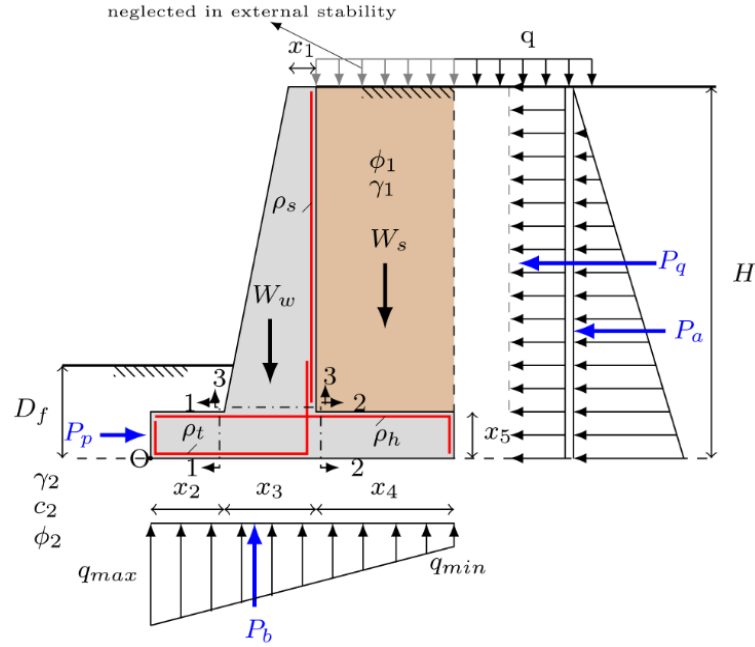


Figure 1. The design variables and forces acting on the RCRW

$$\Sigma F_R = P_p + \Sigma V \cdot \tan(\phi_a) + B \cdot c_a \quad (3)$$

$\Sigma V$  is the total vertical load,  $B$  is the width of the foundation,  $\phi_a$  and  $c_a$  are the friction angle and adhesion between the wall and soil in the base of the wall, which can be determined from the shear strength parameters of the foundation soil.  $P_p$  is the passive earth force, and it will be a safe approach to neglect the effect of  $P_p$  due to possible excavation and erosion.

The distance of the action point of the resultant vertical force acting on the foundation of the wall to the axis of symmetry can be determined from Eq. (4), which is called the eccentricity. The under the foundation is not uniform due to eccentricity. If the eccentricity is smaller than  $B/6$ , then the base stress distribution will be trapezoidal, as shown in Figure 1. The maximum ( $q_{max}$ ) and minimum ( $q_{min}$ ) base stresses are calculated as given in Eq. (5). The maximum base stresses below the foundation of the wall must be safely provided against the ultimate bearing capacity of the foundation soil. The factor of safety against bearing capacity failure can be determined as in Eq. (6), and it is desired that the factor of safety must be at least 3. If the eccentricity becomes greater than  $B/6$ , then the tensile stress occurs below the foundation, which means that the foundation of the wall will separate from the base soil. It is not an acceptable case, and it is defined as the design constraint in this study, as shown in Eq. (7).

$$e = \frac{B}{2} - \frac{\Sigma M_R - \Sigma M_O}{\Sigma V} \quad (4)$$

$$q_{\min}^{\max} = \frac{\Sigma V}{B} \left( 1 \mp \frac{6e}{B} \right) \quad (5)$$

$$FS_{(bearing)} = \frac{q_{ult}}{q_{\max}} \quad (6)$$

$$FS_{(no-tension)} = \frac{B/6}{e} \geq 1 \quad (7)$$

In the internal stability analysis, it is checked whether reinforced concrete sections are safe against flexure and shear failures or not. These analyses are generally performed for 1-1, 2-2, and 3-3 sections, as shown in Figure 1. If desired, the number of sections to be analyzed in the stem of the wall can be increased. The design shear force ( $V_d$ ) and design moment ( $M_d$ ) acting on these critical sections are determined by considering the load factors. They must not exceed the moment capacity ( $M_n$ ) and shear capacity ( $V_n$ ) for the reinforced concrete members calculated using Eq. (8) and Eq. (9) according to ACI 318-05 [29].

$$M_n = \phi_M \cdot A_s \cdot f_y \cdot \left( d - \frac{a}{2} \right) \quad (8)$$

$$V_n = \phi_V \cdot 0.17 \cdot \sqrt{f_c} \cdot b \cdot d \quad (9)$$

where the strength reduction factors are  $\phi_M = 0.9$ , and  $\phi_V = 0.75$ .  $f_y$  and  $f_c$  are yield strength of steel and compressive strength of concrete, respectively.  $b$  and  $d$  are the width and effective thickness of the section, respectively.  $a$  is the depth of the compressive stress block.  $A_s$  is the cross-section area of steel section. The reinforcement ratios ( $\rho_t$ ,  $\rho_h$  and  $\rho_s$ ) in the sections must be between the minimum ( $\rho_{min}$ ) and maximum ( $\rho_{max}$ ) values, which are defined as in Eq. (10) and Eq. (11) according to ACI 318-05 [29].

$$\rho_{min} = 0.25 \frac{\sqrt{f_c}}{f_y} \geq \frac{1.4}{f_y} \quad (10)$$

$$\rho_{max} = 0.85 \beta_1 \cdot \frac{f_c}{f_y} \cdot \left( \frac{600}{600 + f_y} \right) \quad (11)$$

### B. Design Variables and Constraints

For the optimization problem discussed in this study, the cross-sectional dimensions of the wall and main reinforcement ratios ( $\rho_t$ ,  $\rho_h$ ,  $\rho_s$ ) for critical sections are selected as design variables. The cross-sectional dimensions of the wall are the stem thicknesses at the top and bottom ( $x_1$ ,  $x_3$ ), the widths of the toe and heel of the foundation ( $x_2$ ,  $x_4$ ), and thickness of the foundation ( $x_5$ ). The reinforcement design variables are the main reinforcement ratio of the toe ( $\rho_t$ ), heel ( $\rho_h$ ), and stem ( $\rho_s$ ), which are shown in Figure 1. In the optimization analyses, the lower and upper limit values are defined based on construction limits, reference values in the literature, and algorithm requirements.

$$\begin{aligned} 0.3 &\leq x_1, x_3 \leq 4.0 \text{ m} \\ 0.2 &\leq x_2, x_4, x_5 \leq 4.0 \text{ m} \\ \rho_{min} &\leq \rho_t, \rho_h, \rho_s \leq \rho_{max} \end{aligned} \quad (12)$$

The backfill and foundation soil properties, the embedment depth of the foundation, the height of the wall, surcharge load, minimum factors of safety, concrete, and steel properties are regarded as the input data of the optimization problem. The heights of the wall, the surcharge loads and the internal friction angles of the backfill are used as independent variables in the optimization analyses in this study. The concrete strength class is selected C30/37, and the yield strength of steel is used  $f_y = 420$  MPa in analyses. The results obtained from previous parametric trials show that even if the cohesion and internal friction angle of foundation soil increase, the cost of the wall does not decrease further. Therefore, to reach the lowest possible cost of the wall, the foundation soil shear strength parameters are selected as high values.

In this optimization problem, the design constraints are external stability, internal stability, and problem-specific geometric requirements. External stability constraints are overturning, sliding, bearing capacity, and no tension condition constraints, which are defined in Eq. (1)-(7). Internal stability constraints are bending and shear failure modes for the toe, heel, and stem, which are formulated in Eq. (8)-(9). The geometric requirement is related to the slope of the wall front face, which must not exceed 50:1 slope.

### C. Objective Function

In this study, the objective function is to minimize the cost of the RCRW. If the costs of excavation, formwork, and compaction is considered to be almost identical with each other walls, which are the same wall height, then the objective function is given as follows:

$$f(x) = C_{st} \cdot W_{st} + C_c \cdot V_{c,net} \quad (13)$$

$C_{st}$  and  $C_c$  are the unit cost of steel and concrete, and they are used as \$0.40/kg and as \$40/m<sup>3</sup>, respectively [30].  $W_{st}$  is the weight of steel, and  $V_{c,net}$  is the net volume of concrete per unit length of the wall.

## III. METHODOLOGY

### A. Artificial Bee Colony Algorithm

The artificial bee colony algorithm is one of the meta-heuristic optimization algorithms, which models the foraging behavior of honeybees. According to the algorithm proposed by Karaboga [1], there are three types of bees in the hive: employed bees, onlooker bees, and scout bees. Half of the bees in the hive serve as employed bees, and the other half assume the task of onlooker bees. In this study, the modified ABC algorithm proposed by Karaboga and Akay [4] is used. The pseudo-code of the modified ABC algorithm is given in Figure 2.

```
Initializing using Eq. (1)
Initial position  $x_{ij}$ 
for t=1 to MCN then
    //Start the employed bees phase
    for i = 1 to sn then
        for j = 1 to D then
            Calculate  $v_{ij}$  using Eq. (2)
        end for

        Compare  $\{x_i\}$  and  $\{v_i\}$  use Deb's rule
        if selected solution is  $\{x_i\}$  then
            failurei = failurei + 1
        else
            failurei = 0
        end if
    end for
    //Finish the employed bees phase

    Calculate probabilities using Eq. (3)

    //start the onlooker bees phase
    k = 0, i = 1

    //start the roulette wheel
    Do{
        if random <  $p_i$  then
            t = t + 1
            for j = 1 to D then
                Calculate  $v_{ij}$  using Eq. (2)
            end for
            Compare  $\{x_i\}$  and  $\{v_i\}$  use Deb's rule

            if selected solution is  $\{x_i\}$  then
                failurei = failurei + 1
            else
                failurei = 0
            end if
            i = i + 1
            i = i mod (sn+1)
        }while(t <= sn)
    //Finish the roulette wheel
    //Finish the onlooker bees phase

    //Start the scout bees phase
    if failurei == limit then
        Calculate  $x_{ij}$  using Eq. (1)
    end if
    //Finish the scout bees phase

    Memorize the best solution as so far
end for

Report the solution
```

Figure 2. The pseudo-code of the modified ABC algorithm

At the initialization phase, employed bees randomly distribute in the foraging area according to Eq. (14), and start to search for food. In Eq. (14),  $x_{ij}$  denotes the  $j$  component of the  $i^{\text{th}}$  bee,  $x_{ij}$  and  $x_{uj}$  denote the minimum and maximum values of the  $j$  component.

$$x_{ij} = x_{ij} + \text{rand}(0,1) \times (x_{uj} - x_{ij}) \quad (14)$$

Employed bees determine the location of the food sources ( $x_{ij}$ ) in the initialization state, then they search for new food sources ( $v_{ij}$ ) around the old source according to Eq. (15).

$$v_{ij} = \begin{cases} x_{ij} + \Phi_{ij} (x_{uj} - x_{kj}) & , R_j < MR \\ x_{ij} & , R_j \geq MR \end{cases} \quad (15)$$

where  $v_{ij}$  denotes the  $j$  component (new food source) of the  $i^{\text{th}}$  onlooker bee.  $\Phi_{ij}$  has a random real value between  $[-1,1]$ , and  $R_j$  has a random real value between  $[0, 1]$ . The  $MR$  value is one of the parameters of the algorithm and is a real number selected between  $[0, 1]$ . The indices  $k$  is a random integer value between  $[0, sn]$  and different from  $i$ .  $sn$  is the number of employed bees in the colony.  $x_{kj}$  denotes the  $j$  component of the  $k^{\text{th}}$  bee.

The selection of food sources between the two sources is made according to Deb's rule. According to Deb's rule for the minimization problems, smaller object function value ( $f_i$ ) for two feasible solutions is preferred. If one of the solutions is feasible and the other is infeasible, then the feasible point is considered the better solution. If both points are infeasible, the point, which has a lower violation value defined in Eq. (18), is selected as a better solution. When the new resource is not better than the old resource, the failure <sub>$i$</sub>  value is incremented by one.

After the employed bees return to the hive, the information is collected about the quality of food sources. Onlooker bees use the information obtained from employed bees to get a probability value for each food source given as Eq. (16).

$$P_i = \begin{cases} 0.5 + \left( \frac{fitness_i}{\sum_{j=1}^{sn} fitness_j} \right) \times 0.5 & , \text{if solution is feasible} \\ \left( 1 - \frac{violation_i}{\sum_{j=1}^{sn} violation_j} \right) \times 0.5 & , \text{if solution is infeasible} \end{cases} \quad (16)$$

In Eq. (16),  $p_i$  represents the probability value of the  $i^{\text{th}}$  food source. If the solution at the point  $i$  is feasible, the fitness value is calculated using the Eq. (17), where  $f_i$  is the objective function of the point  $i$ . If the employed bee indicates an infeasible point in the solution space, violation <sub>$i$</sub>  is calculated using the Eq. (18) for the calculation of the probability value.

$$fitness_i = \begin{cases} 1 / (1 + f_i) & , f_i \geq 0 \\ 1 + |f_i| & , f_i < 0 \end{cases} \quad (17)$$

$$violation_i = \sum_{j=1}^q \max \{ 0, g_j(x) \} + \sum_{j=1}^m |h_j(x)| \quad (18)$$

In Eq. (18),  $g_j(x)$  represents the negative surplus value of the normalized inequality constraint, and  $h_j(x)$  represents the negative surplus value of the normalized equality constraint.

After calculating the probability value, the bees select the source from the candidate food sources using the roulette wheel method. The operation of the roulette wheel method is given in the pseudo-code in Figure 2.



Onlooker bees that determine the food source to be visited by the roulette wheel method, they search for new sources around this source by using Eq. (15). Just like employed bees, onlooker bees prefer the better of the two sources by following Deb's rule. If the new source is not better than the old one, then failure<sub>i</sub> is incremented by one. If the value of failure<sub>i</sub> exceeds the limit value, the bee turns into a scout bee and starts searching for food at a random point in the solution space using Eq. (14). This phase is called the scout bee phase.

### B. Multiple Regression

It is observed that some dependent variables are related to the other design variables in many engineering problems. Regression analysis is one of the most commonly used statistical technique for determining the relationship between the variables. The regression analysis aims to determine whether there is a significant relationship between the variables and to find a regression equation. Many different models (linear and nonlinear) are used to determine the fittest regression equation [31].

If the dependent variable (y) is linearly affected by more than one independent variables (x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, ..., x<sub>n</sub>), the multiple linear regression model is identified in Eq. (19).

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i,1} + \beta_2 x_{i,2} + \dots + \beta_n x_{i,n} + \varepsilon_i \quad (19)$$

where y<sub>i</sub> is the value of the dependent variable in the i<sup>th</sup> observation. The parameters β<sub>0</sub>, β<sub>1</sub>, ..., β<sub>n</sub> are regression coefficients for the independent variables. n is the number of independent variables. The predicted value (ŷ<sub>i</sub>) by the regression equation may not always be equal to actual value (y<sub>i</sub>) in observation, and a random error (ε<sub>i</sub>) may occur, which is the difference between the observed and the predicted values.

If there is no linear relationship between the dependent and independent variables, different regression models, such as nonlinear models, can be used to estimate the dependent variable. The polynomial regression model is one of them. In this study, to estimate the minimum cost of the RCRWs, the second-order polynomial regression equation with three independent variables are used as defined in Eq. (20).

$$E(Y) = \hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 \quad (20)$$

where b<sub>0</sub> is the intercept of the regression model. b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, and b<sub>3</sub> are linear effect coefficients. b<sub>11</sub>, b<sub>22</sub>, and b<sub>33</sub> are the quadratic effect coefficients, and b<sub>12</sub>, b<sub>13</sub>, and b<sub>23</sub> are interaction effect coefficients between pairs of independent variables. For the calculation of the regression coefficients in these models, the sum of squares of error will be minimized by using the least-squares method.

In this study, the coefficient of determination (R<sup>2</sup>) and the root mean square error (RMSE) are used as statistical measure parameters to check the validity of the proposed regression model, which are defined in Eq. (21) and (22), respectively. In these definitions, n is the number of analyses in the database. If the coefficient of determination (R<sup>2</sup>) approach to one, and the RMSE value is near to zero, then this means that the regression model estimates the dependent variable close to its actual values.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (21)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (22)$$

### C. Artificial Neural Networks

Artificial neural networks (ANN) are described as a sub-branch of the artificial intelligence phenomenon, which was introduced in the 1940s. In the 1980s, the description of artificial neural networks began to be made with the question of whether the human brain could be made similar, and whether computers would be able to think like humans. Trying to imitate the work way of the human brain has been a starting point. Basically, it can be described as specialized structures for predicting which outputs to take from the experiences of a particular event to the input parameters of the relevant event. Perceptron, which is the basic unit of ANN, is defined as a structure that produces a single output from the parameters given as input. A diagram of the perceptron is represented in Figure 3.

The value obtained as a result of multiplying and summing the perceptron inputs by weights is passed through an activation function. The value to be entered into the activation function is the result of a linear function as shown in Eq. (23).

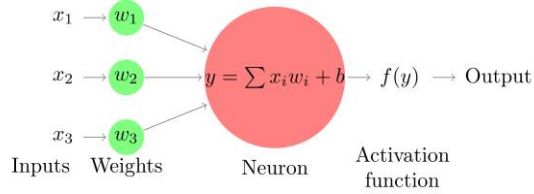
$$y = \sum_i^n w_i x_i + b \quad (23)$$

This linear result is converted to nonlinear form through the activation function. The activation function can be selected in various types. In practice, sigmoid, hyperbolic tangent, step function, ReLU, leaky ReLU, softmax, etc. functions are frequently used. The selection of the activation function is one of the parameters affecting network performance. The selection of the activation function is determined by operating the trial and error process, depending on the type of handled problem. The activation function must be differentiable and continuous.

Combining more than one of the perceptrons, which can be defined as a single-layer neural network, forms the structures described as ANN. In practice, the structure of ANN is generally given as an input layer, hidden layer or layers, and an output layer. Besides, ANN structures can be described.

The artificial neural network models make inferences about the desired event based on the input data. This event is called forward feed. The difference between the obtained inferences and the actual observation results describes the error. Backpropagation of the error requires updating the weights in the network. To reduce the error to a certain level, the above-described feed-forward and error backpropagation processes are repeatedly run. This process is called training of the neural network. Giving as many examples of the event as possible to the neural network during training provides more successful results in training of the network.



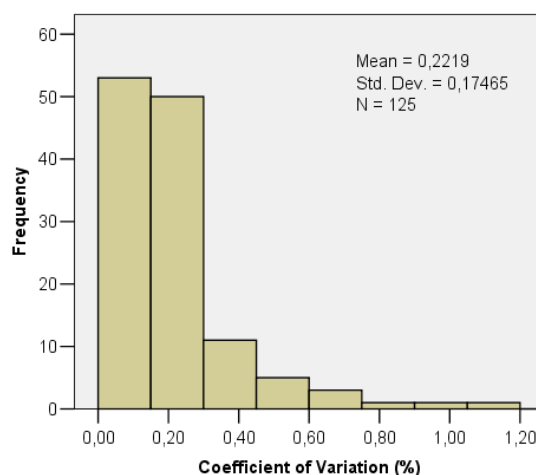


**Figure 3.** The basic unit of ANN perceptron structure

#### IV. THE RESULTS OF OPTIMIZATION ANALYSES

In this study, to develop the cost estimation model, firstly, the effects of the wall height (H), surcharge load (q), and internal friction angle of the backfill soil ( $\phi_1$ ) on the minimum cost of RCRWs sitting on the strong soil layer must be investigated. For this aim, total of 125 optimization analyses are performed for different the heights of wall (4, 5, 6, 7, and 8 m), surcharge loads (0, 10, 20, 30, and 40 kPa), and the internal friction angles of the backfill (28, 30, 32, 34, and 36°) by using the modified ABC algorithm. The depth of embedment of the foundation are chosen as 1.0 m, and the passive forces are neglected. The unit weights of the backfill soil, foundation soil, and wall material are taken as 17, 18, and 23.5 kN/m<sup>3</sup>, respectively. The concrete strength class is selected C30/37, and the yield strength of steel is used  $f_y = 420$  MPa in analyses. The shear strength parameters of foundation soil are selected as  $c_2 = 100$  kPa and  $\phi_2 = 30^\circ$ .

In order to assure high levels of stability, performance and repeatability of the modified ABC algorithm, the parameters of the algorithm are tested for different combinations. The appropriate parameter values are determined and used in the calculations (number of colonies, CS = 100; modification rate, MR = 0.8; limit = 400; number of maximum cycles, MCN = 1000). The analyses are repeated 30 times to check the performance and repeatability of the algorithm for each problem. For the 125 optimization problems, the distribution of the objective functions obtained from 30 independent analyses are examined, and a histogram for the distribution of the coefficient of variation (COV) is shown in Figure 4. The COV value in 90% of the analyses is smaller than 0.37%, and the maximum COV is 1.19%. The repeatability of the algorithm is found sufficient for this study.



**Figure 4.** The distribution of the coefficients of variation for 30 independent analyses

The relationships between the surcharge load and minimum cost of the wall for the different internal friction angles of the backfill and wall heights are shown for two different wall heights in Figure 5. As is seen in

Figure 5, the increase in the surcharge load causes an almost linear increase in the minimum cost of the wall. Especially, this linearity is becoming more pronounced when the height of the wall increases. If the surcharge load rises from 0 to 40 kPa, the minimum cost of the wall increases by 70% for the problem with  $\phi_1 = 28^\circ$  and  $H = 4$  m, as shown in Figure 5a. While, the increment is 49% for the problem with  $\phi_1 = 36^\circ$  and  $H = 4$  m. This change remains between 48% and 52% for all internal friction angles for the wall, which height is 8 m, as shown in Figure 5b. This change shows that the effect on the minimum cost of the surcharge load grows due to the internal friction angle in the wall with a low height. For the high walls, the trend of the minimum cost caused by surcharge increment is not significantly affected by the internal friction angle of the backfill.

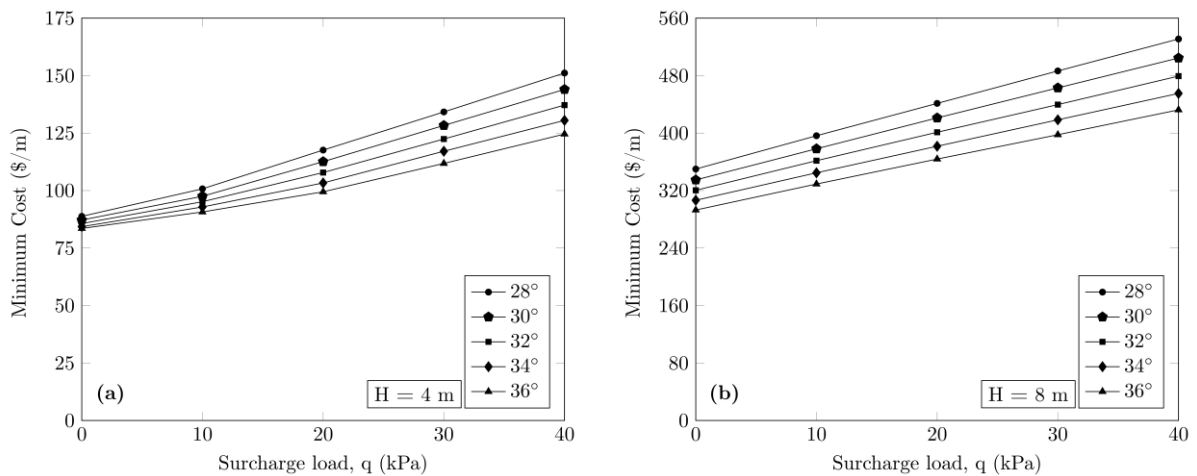


Figure 5. The effect of the surcharge load on minimum cost

Figure 6 indicates the variation of the minimum cost of the wall with the change in the internal friction angle of backfill ( $\phi_1$ ) for the  $H = 6$  m and  $H = 7$  m in wall height and varied surcharge loads. As the internal friction angle of the backfill increases, since lateral earth stresses decrease and the cost of the wall reduces. The downtrend is exactly linear, as shown in Figure 6. The increase in the internal friction angle from  $28^\circ$  to  $36^\circ$  causes on average 16% reduction in the cost of the wall.

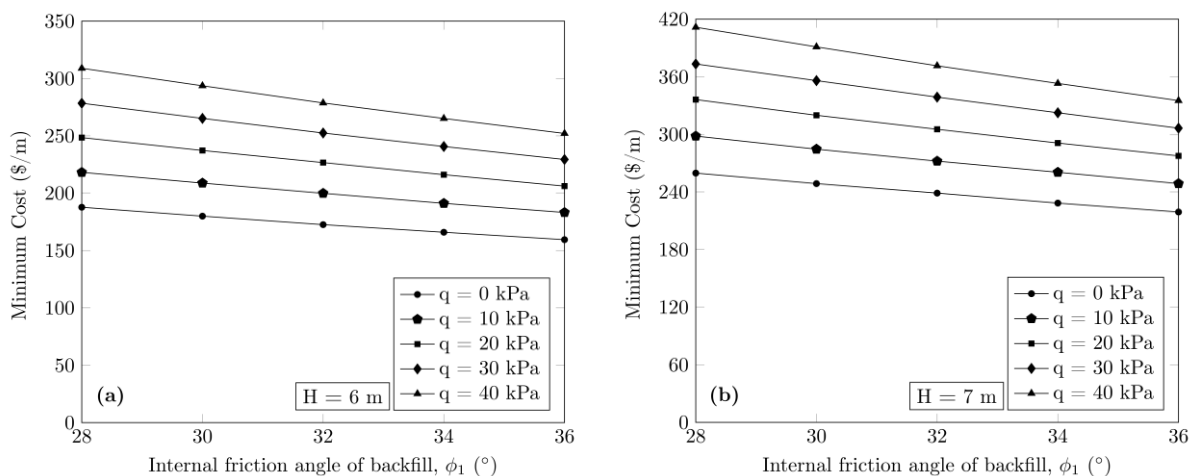


Figure 6. The effect of the internal friction angle of backfill on minimum cost

Figure 7 shows the variation between the minimum cost of the wall and the height of the wall. When the height of the wall is increased from 4 m to 8 m, the minimum cost increases by 249% to 280% for  $\phi_1 = 32^\circ$ . The increment of the cost of the wall is 265% on average for all internal friction angles. It is understood that the main factor affecting the cost of the RCRW, which is sitting on the strong soil, is the height of the wall. The minimum cost increases as a second-order polynomial with increasing the height of the wall. Therefore, the effect of wall height on the minimum cost must be defined as the second order in the model to be developed.

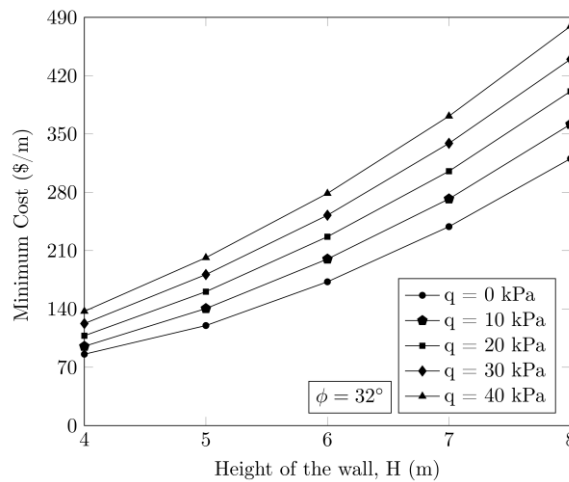


Figure 7. The effect of height of the wall on minimum cost

## V. THE COST ESTIMATION MODELS FOR THE RCRW

### A. Regression Model

In this study, the regression model is firstly established for the determination of the minimum cost of the wall. In the model, surcharge load ( $q$ ), wall height ( $H$ ), and internal friction angle of backfill ( $\phi_1$ ) are selected as independent variables. Because the surcharge load ( $q$ ) and internal friction angle of backfill ( $\phi_1$ ) cause a linear increase in the minimum cost of the RCRW as shown in Figure 5 and Figure 6, these parameters must be taken into account as a linear form in the regression model. The height of the wall affects the minimum cost of the RCRW quadratically, as shown in Figure 7. Therefore, the height of the wall is added to the model as a quadratic polynomial. Also, to increase the estimation capacity of the regression model, the interaction effect parameters between the  $H$  and  $q$ ; and  $H$  and  $\phi_1$  are used in the model.

The used second-order model with three independent variables for the minimum cost of the wall ( $C_{\min}$ ) is given as follows:

$$C_{\min} = b_0 + b_1\phi_1 + b_2q + b_3H + b_4H^2 + b_5\phi_1H + b_6qH \quad (24)$$

where; the regression coefficients ( $b_0, \dots, b_6$ ) are given in Table 1. In the multiple regression equation,  $\phi_1$  is defined in degrees,  $q$  is defined in kilopascal,  $H$  is defined in meters, and the wall cost is calculated in \$/m.

As seen in Table 1, the multiple correlation coefficient value for the model is equal to  $R = 0.9993$ . It is also clearly observed from Table 1 that the P-values in the three-parameter models are very smaller than 0.05. It means that the regression model is statistically significant for all independent variables. Similarly, since the F-significant values are much less than 0.05, it is understood that the minimum cost of the wall can be significantly predicted by the independent variables ( $q$ ,  $\phi_1$ , and  $H$ ). Therefore, the regression model, where the surcharge load,

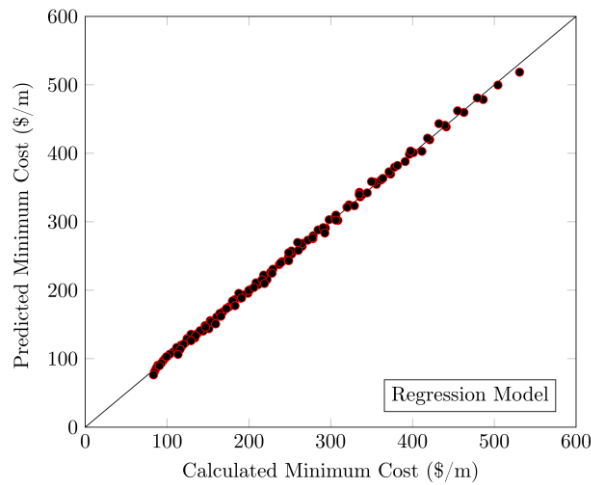
the internal friction angle of the backfill, and the wall height are used as the predictor variables, can be accepted as strong models giving more realistic the minimum cost of the wall for the design of RCRWs. The multiple regression equation, which is proposed in this study for estimating the minimum cost of the wall, is summarized in Eq. (25).

$$C_{\min} = -108.7763 + 5.8644\phi_1 - 1.3314q + 33.0606H + 7.2843H^2 - 1.9079\phi_1H + 0.6658qH \quad (25)$$

The comparison between the calculated minimum cost by the modified ABC algorithm and the predicted minimum cost by the regression analysis is shown in Figure 8. In this figure, it is seen that the predicted minimum cost values are very close to the calculated actual costs. For the regression model, the statistical performance evaluations based on  $R^2$  and RMSE values are given in Table 2. The coefficient of determination is equal to 0.9987, and the root mean square error value is 4.22 \$/m for the model. The evaluations point out the existence of a statistically strong and significant relationship between the predicted and calculated minimum cost of the wall. Therefore, the proposed model can be used the estimation of the minimum cost of the RCRW sitting on the strong soil layers.

**Table 1.** The statistical evaluation of the regression model

Variables	Coefficients	t Stat	P-value	Multiple R	Sign. F
Intercept	-108.7763	-5.35	< 0.001		
$\phi_1$	5.8644	10.08	< 0.001		
q	-1.3314	-11.44	< 0.001		
H	33.0606	8.10	< 0.001	0.9993	3.7E-167
$H^2$	7.2843	32.28	< 0.001		
$\phi_1H$	-1.9079	-20.21	< 0.001		
qH	0.6658	35.27	< 0.001		



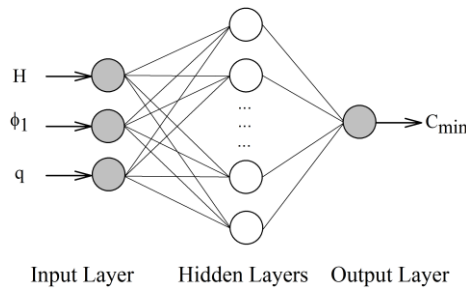
**Figure 8.** Comparison of calculated cost by ABC and predicted cost by the regression model

### B. Artificial Neural Network Model

In this study, the artificial neural network model as a second model is performed to predict the minimum cost of the RCRW. Just as in the regression model, the surcharge load (q), the height of the wall (H), and the internal friction angle of the backfill ( $\phi_1$ ) are selected as input parameters in the model, and the minimum

cost of the wall is estimated as the output value. The network structure of the developed model in the present study is shown in Figure 9. The hidden layer in the network structure is created from one layer and ten neurons to provide the best performance.

The database has been randomly divided into three sets that are the training, validation, and test sets. 70% of the data are used for the training process. The remaining data are divided two-part to validate and test the model. The feed-forward backpropagation neural network model, which is the most used model, is implemented in the developed structure. The Levenberg-Marquardt algorithm, which is quite popular and considered as the best training algorithm, is preferred for training and adaption learning function in the update process of weight and bias values. The number of iterations is determined to decrease the mean square error by the trial-error method.



**Figure 9.** The structure of the developed ANN model

**Table 2.** Statistical evaluation of the regression analysis and the ANN model

Model	R <sup>2</sup>	RMSE
Multiple regression model	0.9987	4.22 \$/m
ANN model	1.0000	0.30 \$/m

The predicted minimum cost obtained from the developed ANN model is compared with the calculated minimum cost value by the modified ABC algorithm as shown in Figure 10. The statistical performance evaluation criteria of the ANN model for 125 analyses are shown in Table 2. The coefficient of determination,  $R^2 = 1.0000$ , and the error values are approximately zero. These values indicate that to be quite successful in estimating the minimum wall cost of the ANN model. It is thought that the difference between the RMSE values of the regression model and the ANN model proposed in this study is caused by the techniques of the models. In the ANN model, since the iterations are repeated many times to establish the most suitable model to minimize the errors in the learning process, the ANN model developed for the cost estimation of the RCRWs can provide more successful solutions than the regression model.

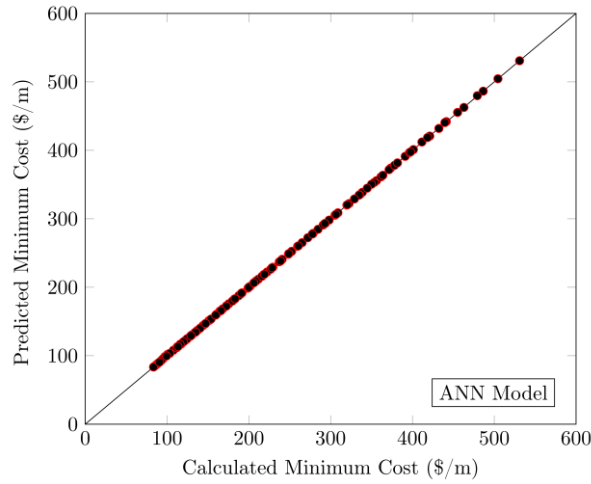


Figure 10. Comparison of calculated cost by ABC and predicted cost by ANN model

## VI. CONCLUSIONS

In this study, the cost estimation problem, which is one of the most influential factors of the project successful, is examined for reinforced concrete retaining walls. For this purpose, firstly, the tendency on optimum design of the RCRW of the design parameters such as surcharge load, the height of the wall, and the internal friction angle of the backfill is presented by using the modified ABC algorithm. At the end of the optimization analyses, it is observed that the increase in the surcharge load rises the cost of the wall between 48% and 70% depending on the height of the wall. This change is nearly linear for the walls higher than 4 m in height, essentially. The cost of the wall is inversely proportional to the increase in the internal friction angle of the backfill soil. This reduction is linear too. Besides, the effect of the height of the wall on the minimum cost is around 265%. This effect is defined as the second-order in the regression model to be developed. In order to estimate the minimum cost of the RCRWs sitting on the strong soil layer, a multiple regression model and artificial neural network model are proposed based on the results obtained from the optimization analysis. The regression model is developed by using the second-order polynomial regression form with three independent variables. The coefficient of determination ( $R^2$ ) and root mean square error (RMSE) for the regression model are found as 0.9987 and 4.22\$/m, respectively. In the ANN model, the minimum cost of the wall is predicted by the three-input layer, one hidden layer with 10 nodes, and one output layer with a network structure model. The results obtained from the ANN model are very close to the calculated values by the modified ABC algorithm. The coefficient of determination is determined as 1.0000, and the error value is nearly zero. When the analysis results are evaluated, it is seen that both the ANN model and the regression model have very high prediction ability. Due to the success of the proposed models, both models can be used in the early cost estimation of the projects of the RCRWs sitting on the strong soil layer.

## REFERENCES

- [1] Karaboga, D. (2005). *An idea based on honey bee swarm form numerical optimization*. Technical Report TR06. Erciyes University, Turkey.
- [2] Karaboga, D. & Basturk, B. (2008). On the performance of artificial bee colony (ABC) algorithm. *Applied Soft Computing*, 8(1), 687-697.
- [3] Bolaji, A., Khander, A., Al-Betar, M. & Awadallah, M. (2013). Artificial bee colony algorithm, its variants and applications: a survey. *Journal of Theoretical and Applied Information Technology*, 47(2), 434-459.

- [4] Karaboga, D. & Akay, B. (2011). A modified artificial bee colony (ABC) algorithm for constrained optimization problems. *Applied Soft Computing*, 11(3), 3021-3031.
- [5] Akay, B. & Karaboga, D. (2012). A modified artificial bee colony algorithm for real-parameter optimization. *Information Sciences*, 192, 120-142.
- [6] Mansouri, I., Soori, S., Amraie, H., Hu, J. & Shahbazi, S. (2018). Performance based design optimum of CBFs using bee colony algorithm. *Steel and Composite Structures*, 27(5), 613-622.
- [7] Panda, T. & Swamy, A. (2018). An improved artificial bee colony algorithm for pavement resurfacing problem. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 11(5), 509-516.
- [8] Ding, Z., Yao, R., Li, J. & Lu, Z. (2018). Structural damage identification based on modified artificial bee colony algorithm using modal data. *Inverse Problems in Science and Engineering*, 26(3), 422-442.
- [9] Sun, L., Koopialipoor, M., Armaghani, D., Tarinejad, R. & Tahir, M. (2019). Applying a meta-heuristic algorithm to predict and optimize compressive strength of concrete samples. *Engineering with Computers*, 1-13. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00366-019-00875-1>.
- [10] Sharma, T., Rajpurohit, J., Sharma, V. & Prakash, D. (2019). *Soft Computing: Theories and Applications. Advances in Intelligent Systems and Computing (V.742)*, Springer, Singapore.
- [11] Ceranic, B., Fryer, C. & Baines, R. (2001). An application of simulation annealing to the optimum design of reinforced concrete retaining structures. *Computers & Structures*, 79(17), 1569-1581.
- [12] Yepes, V., Gonzalez-Vidosa, F., Alcalá, J. & Villalba, P. (2008). A parametric study of optimum earth-retaining walls by simulated annealing. *Engineering Structures*, 30(3), 821-830.
- [13] Ghazavi, M. & Bonab, S. (2011). Optimization of reinforced concrete retaining walls using ant colony method. *ISGSR 2011*, Vogt, Schuppener, 297-305.
- [14] Ghazavi, M., & Salavati, V. (2011). Sensitivity analysis and design of reinforced concrete cantilever retaining walls using bacterial foraging optimization algorithm. *ISGSR 2011*, Vogt, Schuppener, 307-314.
- [15] Camp, C. & Akin, A. (2012). Design of retaining walls using big bang-big crunch optimization. *Journal of Structural Engineering*, 138(3), 438-448.
- [16] Pei, Y. & Xia, Y. (2012). Design of reinforced cantilever retaining walls using heuristic optimization algorithms. *Procedia Earth and Planetary Science*, 5, 32-36.
- [17] Kaveh, A. & Khayatazad, M. (2014). Optimal design of cantilever retaining walls using ray optimization method. *Iranian Journal of Science and Technology Transactions of Civil Engineering*, 38(C1+), 261-274.
- [18] Mergos, P. & Mantoglou, F. (2019). Optimum design of reinforced concrete retaining walls with the flower pollination algorithm. *Structural and Multidisciplinary Optimization*, 1-11. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00158-019-02380-x>.
- [19] Günaydın, H. & Doğan, S. (2004). A neural network approach for early cost estimation of structural systems of buildings. *International Journal of Project Management*, 22(7), 595-602.
- [20] Wang, X.-Z., Duan, X.-C. & Liu, J.-Y. (2010). Application of neural network in the cost estimation of highway engineering. *Journal of Computers*, 5(11), 1762-1766.
- [21] Arafa, M. & Alqedra, M. (2011). Early stage cost estimation of buildings construction projects using artificial neural networks. *Journal of Artificial Intelligence*, 4(1), 63-75.



- [22] Chandanshive, V. & Kambekar, A. (2014). Prediction of early stage construction cost of building projects using artificial neural network. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 5(7), 453-463.
- [23] Gencer, H. (2017). Estimated cost calculation guidelines, problems in practice and a solution recommendation. *Uluslararası Katılımlı 7. İnşaat Yönetimi Kongresi 2017*, Samsun, 387-398.
- [24] Juszczak, M., Lesniak, A. & Zima, K. (2018). ANN based approach for estimation of construction costs of sports fields. *Complexity*, Article ID 7952434, 1-11.
- [25] Gandomi, A., Kashani, A., Roke, D. & Mousavi, M. (2017). Optimization of retaining wall design using evolutionary algorithms. *Structural and Multidisciplinary Optimization*, 55(3), 809-825.
- [26] Dağdeviren, U. & Kaymak, B. (2018). Investigation of parameters affecting optimum cost design of reinforced concrete retaining. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33(1), 239-253.
- [27] Mohammad, F. & Ahmed, H. (2018). Optimum design of reinforced concrete cantilever retaining walls according to Eurocode 2 (EC2). *Athens Journal of Technology and Engineering*, 5(3), 277-296.
- [28] Öztürk, H., & Türkeli, E. (2019). Tabanında anahtar kesiti bulunan betonarme istinat duvarlarının jaya algoritmasıyla optimum tasarımı. *Politeknik Dergisi*, 22(2), 283-291.
- [29] ACI 318-05. (2005). *Building Code Requirements for Structural Concrete and Commentary*. American Concrete Institute.
- [30] Saribas, A., & Erbatur, F. (1996). Optimization and Sensitivity of Retaining Structures. *Journal of Geotechnical Engineering*, 122(8), 649-656.
- [31] Kutner, M.H., Nachtsheim, C.J., Neter, J. & Li, W., (2005). *Applied Linear Statistical Models, 5th Ed.*, McGraw-Hill/Irwin, p.1415.



*Araştırma Makalesi - Research Article*

## Çorum İli Ekolojik Koşullarında Yetiştirilen Kalecik Karası Üzüm (*Vitis vinifera* L.) Çeşidinin Çekirdek Yağ Asidi Kompozisyonu

Betül GIDİK<sup>1\*</sup>

*Geliş / Received: 29/11/2019*

*Revize / Revised: 11/02/2020*

*Kabul / Accepted: 28/02/2020*

### ÖZ

Üzüm çekirdeğinin yaklaşık %10-20 oranında yağ içerdiği belirtilmiştir. Özellikle içerdiği yüksek orandaki antioksidan özellikli linoleik ve oleik asit gibi doymamış yağ asitleri, yan ürün olarak ortaya çıkan üzüm çekirdeği yağının işlenmesi gerektiğini ve ekonomik olarak önemini göstermektedir. Ayrıca içerdiği antioksidan maddeler ile de kozmetik ve ilaç sanayiinde kullanılmaktadır. Bu çalışmada GS-MS kullanılarak Çorum ili ekolojik koşullarında yetiştirilen Kalecik Karası ticari çeşidi üzüm çekirdeğinin yağ asitleri kompozisyonu belirlenmiştir. Linoleik asit ve linolenik asit değerleri sırasıyla %0.91 ve %0.21 olarak bulunmuştur. Bütirik asit oranı ise %50.83 olarak belirlenmiştir. Bütirik asit bağırsak hastalıklarında inhibe edici ve iyileştirici etkisi bilindiğinden beslenmede kullanılabilir önemli yağ asitleri arasında yer almaktadır. Bitkisel yağların yağ asitleri içeriği aydınlatılarak kullanım alanlarını da belirlemenin mümkün olacağı ve böylece üretim şekillerinin de gruplandırılabilirliği düşünülmektedir. Meyve suyu, pekmez ve şarap gibi ilk ürün için ham madde olarak kullanılan preslenmiş ya da işlenmiş üzümlerden yan ürün olarak ortaya çıkan üzüm çekirdekleri küspe ve yem üretimine ek olarak ekonomik getirisi daha fazla olan üzüm çekirdeği yağı üretiminde de kullanılabilirliği fikrini ortaya koymaktadır. İçerdiği yağ asitleri üzüm çekirdeği yağının yemeklik yağ olarak kullanıma uygun olduğunu göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler-** *Oleik asit, Linoleik asit, Linolenik asit, Yağ asitleri*

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: [betulgidik@gmail.com](mailto:betulgidik@gmail.com) ([https:// orcid.org/0000-0002-3617-899X](https://orcid.org/0000-0002-3617-899X))  
Bayburt Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Organik Tarım İşletmeciliği Bölümü, Bayburt

## Seed Fatty Acid Composition of Kalecik Karası Grape (*Vitis vinifera* L.) Cultivated in Çorum Province Ecological Conditions

### ABSTRACT

It is stated that grape seed contains about 10-20% oil. Unsaturated fatty acids such as linoleic and oleic acid, especially with the high rate of antioxidants, show that grape seed oil should be processed as a by-product and its economic importance. In addition, it is used in cosmetic and pharmaceutical industry with the antioxidant substances it contains. In this study, the fatty acids composition of Kalecik Karası seed oil grown in Çorum ecology was determined by using GS-MS. Linoleic acid and linolenic acid values were found 0.91% and 0.21%, respectively. In addition the butyric acid content was determined as 50.83%. Butyric acid is one of the important fatty acids that can be used in nutrition because of its inhibitory and curative effect in intestinal diseases. It is thought that it will be possible to determine the usage areas of vegetable oils by illuminating the fatty acids content and thus the production methods can be grouped. The grape kernels, which are produced as a by-product from pressed or processed grapes used as raw materials for the first product such as fruit juice, molasses and wine, reveal the idea that grape seed oil can be used in the production of grape seed oil which has a higher economic yield in addition to pulp and feed production. The fatty acids it contains indicate that grape seed oil is suitable for use as edible oil.

**Keywords-** *Oleic acid, Linoleic acid, Linolenic acid, Fatty acids*

## I. GİRİŞ

Üzüm (*Vitis vinifera* L.) çok eskiden beri yetiştirilen ve tüketilen önemli bitkiler arasında yer almaktadır. Özellikle ülkemizin bulunduğu konum ile üzüm yetiştiriciliği için en uygun eko-coğrafik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir [1,2,3]. Türkiye’de son beş yıla ait bağ ekim alanları, toplam üzüm üretim miktarları ile sofralık, kurutmalık ve şaraplık olmak üzere farklı tüketim şekilleri için üretim miktarları belirlenerek Tablo 1.de gösterilmektedir [4].

**Tablo 1.** Türkiye’de 2014 ile 2018 yılları arasındaki bağ alanları, toplam üretim miktarları ile sofralık, kurutmalık ve şaraplık olmak üzere farklı kullanım amaçları için üretim miktarları (TUIK)

Yıllar	Ekilen Alan (Dekar)	Üretim (Ton)			
		Toplam	Sofralık	Kurutmalık	Şaraplık
2014	4 670 929	4 175 356	2 166 749	1 563 480	445 127
2015	4 619 557	3 650 000	1 891 910	1 334 563	423 527
2016	4 352 269	4 000 000	1 990 604	1 536 862	472 534
2017	4 169 068	4 200 000	2 109 000	1 603 000	488 000
2018	4 170 410	3 933 000	1 945 262	1 524 091	463 647

Meyveleri çok eski yıllardan beri tüketilen üzümün son yıllarda çekirdeği ile ilgili çalışmalar dikkat çekmektedir. Özellikle çekirdeğinde bulunan yağ asitlerinin belirlenmesi ve üzüm çekirdeği yağının kullanım alanlarının çeşitlendirilmesi endüstriyel alanlarda kullanılabileceğini göstermiştir [3, 5, 6].

Üzüm meyvesinin ağırlığının yaklaşık olarak %20’sini çekirdekler oluşturmaktadır. Ülkemizde özellikle şarap ve meyve suyu üretiminde üzüm çekirdeği ikincil ürün olarak ortaya çıkmaktadır [3, 7]. Özellikle üzümün işlenmesi sonrasında yaklaşık %15-25 oranlarında cibre ortaya çıktığı bilinmektedir. Ayrıca bu cibrede yaklaşık %33-45 oranlarında çekirdek olduğu tespit edilmiştir. Ara ürün olarak ortaya çıkan üzüm çekirdeğinin işlenmesi ve ekonomiye katılmasının oldukça önemli olduğu düşünülmektedir [8].

Üzüm çekirdeğinin yaklaşık %10-20 oranında yağ içerdiği belirtilmiştir. Özellikle içerdiği yüksek orandaki antioksidan ile linoleik ve oleik asit gibi doymamış yağ asitleri, yan ürün olarak ortaya çıkan üzüm çekirdeği yağının işlenmesi gerektiğini ve ekonomik olarak önemini göstermektedir [9]. Ayrıca içerdiği antioksidan maddeler ile de kozmetik ve ilaç sanayiinde kullanılmaktadır.

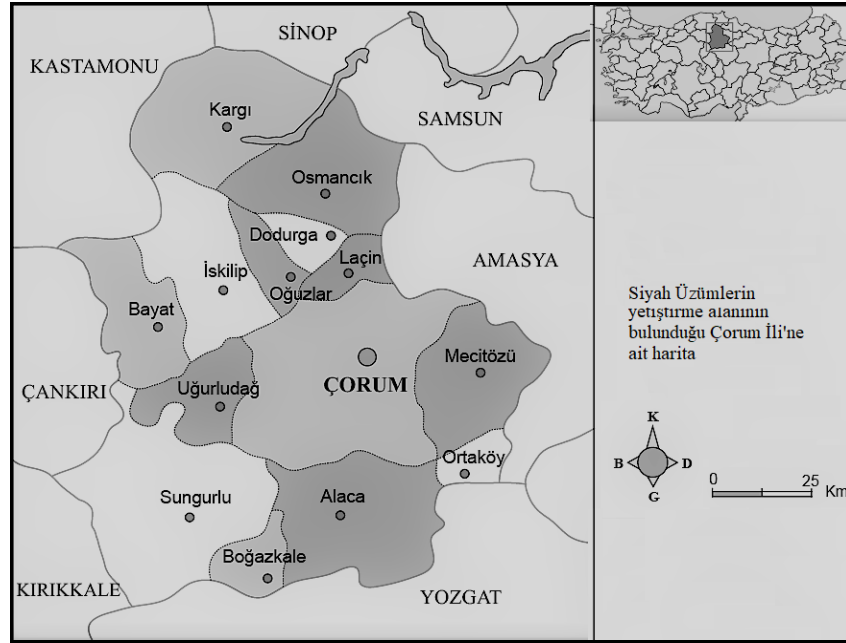
Yağ insanlar için temel besinlerden biridir. Genellikle doymuş, tekli doymamış ve çoklu doymamış yağ asitlerinin bulunma durumuna göre gruplandırılırlar [10, 11]. Günümüzde ortalama 200 kadar yağ asidinin varlığı tespit edilmiştir. Bitkisel yağlar çoğunlukla oleik ve linoleik yağ asitlerini bulundurmaktadır [12, 13].

Bu çalışmanın amacı ticari bir siyah üzüm çeşidi olan Kalecik karası çeşidinin çekirdek yağının yağ asitleri kompozisyonunu belirlemek ve bu konuda ileride yapılacak daha kapsamlı çalışmalara kaynak oluşturmaktır. Ayrıca yan ürün olarak ortaya çıkan üzüm çekirdeğinin ekonomik önemini vurgulamak amaçlanmıştır.

## II. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada materyal olarak Çorum ilinde yetişen siyah üzüme (*Vitis vinifera* L., Kalecik Karası ticari çeşidi) ait çekirdekler kullanılmıştır. Materyalin yetiştirilme alanına ait harita şekil 1.de gösterilmektedir. Üzüm çekirdekleri 2018 yılı Eylül ayında cibre halde laboratuvara getirilerek el ile ayrıldıktan sonra güneş almadan oda sıcaklığında 5 gün süre ile arada bir karıştırılarak bekletilmiştir. Üzüm çekirdeklerinin genel görünümü şekil 2.’de gösterilmektedir.

Yağ asitleri kompozisyonunun belirlenmesi için oda sıcaklığında bekletilen çekirdekler etüvde 40°C’ta ortalama 2,5-3 saat kurutulmuştur.



Şekil 1. Çorum ilinde yetiştirme alanlarına ait harita

Üzüm çekirdeklerinden yağ asitleri bileşenlerinin belirlenmesi için 5 gr çekirdek örneği tamamen öğütülerek soxhlet (Buchi B-811) aparatının çıkarıcı kısmına yerleştirilmiştir. Çözücü olarak kullanılan heksanın miktarı belirlenerek ortalama 4 saat ekstraksiyon yapılmıştır. Ekstraksiyon tamamlandıktan sonra başlangıçta belirlenen heksan elde edilene kadar çözücü buharlaştırılmıştır. Bu işlem basamağı sonrasında yağ asitleri kompozisyonunu belirlemek için metil esterleri hazırlanmıştır.



Şekil 2. Çekirdeklerin genel görünümü

Metil esterlerinin hazırlanması için elde edilen yağdan 100 mg alınarak 10 mL heksan eklenerek çözünmesi için bir süre beklenmiştir. Elde edilen bu çözeltiliye 100 µL 2N potasyum hidroksit eklenerek ortalama 30 sn vortekslenildikten sonra santrifüjlenmiştir. Santrifüjden sonra süpernatant kısmından 1 mL alınarak GC-MS'de yağ asidi analizi yapmak için şişeye aktarılmıştır [14, 15].

Metilleştirilmiş yağ asidi örnekleri Agilent 6890 GC Gaz kromatografisi ile 5973 MSD kütle spektrometrisi cihazları kullanarak analiz edilmiştir. Deneysel koşulları ve GC-MS cihazının özellikleri Tablo 2. ve Tablo 3.'de gösterilmektedir.

**Tablo 2.** Yağ asitleri kompozisyonu analizinin yapıldığı GC-MS cihazının özellikleri

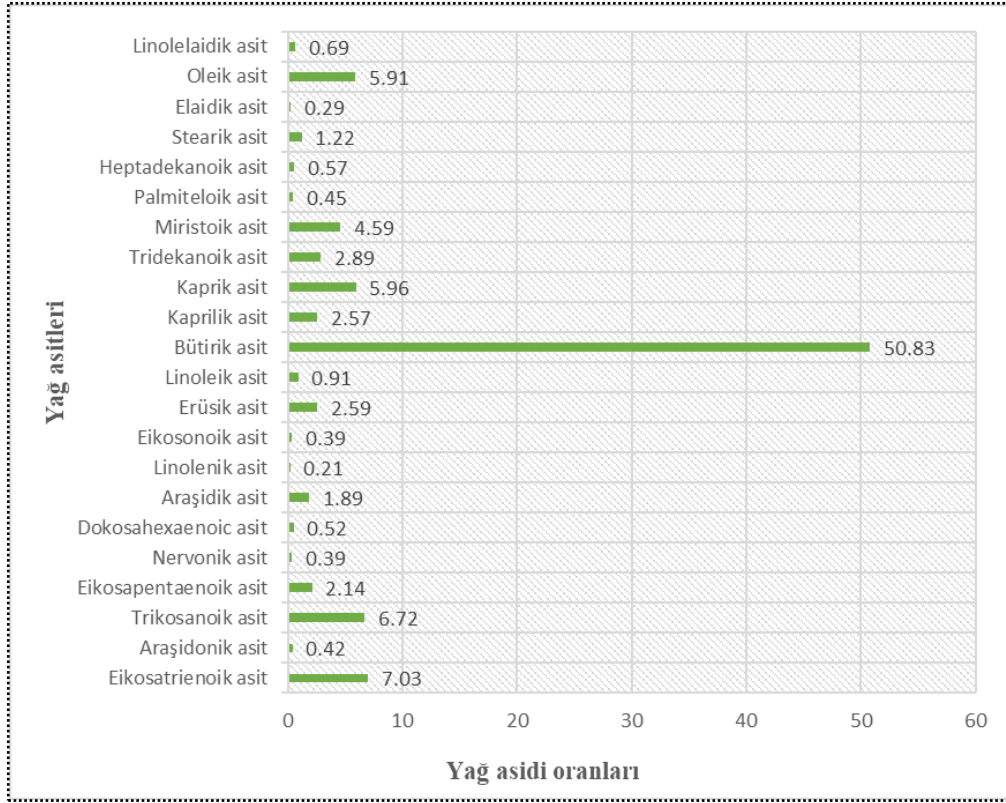
GC-MS cihazının özellikleri	
<b>Kromatografik Sistem</b>	Agilent 6890 GC
<b>İnlet</b>	Split
<b>Detektör</b>	5973 MSD
<b>Autosampler</b>	Agilent 7683
<b>Liner</b>	Split liner (p/n 5183-4647)
<b>Kolon</b>	60 m x 0.25 mm ID, 0.15 µm DB-23 (J&W 122-2361)

**Tablo 3.** Yağ asitleri kompozisyonu analizinin deneysel koşulları

Deneysel Koşulları	
<b>İnlet sıcaklığı</b>	250°C
<b>Enjeksiyon hacmi</b>	1 µL
<b>Split oranı</b>	1/50
<b>Taşıyıcı gaz</b>	Helyum
<b>Basınç</b>	230 kPa devamlı basınç (50°C'ta 33 cm/s)
<b>Fırın sıcaklığı</b>	50°C, 1 dk, 25°C/dk ila 175°C, 4°C/dk ila 230°C, 5 dk.
<b>Detektör sıcaklığı</b>	280°C
<b>Detektör gazları</b>	Helyum takviye gaz 30 mL/dk.

### III. BULGULAR VE TARTIŞMA

*Vitis vinifera* L., Kalecik Karası ticari çeşidi çekirdekleri kullanılarak yapılan yağ asitleri analizi sonucunda elde edilen değerler şekil 3.'te gösterilmektedir. Bu analizlere göre oleik asit miktarı %5.91 belirlenmiştir. Ayrıca linoleik asit ve linolenik asit değerleri sırasıyla %0.91 ve %0.21 olarak bulunmuştur. Bu konuda yapılan bazı çalışmalarda oleik asit ve linoleik asit için daha yüksek sonuçlar elde edilmesine rağmen [16, 17] bazı çalışmalarda ise daha düşük linolenik asit değerleri görülmüştür [18]. Bu durumun çalışmalarda kullanılan çeşitlerin farklılığından ya da yetiştirme yapılan alanın ekolojik farklılıklarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Bütirik asit oranı ise %50.83 olarak belirlenmiş ve bazı çalışmalara göre [16, 17, 19, 20] yüksek olduğu tespit edilmiştir. Özellikle bağırsak hastalıklarının inhibisyonunda bütirik asidin oldukça etkin rol oynadığı bilinmektedir [20, 22]. Bu durum üzüm çekirdeği yağının tüketilmesinin bazı bağırsak hastalıklarında koruyucu ve iyileştirici olabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 3. Üzüm çekirdeği yağına ait yağ asitleri kompozisyonu değerleri (%)

Bu çalışmada kullanılan üzüm çekirdeği yağında %1.89 oranında araşidik asit olduğu belirlenmiştir ve elde edilen bu sonucun bazı çalışmalara [19, 20, 23] göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bazı sonuçlarda benzerlikler olmasının yanı sıra bazı farklı değerler elde edilmesinin nedenleri arasında genetik farklılıklar ve bitkilerin yetiştiği bölgenin eko-coğrafik özelliklerinin farklı olması sayılabilir.

#### IV. SONUÇLAR

Bitkisel yağların insan beslenmesinde oldukça önemli olduğu bilinmektedir. Özellikle yağların içerdiği yağ asitleri bileşenleri ve bunların oranlarının belirlenmesi fiziksel ve kimyasal yapılarının aydınlatılması için gereklidir.

Bu çalışmada *Vitis vinifera* L., Kalecik Karası ticari çeşidi çekirdeklerinin yağ asidi kompozisyonu GS-MS cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar sağlıklı beslenme için tüketilmesi gereken bitkisel kaynaklı yağ asitlerinin (oleik asit, linoleik asit, linolenik asit, bütirik asit vb.) üzüm çekirdeği yağında bulunduğunu göstermiştir. İnsanların vücutlarında sentezleyemedikleri bu yağ asitlerinin beslenme yoluyla alınması gerektiği düşünülmektedir. Beslenmenin yanı sıra yağların harici olarak da kullanıldığı göz önüne alındığında yağ asitleri kompozisyonlarının bilinmesinin önemi bir kez daha anlaşılmaktadır. Bitkisel yağların yağ asitleri içeriği aydınlatılarak kullanım alanlarını da belirlemenin mümkün olacağı ve böylece üretim şekillerinin de gruplandırılabilmesi düşünülmektedir.

Meyve suyu, pekmez ve şarap gibi ilk ürün için ham madde olarak kullanılan preslenmiş ya da işlenmiş üzümlerden yan ürün olarak ortaya çıkan üzüm çekirdekleri küspe ve yem üretimine ek olarak ekonomik getirisi daha fazla olan üzüm çekirdeği yağı üretiminde de kullanılabileceği fikrini ortaya koymaktadır. İçerdiği yağ asitleri üzüm çekirdeği yağının yemeklik yağ olarak kullanıma uygun olduğunu göstermektedir. Bütün bu sonuçlar değerlendirildiğinde ülkemizde yetiştiriciliği yapılan farklı bütün üzüm çeşitlerinin çekirdeklerinin yağ



içeriği ve yağ asitleri kompozisyonunun belirlenmesine yönelik çalışmaların artırılması gerektiği düşünülmektedir.

#### KAYNAKLAR

- [1] Uzun, İ., & Bayır, A., (2008). *Bazı şaraplık üzüm çekirdeği ekstralarının toplam fenolik içerikleri ve etkili antiradikallerinin belirlenmesi*. Ulusal Bağcılık Şarap Sempozyumu ve Sergisi, Bildiriler Kitabı, Sayfa: 93-102, 6-8 Kasım 2008, Denizli, Türkiye.
- [2] Kara, Z., (2015). 'Konya'nın üzümleri', Konya ansiklopedisi.
- [3] Gok Tangolar, S., Ozoğul, Y., Tangolar, S., & Torun, A., (2009). *Evaluation of fatty acid profiles and mineral content of grape seed oil of some grape genotypes*. International Journal of Food Sciences and Nutrition 60(1): 32-39.
- [4] Türkiye İstatistik Kurumu. (2019). *Bitkisel Üretim İstatistikleri*. [http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt\\_id=1001](http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001)
- [5] Gokturk Baydar, N., & Akkurt, M., (2001). *Oil content and oil quality properties of some grape seeds*. Turk J. Agric. For. 25: 163-168.
- [6] Maier, T., Schiber, A., Kammerer, D.R. & Carle, R., (2009). *Residues of grape (Vitis vinifera L.) seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants*. Food Chemistry 112(3): 551-559.
- [7] Clifford, M. N., (2000). *Anthocyanins - nature, occurrence and dietary*. J. Sci. Food Agric. 80(7): 1063-1072.
- [8] Aktan, N. & Kalkan, H., (2000). *Şarap teknolojisi*. Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, Kavaklıdere Eğitim Yayınları No: 4, Ankara, 614 s.
- [9] Schuster, W.H., (1992). *Ölpflanzen in Europa*. DLG-Verlag, Frankfurt am Main, 240.
- [10] Mišurová L., Vávra Ambrožová J., & Samek D. (2011). *Seaweed lipids as nutraceuticals*. Adv. Food Nutr. Res. 2011;64:339-355.
- [11] Burdge G.C., & Calder P.C. (2005). *Conversion of  $\alpha$ -linolenic acid to longer-chain polyunsaturated fatty acids in human adults*. Reprod. Nutr. Dev. 2005;45:581-597. doi: 10.1051/rnd:2005047.
- [12] Kayahan, M., (2003). *Yağ Kimyası*. ODTÜ Yayıncılık Ankara, 220 s.
- [13] İriş E. (2008). *Çeşitli Çözücülerle Ayçiçeği Yağı İçeren Binari Karışımların Yoğunlukları Aşırı Molar Hacimleri ve Sıcaklık Bağımlılıkları*. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Anabilim Dalı Kimya Bölümü Yüksek Lisans Tezi, Edirne, Türkiye, 58 s.
- [14] IUPAC (1992). Standard method 2.301. Standards methods for the analysis of oils, fats and derivatives (7th ed.) International Union of Pure and Applied Chemistry, Blackwell, Oxford, England (1st supplement. to the 7th ed.)
- [15] REGULATION, H. (1991). Commission Regulation (EEC) No. 2568/91 of 11 July 1991 on the characteristics of olive oil and olive-residue oil and on the relevant methods of analysis Official Journal L 248, 5 September 1991. Official Journal L, 248, 1-83.
- [16] Barron, L.J.R., Celaa, M.V., Santa-Maria, G. & Cor-zo, N., (1988). *Determination of the triglyceride composition of grapes by HPLC*. Chromatographia 25(7):609-612.
- [17] Schuster, W.H., (1992). *Ölpflanzen in Europa*. DLG-Verlag, Frankfurt am Main, 240.



- [18] Ohnishi, M., Hirose, S., Kawaguchi, M., Ito, S. & Fujino, Y., (1990). *Chemical composition of lipids, especially triacylglycerol, in grape seeds*. Agric. Biol. Chem. 54 (4):1035–1042.
- [19] Uslu A. & Dardeniz A. (2009). *Bazı Üzüm Çeşitlerinin Çekirdeklerindeki Yağ Asitleri Bileşenlerinin Belirlenmesi* Selçuk Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi 23 (48): 13-19.
- [20] Akın A., & Altındisli A. Emir, (2010). *Gök Üzüm ve Kara Dimrit Üzüm Çeşitlerinin Çekirdek Yağlarının Yağ Asidi Kompozisyonu ve Fenolik Madde İçeriklerinin Belirlenmesi*, Akademik Gıda 8(6) 19-23
- [21] Kumar CM, Rachappaji KS, Nandini CD, Sambaiah K, & Salimath PV. (2002). *Modulatory effect of butyric acid—a product of dietary fiber fermentation in experimentally induced diabetic rats*. The Journal of nutritional biochemistry.;13(9):522-527.
- [22] Çağlar, A., Tomar O., & Ekiz T.,(2017). *Bütirik Asit: Yapısı, Özellikleri ve Sağlık Üzerine Etkileri*. Kocatepe Vet J. 10(3): 213-225
- [23] Baydar, N.G. & Akkurt, M., (1999). *Oil content and oil quality properties of some grape seeds*. Turkish Journal of Agriculture and Forestry . 25, 163–168.

*Araştırma Makalesi - Research Article*

## **İstilacı *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle (Simaroubaceae) Türünün Yaprak N ve P Rezorbsiyonu**

Burak Sürmen<sup>1\*</sup>

*Geliş / Received: 02/11/2020*

*Revize / Revised: 10/12/2019 Kabul / Accepted: 21/02/2020*

### **ÖZ**

Bu çalışmada, istilacı *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle türünün yaprak N ve P rezorbsiyon düzeyleri araştırılmıştır. Bunun için vejetasyon dönemi boyunca yaprak ve toprak örnekleri toplanmıştır. Böylece N ve P elementlerinin yapraklardan geri alınma miktarları ve bazı toprak özellikleriyle olan ilişkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışma alanı olarak Sakarya ili Hendek ilçesinde tahribatın etkili olduğu ve türün giderek yayıldığı ormanlık alanlar seçilmiştir. Belirlenen alanlarda vejetasyon dönemi boyunca her ay türe ait yaprak ve toprak örnekleri alınmıştır. Alınan yaprak örneklerinde N ve P analizleri yapılarak türün olgun ve senesens dönemleri belirlenmiş ve rezorbsiyon miktarları hesaplanmıştır. Ayrıca toprak örneklerinin N ve P içerikleri ile pH ve elektriksel iletkenlik değerleri ölçülmüş ve rezorbsiyon miktarları ile olan ilişkileri açıklanmıştır. Elde edilen bulgulara göre türün N rezorbsiyon yeteneğinin yüksek düzeyde, P rezorbsiyon yeteneğinin ise sınır değerlere yakın olduğu bulunmuştur. Ayrıca farklı toprak özelliklerinin (besin içeriği, pH ve elektriksel iletkenlik) N ve P rezorbsiyon miktarlarını olumsuz etkilemediği tespit edilmiştir. Sonuç olarak, *A. altissima* düşük besin içerikli, farklı pH ve elektriksel iletkenlik değerlerine sahip alanlarda gelişebilmesi türün ağaçlandırma çalışmalarında kullanılmasının yanında yüksek besin içeriğine sahip bol miktarda ölü örtü üretmesi de toprağın N ve P bakımından zenginleşmesini sağlamaktadır.

**Anahtar Kelimeler-** *Besin koruma stratejisi, Tahribat, Rekabet, Toprak özellikleri*

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: [buraksurmen@gmail.com](mailto:buraksurmen@gmail.com) (<https://orcid.org/0000-0002-4055-613X>)  
*Biyoloji Bölümü, Kamil Özdağ Fen Fakültesi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Karaman, Türkiye*

## **Foliar N and P Resorption in Invasive *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle (Simaroubaceae) Species**

### **ABSTRACT**

In this study, leaf N and P resorption levels of invasive *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle species were investigated. For this goal, leaf and soil samples were collected during the vegetation period. Thus, it was aimed to determine the amount of N and P elements from the leaves and their relationships with some soil properties. Forests in the Hendek district of Sakarya province which are affected by disturbance and species is gradually spread have been selected as the study area. Leaf and soil samples were collected every month during the vegetation period. The green and senescence periods of the species were determined by using N and P analyzes in the leaf samples taken and the resorption amounts were calculated. In addition, N and P contents, pH and electrical conductivity values of soil samples were measured and their relationships with resorption levels were explained. According to the findings, the N resorption ability of the species was found to be high and P resorption ability was close to the limit values. In addition, it was found that different soil properties (nutrient content, pH and electrical conductivity) did not adversely affect N and P resorption levels. As a result, *A. altissima* can be developed in areas with low nutrient content, different pH and electrical conductivity values, and so species can be used in plantation studies. Beside the abundance of litter with high nutrient content also enables the soil to enrich in N and P.

**Keywords-** *Nutrient conservative strategy, Disturbance, Competitive, Soil features*

## I.GİRİŞ

Ağaç ve çalı formundaki bitkiler vejetatif dönemlerinin sonunda yapraklarındaki besin elementlerini gövdelerine taşırlar. Bu taşınma olayına “rezorbsiyon” veya “geri taşınım” denmektedir [1]. Odunsu bitkiler bu yolla bir sonraki vejetatif gelişimde yeni yaprakların oluşumu için gerekli besin elementlerinin büyük bir kısmını sağlarlar. Bu süreç içerisinde ise yapraklardaki azotun %70’i ve kuru kütleinin %60’ı dayanıklı dokulara taşınmaktadır [2, 3]. Bu mekanizma özellikle ılıman iklim bölgelerinde olumsuz çevre koşullarına karşı odunsu bitkilerin kazanmış olduğu önemli bir özelliktir. Bu sayede olumsuz çevre şartlarında bile yaprak devamlılığı sağlanırken, bitkinin solunum için harcadığı enerjiden de tasarruf edilmiş olunur [4]. Bundan dolayı rezorbsiyon mekanizması yapraklardaki besin maddelerinin korunmasını sağladığı gibi ekosistem döngüsünde de çok önemli bir yere sahiptir. [1, 2, 3]. Özellikle besince fakir ortamlarda ağaç ve çalıların hayatlarını devam ettirmesi bakımından bu mekanizma çok önemlidir [5].

Azot ve fosfor elementleri büyüme ve gelişme döneminde dokular arasında yüksek mobilitelere sahip olup vejetatif dönemin sonunda ise rezorbsiyonun bir sonucu olarak mobiliteleri azalır [6]. Bilindiği üzere azot elementi proteinlerin yapısına katılırken, fosfor elementi ise hücresel enerji transferinde önemli rol oynar. Bununla birlikte her iki element nükleik asitlerin yapılarında yer alır [7, 8, 9]. Bu elementler orman ekosistemlerinde bitki büyümesinde sınırlayıcı role sahip oldukları gibi aynı zamanda senesens yapraklarından en çok geri alınan besin elementleridir [10]. Önemli görevlerinden dolayı bu iki element, rezorbsiyon çalışmalarında en çok araştırılan besin elementleridir.

Yaprak azotu (N) ve fosfor (P) miktarları ile beraber yapraklardaki N:P oranları rezorbsiyon miktarı ile yakından ilişkilidir [11, 12, 13]. Yaprak N:P oranlarının bilinmesi bu iki element tarafından kaynaklanan etkilerin belirlenmesini sağlar [14, 15]. Böylece N veya P elementlerinin oranlarına bakılarak hangi elementin bitki için sınırlayıcı olduğu tespit edilmektedir [14]. Yaprak N:P oranı 16’dan büyük ise P elementinin sınırlayıcı olduğunu, N:P oranı 12’den küçük ise bitki gelişiminde N elementinin sınırlayıcı olduğunu gösterir. N:P oranı eğer 12 ile 14 arasında ise N ve P elementleri birlikte sınırlayıcıdır [3].

Dünya genelinde besin rezorbsiyonu ve toprak besinleri arasındaki ilişkileri araştıran bu ilişkinin önemli olduğunu ortaya koyan araştırmalar yapılmıştır [2, 16, 17]. Brant ve Chen, odunsu bitkiler için toprak besin maddelerinin besin rezorbsiyonu ve doğal gradyanları arasındaki ilişkileri araştırmanın zorunlu olduğunu vurgulamıştır [18]. İklim faktörlerinin de topraktan besin elementlerinin alımında önemli etkileri olduğu belirlenmiştir [18]. Bitkiler tarafından topraktan alınabilir formda bulunan besin elementlerinin kısıtlanmasında iklim özelliklerinin yanında toprak yaşı ve ana materyalin cinsi gibi çeşitli faktörlerde etkilidir [19]. Bu faktörler bitkide besin elementlerinin korunmasında güçlü bir seçici kuvvet görevi görür [3, 20, 21]. Bu da besin bakımından zengin ve fakir bölgelerde türler arasında besin elementlerinin korunmasında farklılık göstermesine neden olur [22, 23].

Bitkilerin çevresel faktörlere karşı vermiş olduğu tepkilerin tespitinde kullanılan diğer yaprak karakterleri arasında spesifik yaprak ağırlığı (LMA) ve alanı (SLA) en çok kullanılanlardır [24]. Spesifik yaprak alanı bitki büyüme oranı ve net fotosentez asimilasyon miktarlarıyla yakın ilişki içerisinde iken, spesifik yaprak ağırlığı çevresel streslere karşı bitkilerin verdiği tepkilerin düzeyleri ile yakından ilişki içerindedir [25, 26]. Birçok çalışmada bu iki karakterin (SLA ve LMA) ekosistem dinamiklerini (komunitelerin ve dominant türlerin ekosistem içindeki görevleri) daha iyi açıkladığı görülmüştür [24, 27, 28]. Ayrıca yapraklardaki besin değişimi çalışmalarında spesifik yaprak alanı ve ağırlığının yaprak ömrü ile ilişkili olduğu bulunmuştur [29, 30, 31].

Rezorbsiyon miktarının belirlenmesinde kullanılan iki yöntem bulunmaktadır. Bunlar rezorbsiyon kullanım verimliliği ve rezorbsiyon kullanım yeterliliğidir [2]. Rezorbsiyon kullanım verimliliği, yaprak dökülmeden önce yaşanmış (senesens) yapraklardan dayanıklı dokulara taşınan besin maddesi olarak tanımlanır. Distel ve arkadaşları rezorbsiyon kullanım verimliliğini besin element içeriğinin en yüksek olduğu olgun ve besin elementi içeriği en düşük olan yaşlanmış (senesens) yapraklar arasındaki farkın yüzde ifadesi olarak tanımlamıştır [32]. Bu değer hesaplanırken birim alan başına veya birim ağırlık başına düşen besin elementi içeriğinin kullanılması rezorbsiyon kullanım verimliliğinin hesaplanmasında daha güvenilir sonuçların elde edilmesini sağlar. Rezorbsiyon kullanım yeterliliği ise tamamen yaşlanmış yapraklarda kalan besin elementi

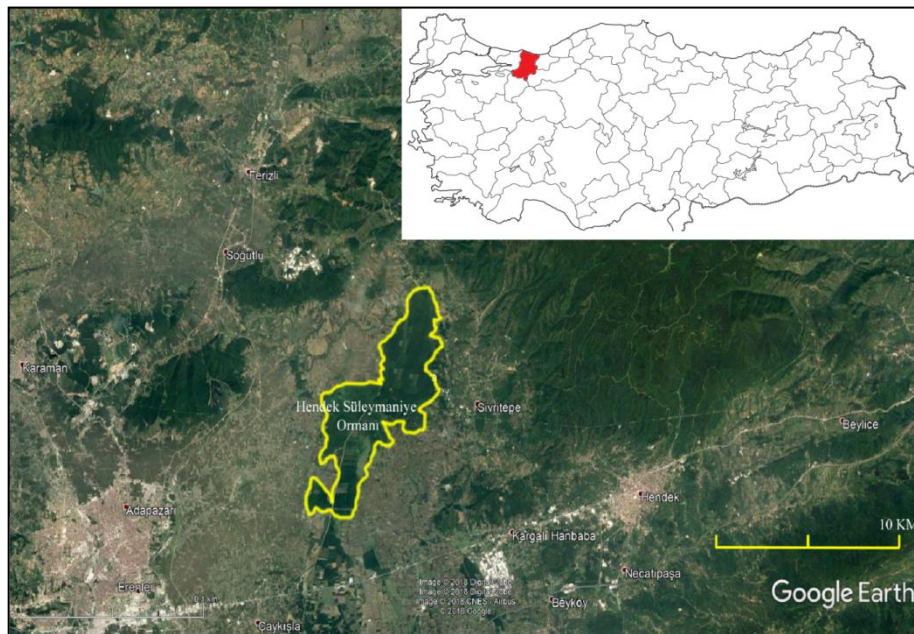
miktardır [2]. Ayrıca yaşlanmış yapraklardaki besin elementi içeriğinin daha düşük olmasının rezorbsiyon kullanım yeterliliğinin daha yüksek olduğu anlamına geldiğini belirtmiştir [33]. Rezorbsiyon verimliliğinden ziyade rezorbsiyon yeterliliğini kullanmanın avantajı, kısa ömürlü yaprakların besin kaybını minimize etmesinden dolayı daha güvenilir sonuçların elde edilmesidir [34].

*Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle, Simaroubaceae familyasından olup, Kuzey Çin Bölgesi için yerli bir türdür [35]. Hızlı bir şekilde büyümesi ve çevresel stres faktörlerine karşı toleransının yüksek olması nedeniyle taşındığı birçok ülkede hızlıca yayılış alanlarını genişletmektedir [36]. Avrupa ve ülkemiz için istilacı tür kategorisinde olan *A. altissima* yayılış alanları kontrol edilmediği takdirde yerli türlerin yerini almakta ve onları ortamdaki uzaklaşmasına neden olmaktadır [37]. Fakat türün hızlı büyüme özelliğinden dolayı birçok bölgede peyzaj çalışmalarında kullanılmaktadır [38]. Yine tür hakkında yapılan çalışmalar incelendiğinde düşük besin konsantrasyonlu topraklarda iyi gelişebilmesinin yanında [39] yüksek N içeriğine sahip ve su kıtlığının olduğu alanların türün gelişimini olumsuz etkilemediği bulunmuştur [40]. Li ve arkadaşları özellikle yüksek N içerikli toprakların türün gelişimini hızlandırdığını belirlemişlerdir [40].

Bu çalışmada ise türün ortaya konmayan N ve P elementleri için rezorbsiyon miktarları ile yaprak N:P oranları hesaplanmış ve bazı toprak özellikleriyle (toprak N (%) içeriği, toprak P (%) içeriği, toprak pH'sı ve toprak elektriksel iletkenliği) olan ilişkileri açıklanmaya çalışılmıştır. Bunun için (i) hangi besin elementinin yapraklardan daha çok geri alındığı? (ii) hangi besin elementinin tür için sınırlayıcı etkiye sahip olduğu? (iii) toprak özellikleri ile rezorbsiyon miktarları arasında nasıl bir ilişkinin olduğu? (iv) son olarak türle ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde düşük N içerikli toprakların türün gelişimini etkilemediği ortaya konduğuna göre N içeriğinin az olduğu alanlarda rezorbsiyon yeteneğinin yüksek, N içeriği yüksek alanlarda ise rezorbsiyon yeteneğinin daha az olması? sorularına cevaplar aranmıştır. Böylece ortaya çıkan sonuçların özellikle türün istilacılık potansiyeline karşı alınabilecek önlemlere katkılar sunması beklenmektedir.

## II. MATERYAL METOT

Araştırma alanı Sakarya ili Hendek ilçesinde yer alan tahribatın yoğun olduğu Süleymaniye ormanlarıdır (Şekil 1). *Fraxinus angustifolia* subsp. *oxycarpa* (Willd.) Franco & Rocha Afonso türünün hâkim olduğu çalışma alanında, ormanı karakterize etmeyen *Trifolium repens* L., *Euphorbia palustris* L., *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle gibi birçok türün olduğu tespit edilmiştir. Alanın yıllık sıcaklık ortalaması 14.3° C, yıllık yağış miktarı 773.7 mm, yıllık ortalama bağıl nem % 72 (vejetasyon aylarında ortalama % 70.6) olarak hesaplanmıştır. Kış aylarında ise sıcaklık -12.5° C'ye düşebilmektedir.





Şekil 1. Çalışma alanı

Çalışma alanı vejetasyon ve çevresel özellikler (topoğrafya vb.) bakımından hemen hemen homojen olup, tür içinde meydana gelebilecek mikro-çevresel varyasyonu önlemek amacıyla ormanın genelini temsil edecek şekilde 3 alan belirlenmiştir. Belirlenen alanlarda birbirinden en az 2.5 m uzaklıkta olan 3 birey belirlenmiştir [41]. Belirlenen alanlardan vejetasyon dönemi (Nisan - Kasım 2017) boyunca eşit büyüklükte, zarar görmemiş ve aynı sürgünden en az 10 adet yaprak toplanmıştır. Ayrıca belirlenen alanlardan toprak burgusu yardımıyla 0-50 cm derinlikten profil boyunca yeterli miktarda toprak örneği vejetasyon dönemi boyunca her ay alınmıştır.

Yaprak örnekleri alan ölçümlerinden önce preslenmiş ve düz hale getirilmiştir. Düzleştirilen yaprak örneklerinin sapları kesilerek “Leaf Area Measurement Software” programı ile alanları ölçülmüştür. Alan ölçümünden sonra yaprak kuru ağırlıklarının hesaplanması için yaprak örnekleri 70° C’de sabit ağırlığa ulaşmaya kadar etüvde kurutulmuştur. Elde edilen veriler ile spesifik yaprak alanı (SLA) ve spesifik yaprak ağırlığı (LMA) aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır.

$$SLA(mm^2/mg) = \text{yaprak alanı}/\text{kuru yaprak ağırlığı} \quad (1)$$

$$LMA (mg/mm^2) = \text{kuru yaprak ağırlığı}/\text{yaprak alanı} \quad (2)$$

SLA ve LMA değerleri ölçüldükten sonra her bir alandan toplanan yaprak örnekleri öğütülerek 3 farklı örneklik alan için yaprak havuzları oluşturulur [42].

Yaprak ve toprak örneklerindeki toplam N miktarlarının belirlenmesi için öğütülmüş yaprak örnekleri ile oda sıcaklığında kurutulan ve 2 mm’lik elekten geçirilerek analize hazır hale getirilen toprak örneklerinden birer gr alınarak Kjeldahl yöntemi uygulanmıştır. Kjeldahl yöntemi ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yaş yakılan toprak örneğindeki organik azotu NH<sub>4</sub>+N şekline dönüştürmek ve alkali ortamda yapılan distilasyon ile açığa çıkan NH<sub>3</sub> miktarında toprağın total N içeriğini belirleme esasına dayanmaktadır [43, 44, 45].

Yaprak örneklerinde uygulanan fosfor analizi yönteminin prensibi yaş yakma yöntemi ile yakılmış bitki örneğinin Barton çözeltilisi ile renklendirildikten sonra oluşan rengin inditesinin standart seriye karşılık spektrofotometrede belirlenmesi esasına dayanmaktadır [46]. Baron çözeltilisi şu şekilde hazırlanır: 25 gr saf amonyum molibdat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>·4H<sub>2</sub>O) 400 ml’lik deiyonize suda çözülür. Çözünmeyi kolaylaştırmak için 50°ye kadar ısıtılır ve süzülür. 1.25 gr amonyum meta vanadat (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) 1000 ml’lik mezür içerisinde 300 ml kaynar suda çözülür. Oda sıcaklığına kadar soğutulur ve üzerine 250 ml konsantre nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) eklenir. Tekrar oda sıcaklığına kadar soğutulan çözeltiliye daha önce hazırlanmış olan amonyum molibdat ilave edilir.

Toprak örneklerinde alınabilir fosfor tayini, toprağın asidik ve bazik durumuna göre değişmektedir. Asidik topraklarda alınabilir fosfor tayini, Bray ve Kurtz yöntemine göre belirlenir [47]. Bu yöntemde ekstrakt çözeltilisine (0,03 normalite NH<sub>4</sub>F + 0,025 normalite HCl) geçen fosfor, molibdofosforik mavi renk yöntemine göre kolorimetrik olarak belirlenmektedir.

1/2.5 oranında toprak-saf su karışımı 1 gece bekletilmek suretiyle pH metresinde ölçülmüştür [48, 49, 50]. Elektriksel iletkenliğin belirlenmesi için toprak örnekleri 1/5 oranında saf su ile ıslatılıp mekanik karıştırıcıda 1 saat karıştırıldıktan sonra elektriksel iletkenlik aleti ile ölçüm yapılmıştır [51, 52].

N ve P rezorbsiyon verimliliği (NRE ve PRE) aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır. Yaprakların en olgun olduğu aydaki besin elementi içeriğinden, senesens dönemindeki minimum besin elementi içeriği çıkarılarak yaprakların en olgun olduğu aydaki besin elementi içeriğine bölünür ve 100 ile çarpılır [33]. Rezorbsiyon hesaplamalarında; olgun ay yaprak besin elementi içeriğinin en yüksek olduğu, senesens ay ise yaprak besin elementi içeriğinin en düşük olduğu ayı ifade eder.

$$NRE = \left(1 - \frac{N_{senesens}}{N_{olgun}}\right) \times 100 \quad (3)$$

$$PRE = \left(1 - \frac{P_{senesens}}{P_{olgun}}\right) \times 100 \quad (4)$$

Vergutz ve arkadaşları senesens sırasında yaprak alanı ve ağırlığındaki değişimlerden dolayı hataları en aza indirmek için düzeltme faktörü kullanmışlardır [17]. Bu kütle kaybı düzeltme faktörü (MLCF), senesens yapraklarının kuru ağırlığının en yüksek besin içeriğine sahip aydaki yeşil yapraklara oranı olarak hesaplanmıştır [17, 53].

$$MLCF = \frac{\text{senesens yaprakların kuru ağırlığı}}{\text{olgun yaprakların kuru ağırlığı}} \quad (5)$$

Bu çalışmada ağırlık yönünden N ve P rezorbsiyon verimliliği ayrıca kütle kaybı düzeltme faktörü (MLCF) kullanılarak hesaplanmıştır [17].

$$NRE = \left(1 - \frac{N_{senesens}}{N_{olgun}} * MLCF\right) \times 100 \quad (6)$$

$$PRE = \left(1 - \frac{P_{senesens}}{P_{olgun}} * MLCF\right) \times 100 \quad (7)$$

N ve P rezorbsiyon kullanım yeterliliği (NRP ve PRP) senesens yapraklarındaki en yüksek besin elementi içeriği olarak ifade edilir [33].

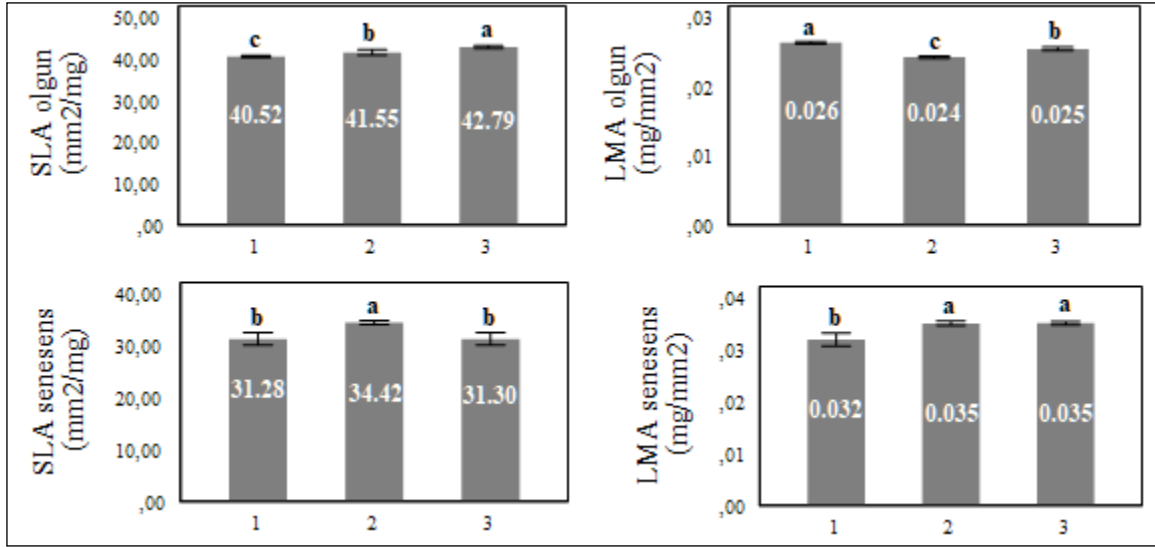
Çalışmada tüm verilerin istatistiksel analizleri SPSS V.25 paket programı kullanılarak yapılmıştır [54]. Çalışma için belirlenen 3 farklı alan vejetasyon ve çevresel özellikler (topoğrafya vb.) bakımından benzer olmasına rağmen kimyasal özellikleri bakımından farklı olup olmadığını belirlemek için vejetasyon dönemi toplanan örneklerde ANOVA istatistiksel yöntemi kullanılmıştır. Toprak N ve P içeriklerinin en yüksek en düşük olduğu aylara göre belirlenen senesens ve olgun dönemdeki yaprak karakterleri (SLA ve LMA), N ve P içerikleri, N:P oranları ve rezorbsiyon düzeylerinin alanlar arasındaki farklılığı belirlemek için ANOVA istatistiksel yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca hem toprak özellikleri hem de yaprak özelliklerinde farklılığın nereden kaynaklandığını belirlemek için Tukey HSD testi kullanılmıştır. Son olarak rezorbsiyon değerleri ile toprak özellikleri arasındaki ilişkinin yönü ve önemi Pearson korelasyon katsayısı kullanılarak bulunmuştur.

### III.BULGULAR

A. *altissima*'ya ait olgun dönemindeki SLA ve LMA değerleri incelendiğinde; olgun dönemdeki SLA değerinin 40.52 ile 42.79 mm<sup>2</sup>/mg arasında değişirken; olgun LMA değerleri ise 0.024 ile 0.026 mg/mm<sup>2</sup> arasında değiştiği bulunmuştur. ANOVA istatistiksel yöntemine göre olgun dönemdeki SLA ve LMA değerleri örneklemeler arasında p<0.05 düzeyinde istatistiksel olarak farklı bulunmuştur. Tukey HSD testine göre de her bir örneklem ayrı bir grup oluşturmuştur (Şekil 2).

Senesens dönemindeki SLA ve LMA değerleri incelendiğinde; senesens dönemdeki SLA değerinin 31.28 ile 34.42 mm<sup>2</sup>/mg arasında değişirken; senesens LMA değerleri ise 0.032 ile 0.035 mg/mm<sup>2</sup> arasında değiştiği bulunmuştur. ANOVA istatistiksel yöntemine göre senesens dönemdeki SLA ve LMA değerleri örneklemeler arasında p<0.05 düzeyinde istatistiksel olarak farklı bulunmuştur. Tukey HSD testine göre örneklemeler 2 ayrı grup oluşturmuştur (Şekil 2).

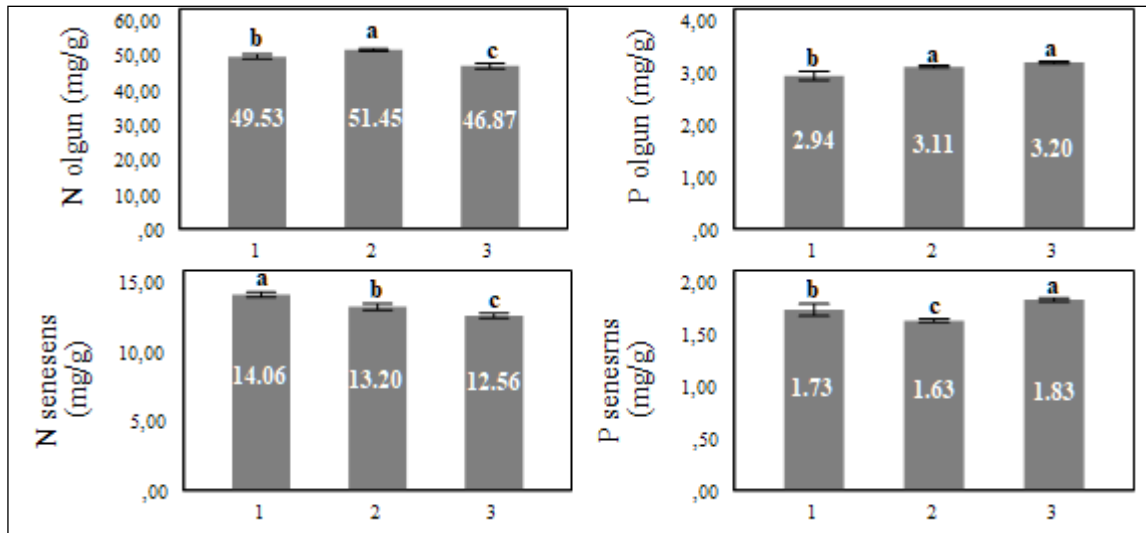




Şekil 2. *A. altissima*'ya ait SLA ve LMA değerlerinin alanlar arasındaki değişimi (Barlar üzerindeki harfler p<0.05 düzeyinde Tukey testi sonuçlarını ifade eder.).

Türe ait N ve P içerikleri incelendiğinde; olgun dönemdeki N içeriği 46.87-49.53 mg/g arasında değişirken, P içeriği ise 2.94-3.20 mg/g arasında değişmektedir. İstatistiksel olarak olgun N ve P içerikleri örneklemeler arasında p<0.05 düzeyinde farklı bulunmuştur. Tukey HSD testine göre olgun N içerikleri 3 farklı oluştururken, olgun P içeriği ise iki farklı grup oluşturmuştur (Şekil 3).

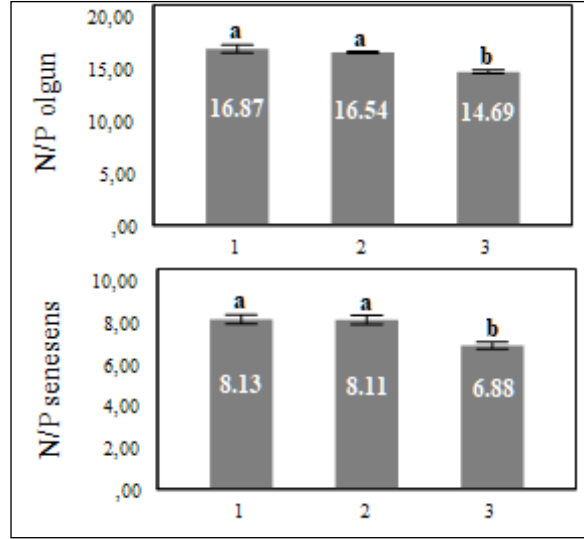
Senesens dönemindeki yaprakların N ve P içerikleri incelendiğinde; N içeriği 12.56-14.06 mg/g arasında değişirken, P içeriği ise 1.63-1.83 arasında değişmektedir. Her iki element örneklemeler arasında istatistiksel olarak p<0.05 düzeyinde farklı bulunmuştur. Ayrıca her iki element için her üç örneklem Tukey HSD testine göre ayrı grup oluşturduğu bulunmuştur (Şekil 3).



Şekil 3. *A. altissima*'ya ait yaprak N ve P değerlerinin alanlar arasındaki değişimi (Barlar üzerindeki harfler p<0.05 düzeyinde Tukey testi sonuçlarını ifade eder.).

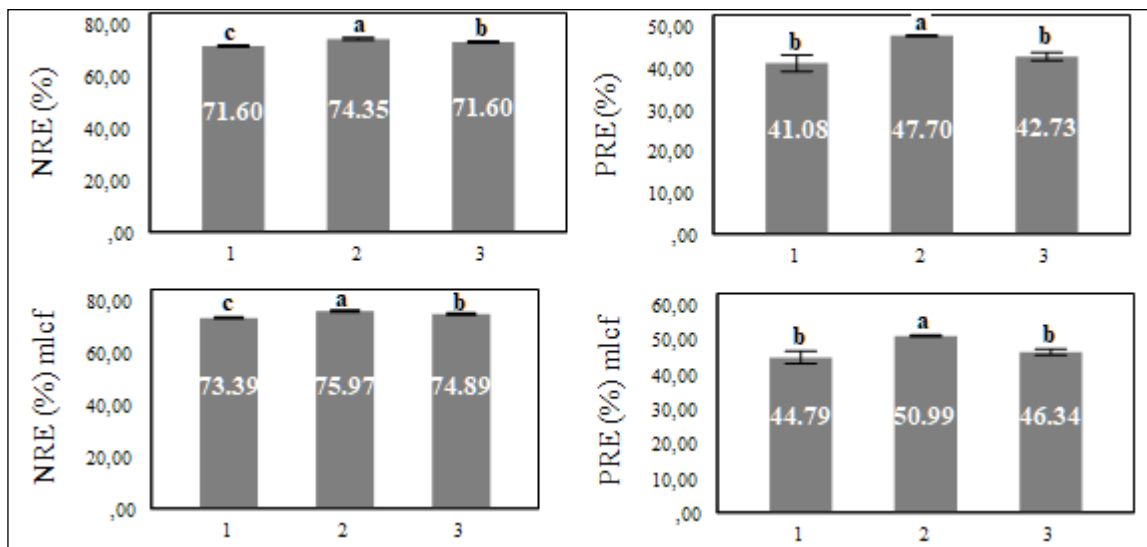
Türe ait N:P oranlarının örneklemeler arasındaki değişimine bakıldığında; olgun dönemde N:P oranının 14.69 ile 16.87 arasında değiştiği, senesens dönemindeki N:P oranının 6.88 ile 8.13 arasında değiştiği

bulunmuştur. İstatistiksel olarak olgun ve senesens dönemdeki N:P oranlarının örneklem arasında  $p < 0.05$  düzeyinde farklı olduğu bulunmuştur. Ayrıca her iki dönemde N:P oranının örneklemeler arasında 2 grup oluşturduğu Tukey HSD testine göre bulunmuştur (Şekil 4).



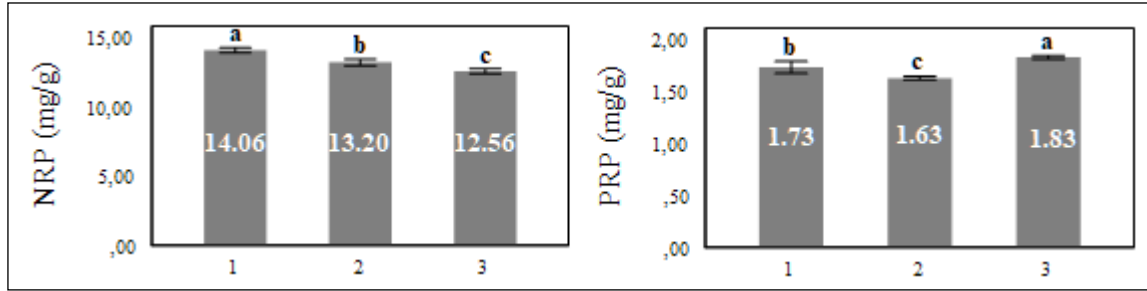
Şekil 4. *A. altissima*'ya ait yaprak N/P oranlarının alanlar arasındaki değişimi (Barlar üzerindeki harfler  $p < 0.05$  düzeyinde Tukey testi sonuçlarını ifade eder.).

Türün N ve P rezorbsiyon verimlilik değerlerine bakıldığında; NRE değerlerinin %71.60-74.35 arasında, PRE değerlerinin ise %41.08-47.70 arasında değiştiği hesaplanmıştır. Kütle kaybı düzeltme faktörü (MLCF) ile hesaplanan rezorbsiyon verimliliklerine bakıldığında NRE için %73.39-75.97 arasında değiştiği, PRE için ise %44.79-50.99 arasında değiştiği bulunmuştur. İstatistik olarak NRE ve NRE (mlcf) değerlerinde  $p < 0.05$  düzeyinde önemli farklılık bulunmuştur. Ayrıca her iki değişken Tukey HSD testine göre 3 grup oluşturmuştur. PRE ve PRE (mlcf) değerleri de örneklemeler arasında  $p < 0.05$  düzeyinde önemli farklılık bulunmuştur. Fakat Tukey HSD testine göre her iki değişken 2 grup oluşturmuştur (Şekil 5).



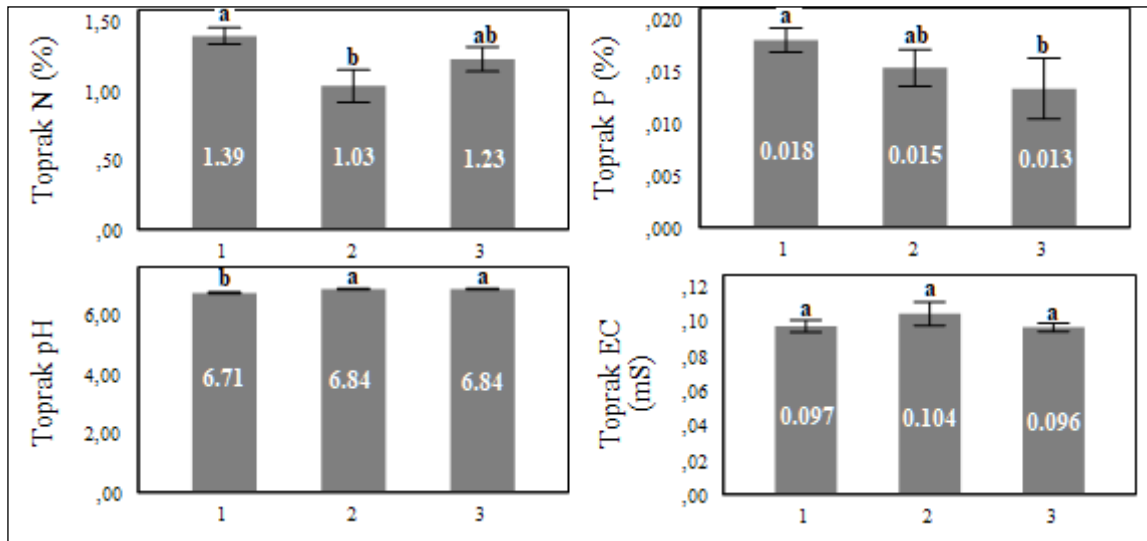
Şekil 5. *A. altissima*'ya ait yaprak N ve P rezorbsiyon verimlilik (NRE, PRE) değerlerinin alanlar arasındaki değişimi (Barlar üzerindeki harfler  $p < 0.05$  düzeyinde Tukey testi sonuçlarını ifade eder.).

Türün N ve P rezorbsiyon yeterlilik değerlerine bakıldığında; NRP değerlerinin 12.56-14.06 mg/g arasında değişirken; PRP ise 1.63-1.83 mg/g olarak hesaplanmıştır. İstatistiksel yönden değerlendirildiğinde NRP ve PRP örneklemeler arasında  $p < 0.05$  düzeyinde önemli farklılık bulunmuştur. Tukey HSD testine göre ise NRP ve PRP her iki değişken 2 grup oluşturmuştur (Şekil 5). Ayrıca Tukey HSD testine göre 3 grup bulunmuştur (Şekil 5).



Şekil 5. *A. altissima*'ya ait yaprak N ve P rezorbsiyon yeterlilik değerlerinin (NRP, PRP) alanlar arasındaki değişimi (Barlar üzerindeki harfler  $p < 0.05$  düzeyinde Tukey testi sonuçlarını ifade eder.).

Toprak analizleri incelendiğinde, toplam N içeriği ve alınabilir P içeriği örnekleme yapılan alanlar arasında  $p < 0.05$  düzeyinde farklı bulunmuştur. Toprak N içeriği %1.03-1.39 aralığında değişirken, toprak P içeriği ise %0.013-0.018 aralığında değişmektedir. Toprak pH değerleri 6.71-6.84 aralığında, toprak EC değeri ise 0.096-0.104 (mS) aralığında değişmektedir. pH değerlerinin örnekleme yapılan alanlar arasında  $p < 0.05$  düzeyinde istatistiksel olarak farklı bulunmasına rağmen toprak elektriksel iletkenlik değerlerinde böyle bir farklılık bulunmamıştır. Ayrıca her bir toprak değişkeni için Tukey HSD testleri yapılmış olup, elektriksel iletkenlik hariç diğer değişkenlerin iki grup meydana getirdiği bulunmuştur (Şekil 6).



Şekil 6. Toprak özelliklerinin alanlar arasındaki değişimi (Barlar üzerindeki harfler  $p < 0.05$  düzeyinde Tukey testi sonuçlarını ifade eder.).

Son olarak *A. altissima*'nın rezorbsiyon değerleri ile toprak özellikleri arasındaki ilişkinin yönü ve düzeyinin belirlenmesi amacıyla yapılan korelasyon testi incelendiğinde; NRE ve NRE (mlcf) değerlerinin toprak N içeriği ile negatif yönde, toprak pH değerleri ile pozitif yönde ilişki olduğu bulunmuştur. Bu ilişkilerin düzeyi toprak N içeriği ve toprak pH'sı ile  $p < 0.01$  seviyesinde olduğu tespit edilmiştir. PRE ve PRE (mlcf) değerlerine bakıldığında; toprak N içeriği ile negatif yönde ve  $p < 0.01$  düzeyinde ilişki bulunmuştur. Toprak pH ve EC değerleri ile pozitif yönde ve  $p < 0.05$  düzeyinde ilişki bulunmuştur. Son olarak rezorbsiyon yeterliliğine bakıldığında; NRP ile toprak P içeriği arasında pozitif yönde ve  $p < 0.05$  düzeyinde, toprak pH'sı ile negatif

yönde ve  $p < 0.01$  düzeyinde ilişki bulunmuştur. PRP ise sadece toprak elektriksel iletkenlik ile negatif yönde ve  $p < 0.05$  düzeyinde ilişki bulunmuştur.

Tablo 1. *A. altissima*'ya ait yaprak N ve P rezorbsiyon değerleri ile toprak özellikleri arasındaki ilişki.

	Korelasyon			
	Toprak N (%)	Toprak P (%)	Toprak pH	Toprak EC (mS)
NRE (%)	<b>-0.854**</b>	-0.493	<b>0.882**</b>	0.515
NRE <sub>mif</sub> (%)	<b>-0.857**</b>	-0.493	<b>0.891**</b>	0.515
NRP (mg/g)	0.480	<b>0.695*</b>	<b>-0.879**</b>	0.101
PRE (%)	<b>-0.820**</b>	-0.343	<b>0.613*</b>	<b>0.722*</b>
PRE <sub>mif</sub> (%)	<b>-0.823**</b>	-0.343	<b>0.627*</b>	<b>0.731*</b>
PRP (mg/g)	0.510	-0.204	-0.008	<b>-0.613*</b>

\*. 0.05 düzeyinde önemli korelasyon  
\*\*. 0.01 düzeyinde önemli korelasyon

#### IV. TARTIŞMA

*A. altissima* ekolojik yönden hem fırsatçı hem de konservatif strateji özelliklerini barındıran istilacı bir türdür [36]. Fırsatçı karakteri çok fazla ölü örtü üretmesi [55] ve yaprak azot içeriğinin yüksek olmasından, konservatif karakteri ise azot rezorbsiyon oranının yüksek olmasındandır. Birçok farklı ekosistemde *A. altissima* ile yapılan çalışmalarda, türün ölü örtüsünün yerli türlerinkine göre daha hızlı ayrışması, azotun topraktan alınmasında ve korunmasında daha verimli olduğunu ortaya koymuştur [56, 57, 58].

Bu çalışmada türe ait azot rezorbsiyon değerleri incelendiğinde; %70'in üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Kütle kaybı düzeltme faktörü ile hesaplanan NRE değerleri %73.39-75.97 arasında, düzeltme faktörü kullanılmadan hesaplanan değer ise %71.60-74.35 arasındadır. Yaprak döken türler için azotun yapraklardan geri alınma oranının %80'e kadar çıkabildiği Aerts ve Chapin tarafından belirtilmiştir [3]. Aerts, N için verimlilik değerini %52 olarak tespit etmiş ve bu değer üzerinde azotu yapraklarından geri alabilen türlerin rezorbsiyon yönünden verimli olduğunu önermiştir [2]. González-Muñoz ve arkadaşları araştırma alanına benzer bir ekosistemde yaptığı çalışmada istilacı türlerle ait kütle kaybı düzeltme faktörünü kullanarak hesapladığı NRE değerlerinin azot fikse etmeyen *A. altissima* için %78, *Ulmus pumila* L. için %71, azot fikse eden *Robinia pseudoacacia* L. için %37 bulmuştur [55]. *A. altissima* azot fikse etmeyen bir tür olarak González-Muñoz ve ark. [50] değerleri ile benzer bulunmuştur. Ayıca N fikse edebilen türlerin N rezorbsiyon oranlarının düşük olduğu birçok çalışma ile ortaya konmuştur [59, 60, 61].

Türe ait fosfor rezorbsiyon değerlerine bakıldığında; kütle kaybı düzeltme faktörü ile hesaplanan değerler %44.79-50.99 arasında iken düzeltme faktörü kullanılmadan hesaplanan değer ise %41.08-47.70 arasında değişmektedir. Aerts, fosfor rezorbsiyon verimlilik değeri olarak % 50 oranını belirlemiştir [2]. Bu değere göre; *A. altissima* bu sınır değere ulaşsa da çoğu bireyin fosfor rezorbsiyon verimliliği (PRE) %50'nin altında bulunmuştur. Türün daha önce hesaplanan fosfor rezorbsiyon değeri olmamasına rağmen, benzer ekosistemlerde bulunan diğer yaprak döken türlerle karşılaştırıldığında daha düşük rezorbsiyon verimliliğine sahip olduğu görülmüştür. Genel olarak fosfor rezorbsiyon değerleri yaprak döken türler için %29.1-79.7 arasında değişirken [62, 63]; Sohr ve arkadaşları ılıman ormanlarda yer alan türlerde yaptığı çalışmada ortalama PRE değerini %48 olarak hesaplamıştır [64]. Dünya genelinde yaprak döken türlerle ait PRE değerlerine bakıldığında; bu çalışmada ortalamanın üzerinde rezorbsiyon verimliliğine sahip olduğu bulunmuştur.

Azot ve fosfor rezorbsiyon yeterlilik değerlerine bakıldığında; NRP değerlerinin 12.56-14.06 mg/g arasında, PRP değerinin ise 1.63-1.83 mg/g arasında değiştiği belirlenmiştir. Killingbeck, N tespit etmeyen türler için N rezorbsiyon yeterlilik oranını %0.87 olarak belirlerken [33]; Short ve arkadaşları ise ılıman ormanlarda yaprak döken ağaçların ortalama NRP değerini 10.24 mg/g olarak hesaplamıştır [59]. *A. altissima* için belirlenen senesens yaprakların N içeriği ise 12 mg/g olarak bulunmuştur [50]. Benzer ekosistemlerde yapılan çalışmalar

incelendiğinde; PRP değerlerinin 0.80-1.32 mg/g arasında değiştiği görülmektedir [57, 58, 56]. Son yıllarda yapılan ılıman ormanlarda yaprak dökken ağaçlar için belirlenen ortalama PRP değerinin (0.77 mg/g) üzerinde olduğu görülmektedir [59]. Türe ait P rezorbsiyon çalışmaları olmadığı için, karşılaştırmalar ılıman ormanlardaki yaprak dökken ağaçlar ile yapılmıştır.

Genel olarak *A. altissima*'ya ait rezorbsiyon değerleri incelendiğinde, özellikle yapraklardan azot alımında daha başarılı olduğu görülmektedir.

Türe ait stratejilerin yorumlanmasında kullanılan önemli parametreler arasında spesifik yaprak alanı ve ağırlığı (SLA ve LMA) ile yaprak N:P oranları gelmektedir. Olgun dönemdeki SLA değerlerinin 40.52 ile 42.79 mm<sup>2</sup>/mg, LMA değerlerinin ise 0.024 ile 0.026 mg/mm<sup>2</sup> arasında değiştiği belirlenmiştir. Senesens dönemdeki SLA değerinin 31.28 ile 34.42 mm<sup>2</sup>/mg, LMA değerlerinin ise 0.032 ile 0.035 mg/mm<sup>2</sup> arasında değiştiği bulunmuştur. Türe ait önceki çalışmalar incelendiğinde LMA 5.04 mg/cm<sup>2</sup> ve 7.66 mg/cm<sup>2</sup> olarak tespit edilmiştir [55, 65]. Bu değerler olgun döneme ait olup mevcut çalışmadaki olgun döneme ait LMA değerlerine göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni olarak çalışma alanındaki *A. altissima*'nın tepe tacını oluşturmaması veya tepe tacını oluşturan *Fraxinus angustifolia* subsp. *oxycarpa* topluluklarının altında kalmasından kaynaklandığı söylenebilir. Çünkü genel olarak orman ekosistemlerinde LMA vejetasyonun üst katlarından alt katlarına doğru azaldığı tespit edilmiştir [66]. Ayrıca toprağın suyla doymuş olduğu alanlarda LMA değerlerinin daha az olduğu çeşitli çalışmalarda tespit edilmiştir [67, 68, 69, 70]. Bu durumda çalışma alanının suyla doymuş topraklara sahip olduğu düşünüldüğünde bu farklılığı açıklamaklardır.

Türün yaprak N:P oranları incelendiğinde; olgun dönemde 14.69 ile 16.87 arasında, senesens döneminde ise 6.88 ile 8.13 arasında değiştiği bulunmuştur. Bu sonuçlar olgun dönemde *A. altissima* için P elementinin sınırlayıcı, senesens döneminde ise N elementinin sınırlayıcı olduğunu gösterir. Bu durum özellikle senesens dönemindeki yaprak N içeriğinin düşük olduğunu ve türün daha çok azotu dayanıklı dokularına transfer ederek korumacı stratejisini ortaya çıkarır. Ayrıca olgun dönemde P elementinin sınırlayıcı olması tür için olumsuz koşullar meydana getirmez. Çünkü yapılan çalışmalarda *A. altissima* P elementi yönünden zayıf topraklarda bile iyi gelişebildiği ortaya konmuştur [71]. Sonuç olarak, hem fırsatçı hem de korumacı stratejiler sergileyen istilacı *A. altissima* türü çalışma alanında hem olgun dönemde hem de senesens dönemde diğer türlere göre ekolojik üstünlüğe sahiptir.

Son olarak türe ait rezorbsiyon değerleri ile çalışma alanının toprak özellikleri incelendiğinde; NRE ve NRE<sub>mcf</sub> değerlerinin toprak N içeriği ile negatif yönde, toprak pH değerleri ile pozitif yönde ilişki olduğu bulunmuştur. Çalışma alanının N toprak içeriği yüksek olmasından dolayı, *A. altissima*'nın NRE değerlerinin düşük olması beklenirdi. Fakat sonuçlara göre *A. altissima*'ya ait NRE değeri yüksek çıkmıştır. Bu durum iki şekilde açıklanabilir; birincisi *A. altissima*'nın fırsatçı ve korumacı stratejiler sergilemesinden dolayı [55], ikincisi ise çalışma alanının suya doymuş olması nedeniyle azotun alınabilir formda olmamasıdır [72]. Bazı Akdeniz adalarında yapılan çalışmalarda, *A. altissima* varlığının bulunduğu alanlardaki azot varlığını ve pH değerini arttırdığı, bununla beraber alanın tür zenginliğini azalttığı belirlenmiştir [73]. Yine benzer sonuçlar, Hayes ve arkadaşları tarafından Avustralya'da istilacı türlerle ilgili yapılan çalışmada bulunmuştur [74].

Fosfor rezorbsiyon verimliliği (PRE ve PRE<sub>mcf</sub>) incelendiğinde; toprak N içeriği ile negatif, toprak pH ve EC değerleri ile pozitif ilişki bulunmuştur. Yapılan çalışmalarda fosfor rezorbsiyon verimliliğinin topraklardaki P varlığına bağlı olduğu (negatif ilişkili) ortaya konmuştur [75]. Bu çalışmada ise PRE değerlerinin toprak fosfor içeriğiyle ilişkisi bulunamamıştır. Fakat Çin'de ormanlık alanlarda yapılan çalışmalarda ise PRE değerinin toprak P içeriğiyle negatif ilişki olduğu belirlenmiştir [76]. Toprak pH'sı ve EC değerleri ile olan pozitif ilişkiyi ise türün ekolojik üstünlüğüne bağlanabilir. Yapılan çalışmalarda, *A. altissima*'nın ölü örtüsünün hızlı ayrışması veya türün toprak P içeriğine bağımlılığının olmamasından kaynaklanabilir. Hayes ve arkadaşları, toprak P içeriği ile toprak pH'sının pozitif ilişkili olduğunu ortaya koymuştur [74]. Bu çalışmada istatistiksel analizlerden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; fosfor rezorbsiyon değerlerinin yüksek oluşunun toprağın pH özellikleriyle ilişkili olduğu söylenebilir. Toprak elektriksel iletkenliği ile olan ilişkisi ise Nasrin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma ile uyumluk göstermektedir. Nasrin ve arkadaşları topraktaki Na konsantrasyonunun azot ve fosfor rezorbsiyonuyla pozitif ilişkili olduğunu bulmuşlardır [77]. Yine mangrov ormanlarında yapılan çalışmalarda, P rezorbsiyonunun tuzlulukla ilişkisinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [78].

Türlerin rezorbsiyon yeteneklerini ortaya koyan bir diğer yöntem ise senesens yapraklarda kalan besin miktarıdır. *A. altissima*'nın NRP değerlerinin 12.56-14.06 mg/g, PRP değerlerinin ise 1.63-1.83 mg/g arasında değiştiği bulunmuştur. Bu değerler yüzdeye çevrildiğinde; N için %1.26-1.41, fosfor için ise %0.13-0.14 arasında rezorbsiyon yeterlilik değerlerine ulaşılmaktadır. Killingbeck, N tespit etmeyen türler için N rezorbsiyon yeterlilik sınırını %0.87, P rezorbsiyon yeterlilik sınır oranını ise %0.06 olarak belirlemiştir [33]. Bu değerlere göre *A. altissima* N bakımından yüksek rezorbsiyon yeterliliğine sahipken, P için rezorbsiyon yeterliliğinin düşük olduğu görülmektedir.

## V. SONUÇLAR

Sonuç olarak, bu çalışmada Türkiye için yabancı istilacı bir tür olan *A. altissima*'nın azot ve fosfor için besin kullanım stratejileri, SLA, LMA, yaprak N:P oranı ve toprak özellikleri (pH, N ve P içeriği, EC) ile birlikte açıklanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre ekolojik açıdan hem fırsatçı hem de besin koruma stratejisini sergileyen *A. altissima* yüksek N rezorbsiyon yeteneğine ( $NRE = \%71.60-74.35$ ,  $NRE_{mlcf} = \%73.39-75.97$ ) sahiptir ve bu durumun topraktaki yüksek azot içeriği (%1.03-1.39) ile de değişmemiştir. Türün fosfor elementi yönünden düşük (%0.013-0.018) içerikli topraklarda gelişebilmesi de P rezorbsiyon değerlerinden ( $PRE = \%41.08-47.70$ ,  $PRE_{mlcf} = \%44.79-50.99$ ) anlaşılmaktadır. Ayrıca bulunduğu toprakların N bakımından zenginleşmesini sağlayan *A. altissima*, yüksek rekabet gücü sayesinde de topraktan N alımında diğer türlere üstünlük sağlamaktadır. Türle ilgili yapılan önceki çalışmalarda düşük N içerikli toprakların gelişmelerini olumsuz etkilemediği dikkate alındığında bu çalışmada yüksek N içerikli topraklarda N rezorbsiyon oranının az olması beklenirken daha yüksek çıkmıştır. Bu durum türün hem topraktaki azota karşı hem de rezorbsiyon yeteneğini yönünden çevresindeki bitkilere göre daha avantajlı olduğunu ortaya koymaktadır.

## KAYNAKLAR

- [1] Vitousek, P. (1982). Nutrient cycling and nutrient use efficiency. *American Naturalist*, 119, 553-572.
- [2] Aerts, R. (1996). Nutrient resorption from senescing leaves of perennials: are there general patterns? *Journal of Ecology*, 84, 597-608.
- [3] Aerts, R., & Chapin, F. S. (2000). The mineral nutrition of wild plants revisited: A re-evaluation of processes and patterns. *Advances of Ecological Research*, 30, 1-67.
- [4] Chabot, B. F., & Hicks, D. J. (1982). The ecology of leaf life span. *Annual Review of Ecology Systematics*, 13, 229-259.
- [5] Lin, P., & Wang, W. (2001). Changes in the leaf composition, leaf mass and leaf area during leaf senescence in three species of mangroves. *Ecological Engineering*, 16, 415-424.
- [6] Tecimen, H. B., & Makineci, E. (2007). Ağaçlarda besin maddelerinin yeniden taşınması olayı ve ekolojik yönü. *SDÜ Orman Fakültesi Dergisi*, 1, 134-145.
- [7] Darrah, P. R. (1993). The rhizosphere and plant nutrition: a quantitative approach. *Plant and Soil*, 155(156), 1-20.
- [8] Marschner, H. (2011). *Marschner's mineral nutrition of higher plants*. Academic Press, USA, 672.
- [9] Hinsinger, P. (1998). How do plant roots acquire mineral nutrients? Chemical processes involved in the rhizosphere. *Advances in Agronomy*, 64, 225-265.
- [10] Hagen-Thorn, A., Varnagiryte, I., Nihlgård, B., & Armolaitis, K. (2006). Autumn nutrient resorption and losses in four deciduous forest tree species. *Forest Ecology and Management*, 228, 33-39.
- [11] Oleksyn, J., Reich, P. B., Zytowski, R., Karolewski, P., & Tjoelker, M. G. (2002). Needle nutrients in geographically diverse *Pinus sylvestris* L. populations. *Annals of Forest Science*, 59, 1-18.



- [12] Ordoñez, J. C., Van Bodegom, P. M., Witte, J. P. M., Wright, I. J., Reich, P. B., & Aerts, R. (2009). A global study of relationships between leaf traits, climate and soil measures of nutrient fertility. *Global Ecology and Biogeography*, 18(2), 137-149.
- [13] Maire, V., Wright, I. J., Prentice, I. C., Batjes, N. H., Bhaskar, R., van Bodegom, P.M., Cornwell, W. K., Ellsworth, D., Niinemets, Ü., Ordóñez, A., Reich, P. B., & Santiago, L. S. (2015). Global effects of soil and climate on leaf photosynthetic traits and rates. *Global Ecology and Biogeography*, 24(6), 706-717.
- [14] Güsewell, S., & Koerselman, W. (2002). Variation in nitrogen and phosphorus concentrations of wetland plants. *Perspectives in Plant Ecology, Evolution and Systematics*, 5, 37-61.
- [15] Olde Venterink, H., Wassen, M. J., Verkroost, A. W. M., & De Ruiter, P. C. (2003). Species richness-productivity patterns differ between N, P, and K limited wetlands. *Ecology*, 84(8), 2191-2199.
- [16] Kobe, R. K., Lepczyk, C. A., & Iyer, M. (2005). Resorption efficiency decreases with increasing green leaf nutrients in a global data set. *Ecology*, 86, 2780-2792.
- [17] Vergutz, L., Manzoni, S., Porporato, A., Novais, R. F., & Jackson, R. B. (2012). Global resorption efficiencies and concentrations of carbon and nutrients in leaves of terrestrial plants. *Ecological Monographs*, 82, 205-220.
- [18] Brant, A. N., & Chen, H. Y. (2015). Patterns and mechanisms of nutrient resorption in plants. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 34(5), 471-486.
- [19] Huston, M. A. (2012). Precipitation, soils, NPP, and biodiversity: Resurrection of Albrecht's curve. *Ecological Monographs*, 82, 277-296.
- [20] Anacker, B. L. (2011). *Phylogenetic patterns of endemism and diversity*. University of California Press, Berkeley, 49-70.
- [21] Drenovsky, R. E., Koehler, C. E., Skelly, K., & Richards, J. H. (2013). Potential and realized nutrient resorption in serpentine and non-serpentine chaparral shrubs and trees. *Oecologia*, 171, 39-50.
- [22] Eckstein, R. L., Karlsson, P. S., & Weih, M. (1999). Leaf life span and nutrient resorption as determinants of plant nutrient conservation in temperate - arctic regions. *New Phytologist*, 143, 177-189.
- [23] Yuan, Z., & Chen, H. Y. H. (2009). Global trends in senesced-leaf nitrogen and phosphorus. *Global Ecology and Biogeography*, 18, 532-542.
- [24] Wang, G. (2007). Leaf trait co-variation, respond and effect in a chronosequence. *Journal of Vegetation Science*, 18(4), 563-570.
- [25] Reich, P. B., Walters, M. B., & Ellsworth, D. S. (1992). Leaf lifespan in relation to leaf, plant, and stand characteristics among diverse ecosystems. *Ecological Monographs*, 62, 365-392.
- [26] Cornelissen, J. H. C., Lavorel, S., Garnier, E., Diaz, S., Buchmann, N., Gurvich, D. E., Reich, P. B., ter Steege, H., Morgan, H. D., van der Heijden, M. G. A., Pausas, J. G., & Poorter, H. (2003). A handbook of protocols for standardized and easy measurement of plant functional traits worldwide. *Australian Journal of Botany*, 51(4), 335-380.
- [27] Grime, J. P. (1998). Benefits of plant diversity to ecosystems: immediate, filter and founder effects. *Journal of Ecology*, 86(6), 902-910.
- [28] Wright, I. J., Reich, P. B., Cornelissen, J. H. C., Falster, D. S., Garnier, E., Hikosaka, K., Lamont, B. B., Lee, W., Oleksyn, J., Osada, N., Poorter, H., Villar, R., Warton, D. I., & Westoby, M. (2005). Assessing the generality of global leaf trait relationships. *New Phytologist*, 166(2), 485-496.



- [29] Keddy, P. A. (2001). *Competition*. Springer-Verlag, Berlin, 552.
- [30] Reich, P. B., Wright, I. J., Cavender-Bares, J., Craine, J. M., Oleksyn, J., Westoby, M., & Walters, M. B. (2003). The evolution of plant functional variation: traits, spectra, and strategies. *International Journal of Plant Sciences*, 164(S3), 143-164.
- [31] Westoby, M., & Wright, I. J. (2006). Land-plant ecology on the basis of functional traits. *Trends in Ecology & Evolution*, 21, 261.
- [32] Distel, R. A., Moretto, A. S., & Didoné, N. G. (2003). Nutrient resorption from senescing leaves in two *Stipa* species native to Central Argentina. *Austral Ecology*, 28, 210-215.
- [33] Killingbeck, K. T. (1996). Nutrients in senesced leaves: keys to the search for potential resorption and resorption proficiency. *Ecology*, 77, 1716-1727.
- [34] Killingbeck, K. T. (2004). *Nutrient resorption*. Academic Press, San Diego, 215–226.
- [35] Albouchi, F., Hassen, I., & Casabianca, H. (2013). Phytochemicals, antioxidant, antimicrobial and phytotoxic activities of *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle leaves. *South African Journal of Botany*, 87, 164–174.
- [36] Harris, P. T., Cannon, G. H., Smith, N. E., & Muth, N. Z. (2013). Assessment of plant community restoration following Tree-of-Heaven (*Ailanthus altissima*) control by *Verticillium albo-atrum*. *Biological Invasions*, 15, 1887-1893.
- [37] Knüsel, S., Conedera, M., Rigling, A., Fonti, P., & Wunder, J. (2015). A tree-ring perspective on the invasion of *Ailanthus altissima* in protection forests. *Forest Ecology and Management*, 354, 334–343.
- [38] Meng, P. P., Pei, H. Y., Hu, W. R., Liu, Z. D., Li, X. Q., & Xu, H. Z. (2015). Allelopathic effects of *Ailanthus altissima* extracts on *Microcystis aeruginosa* growth, physiological changes and microcystins release. *Chemosphere*, 141, 219-226.
- [39] Bao, Z., & Nilsen, E. T. (2015). Interactions between seedlings of the invasive tree *Ailanthus altissima* and the native tree *Robinia pseudoacacia* under low nutrient conditions. *Journal of Plant Interactions*, 10, 173–184.
- [40] Li, M., Du, N., Guo, X., Yu, T., Zhao, S., & Guo, W. (2017). Nitrogen deposition does not reduce water deficit in *Ailanthus altissima* seedlings. *Flora*, 233, 171-178.
- [41] Boerner, R. E. J., & Koslowsky, S. D. (1989). Microsite variations in soil chemistry and nitrogen mineralization in a beechmaple forest, *Soil Biology and Biochemistry*, 21, 795-801
- [42] Milla, R., Maestro-Martínez, M., & Montserrat-Martí, G. (2004). Seasonal branch nutrient dynamics in two Mediterranean woody shrubs with contrasted phenology. *Annals of Botany*, 93, 671-680.
- [43] Bremner, J. M. (1960). Determination of nitrogen in soil by the Kjeldahl method. *The Journal of Agricultural Science*, 55(1), 11-33.
- [44] Allen S. E., Grimshaw H. M., Parkinson J. A., Quarmby C., & Roberts J. D. (1986). Chemical Analysis, in: Chapman S.B. (Ed.), *Methods in Plant Ecology*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 411-466.
- [45] Balkovič, J., Kollár, J., & Šimonovič, V. (2012). Experience with using Ellenberg's R indicator values in Slovakia: Oligotrophic and mesotrophic submontane broad-leaved forests. *Biologia*, 67(3), 474-482.
- [46] Kılınç, M., Kutbay, H. G., Yalçın, E., & Bilgin, A. (2006). *Bitki Ekolojisi ve Bitki Sosyolojisi Uygulamaları*. Palme yayıncılık, Ankara, 370.

- [47] Bray, R. H., & Kurtz, L. T. (1945). Determination of total, organic, and available forms of phosphorus in soils. *Soil Science*, 59(1), 39-46.
- [48] İrmak, A. (1954). *Arazide ve Laboratuarda Toprağın Araştırılması Metotları*. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, İstanbul, 150.
- [49] Kacar, B. (2009). *Toprak Analizleri, 2. Baskı*. Nobel Yayınları, Ankara, 467.
- [50] Sağlam, M. T. (2012). *Toprak ve Suyun Kimyasal Analiz Yöntemleri*. Namık Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Tekirdağ, 154.
- [51] Gülçur, F. (1974). *Toprağın Fiziksel ve Kimyasal Analiz Metodları*. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, İstanbul, 225.
- [52] Eruz, E. (1979). Toprak tuzluluğu ve bitkiler üzerindeki genel etkileri. *Journal of the Faculty of Forestry*, 112-120.
- [53] van Heerwaarden L. M., Toet S., & Aerts R. (2003). Current measures of nutrient resorption efficiency lead to a substantial under estimation of real resorption efficiency: facts and solutions. *Oikos*, 101, 664-669.
- [54] Anonim (2017). *SPSS 17.0 for Windows*. SPSS Inc., New York.
- [55] González-Muñoz, N., Castro-Díez, P., & Parker, I. M. (2013). Differences in nitrogen use strategies between native and exotic tree species: predicting impacts on invaded ecosystems. *Plant and Soil*, 363(1-2), 319-329.
- [56] Swan, C. M., & Healey, B. (2008). The role of native riparian tree species in decomposition of invasive tree of heaven (*Ailanthus altissima*) leaf litter in an urban stream. *Ecoscience*, 15(1), 27-35.
- [57] Castro-Díez, P., González-Muñoz, N., Alonso, A., Gallardo, A., & Poorter, L. (2009). Effects of exotic invasive trees on nitrogen cycling: a case of study in Central Spain. *Biological Invasions*, 11, 1973-1986.
- [58] Alonso, A., González-Muñoz, N., & Castro-Díez, P. (2010). Comparison of leaf decomposition and macro invertebrate colonization between exotic and native trees in a freshwater ecosystem. *Ecological Research*, 25, 647-653.
- [59] Lima, A. L. D. S., Zanella, F., Schiavianto, M. A., & Haddad, C. R. B. (2006). N availability and mechanisms of N conservation in deciduous and semideciduous tropical forest legume trees. *Acta Botanica Brasilica*, 20, 625-632.
- [60] Hongua, H. E., Bleby, T. M., Veneklaas, E. J., & Lambers, H. (2001). Dinitrogen-fixing *Acacia* species from phosphorus-improverishes soils resorb leaf phosphorus efficiently. *Plant, Cell and Environment*, 34, 2060-2070.
- [61] Sürmen, B., Kutbay, H. G., Kiliç, D. D., & Sürmen, M. (2014). Foliar resorption in nitrogen-fixing and non-fixing species in a swamp forest in northern Turkey. *La Revue d'Écologie (La Terre et La Vie)*, 69(4), 318-327.
- [62] Kutbay, H. G., & Ok, T. (2003). Foliar N and P resorption and nutrient levels along an elevation gradient in *Juniperus oxycedrus* L. subsp. *macrocarpa* (Sibth. & Sm.) Ball. *Annals of Forest Science*, 60, 449-454.
- [63] Surmen, B. (2012). *Haciosman Subasar Ormanında bazı azot tespiti yapan ve yapmayan ağaç ve çalı türlerinde yaprak rezorbsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

- [64] Sohr, J., Herschbach, C., & Weiler, M. (2018). Foliar P-but not N resorption efficiency depends on the P-concentration and the N:P ratio in trees of temperate forests. *Trees*, 32(5), 1443-1455.
- [65] Gravano, E., Giulietti, V., Desotgiu, R., Bussotti, F., Grossoni, P., Gerosa, G., & Tani, C. (2003). Foliar response of an *Ailanthus altissima* clone in two sites with different levels of ozone-pollution. *Environmental Pollution*, 121(1), 137-146.
- [66] Jurik, W. T. (1986). Temporal and spatial patterns of specific leaf weight in successional northern hardwood tree species. *American Journal of Botany*, 73(8), 1083-1092.
- [67] Walters, M. B., Kruger, E. L., & Reich, P. B. (1993). Growth, biomass distribution and CO<sub>2</sub> exchange of northern hardwood seedlings in high and low light: relationships with successional status and shade tolerance. *Oecologia*, 94, 7-16.
- [68] Bussotti, F. (2008). Functional leaf traits, plant communities and acclimation processes in relation to oxidative stress in trees: a critical overview. *Global Change Biology*, 14, 2727-2739.
- [69] Sardans, J., & Peñuelas, J. (2013). Plant-soil interactions in Mediterranean forest and shrublands: impacts of climatic change. *Plant and Soil*, 365, 1-33.
- [70] Yılmaz, H., Kutbay, H. G., & Sürmen, B. (2019). Öksin bölgesinde plantasyon yapılan ve tahribata uğramamış ormanlarda bir Akdeniz türünün (*Arbutus unedo*) yaprak karakterleri. *Eurasian Journal of Biological and Chemical Sciences*, 2(2), 67-72.
- [71] Petruzzellis, F., Nardini, A., Savi, T., Tonet, V., Castello, M., & Bacaro, G. (2018). Less safety for more efficiency: water relations and hydraulics of the invasive tree *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle compared with native *Fraxinus ornus* L. *Tree physiology*, 39(1), 76-87.
- [72] Sürmen, B., Kutbay, H. G., Çakmak, A., & Yılmaz, H. (2016). Comparison of leaf traits (SLA And LMA) on different populations of *Alcea apterocarpa*. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 44(2), 125-131.
- [73] Vila, M., Tessier, M., Suehs, C. M., Brundu, G., Carta, L., Galanidis, A., Lambdon, P., Manca, M., Medail, F., Moragues, E., Traveset, A., Troumbis, A. Y., & Hulme, P. E. (2006). Local and regional assessment of the impacts of plant invaders on vegetation structure and soil properties of Mediterranean islands. *Journal of Biogeography*, 33, 853-861.
- [74] Hayes, P., Turner, B. L., Lambers, H., & Laliberté, E. (2014). Foliar nutrient concentrations and resorption efficiency in plants of contrasting nutrient-acquisition strategies along a 2-million year dune chronosequence. *Journal of Ecology*, 102, 396-410.
- [75] Zhang, H., Guo, W. H., Yu, M. K., Wang, G. G., & Wu, T. G. (2018). Latitudinal patterns of leaf N, P stoichiometry and nutrient resorption of *Metasequoia glyptostroboides* along the eastern coastline of China. *Science of the Total Environment*, 618, 1-6.
- [76] Tang, L., Han, W., Chen, Y., & Fang, J. (2013). Resorption proficiency and efficiency of leaf nutrients in woody plants in eastern China. *Journal of Plant Ecology*, 6, 408-417.
- [77] Nasrin, S., Hossain, M., & Rahman, M. M. (2019). Adaptive responses to salinity: nutrient resorption efficiency of *Sonneratia apetala* (Buch.-Ham.) along the salinity gradient in the Sundarbans of Bangladesh. *Wetlands Ecology and Management*, 27(2-3), 343-351.
- [78] Medina, E., Fernandez, W., & Barboza, F. (2015). Element uptake, accumulation, and resorption in leaves of mangrove species with different mechanisms of salt regulation. *Web Ecology*, 15(1), 3-13.

*Araştırma Makalesi - Research Article*

## **Akarçay Havzası ve Van Gölü Havzası için 1901-2015 Yılları Arasında Standartlaştırılmış Yağış İndeksi'ne (SPI) Göre Trend Analizi**

Mustafa KUZAY<sup>1</sup>, Mustafa TOMBUL<sup>2</sup>

*Geliş / Received: 11/11/2019*

*Revize / Revised: 23/12/2019*

*Kabul / Accepted: 08/01/2020*

### **ÖZ**

Bu çalışmada İklim Araştırma Birimi (Climatic Research Unit) tarafından oluşturulan yağış dağıtım ızgaraları kullanılarak Akarçay Havzası ve Van Gölü Havzası'nda 12 aylık Standartlaştırılmış Yağış İndeksi değerleri belirlenmiştir. Böylece her ızgarada belirlenen uzun dönemli kuraklık tespitinde kullanılabilen 12 aylık Standartlaştırılmış Yağış İndeksi değerleri sayesinde 1901-2015 yılları arasındaki dönem için Theil-Sen Eğim Tahmincisi Testi ile trend belirlenmiştir. 1901-2015 yılları arasındaki trend değerlerine göre Akarçay Havzası'nın kuzeyinde nemliliğin arttığı, güneyi ve doğusunda kuraklığın arttığı belirlenmiştir. Ayrıca Van Gölü Havzası'nın genelinde ise kuraklığın arttığı belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler- İklim Değişikliği, Kuraklık Analizi, Standartlaştırılmış Yağış İndeksi, Trend Analizi**

<sup>1</sup>Sorumlu yazar iletişim: mustafakuzay@eskisehir.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-6205-4819>)

İnşaat Mühendisliği Bölümü, Eskişehir Teknik Üniversitesi, ESTÜ Mühendislik Fakültesi İnşaat Müh. Bölümü

<sup>2</sup>İletişim: mtombul@eskisehir.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-6205-4819>)

İnşaat Mühendisliği Bölümü, Eskişehir Teknik Üniversitesi, ESTÜ Mühendislik Fakültesi İnşaat Müh. Bölümü

## **Trend Analysis for the Akarçay Basin and Van Gölü Basin According to Standardized Precipitation Index (SPI) Between 1901-2015**

### **ABSTRACT**

In this study, 12 month Standardized Precipitation Index values were determined in Akarçay Basin and Van Gölü Basin by using precipitation distribution grids created by Climatic Research Unit (CRU). Thus, the trend was determined with the Theil-Sen Slope Estimator Test for the period between 1901-2015 by means of the 12 month Standardized Precipitation Index values that can be used in long-term drought detection in each grid. According to the trend values between 1901 and 2015, it was determined that humidity increased in the north of Akarçay Basin and drought increased in the south and east of Akarçay Basin. In addition, drought has increased in the Van Gölü Basin.

**Keywords-** *Climate Change, Drought Analysis, Standardized Precipitation Index, Trend Analysis*

## I. GİRİŞ

Kuraklık, belirli bölgedeki nem durumunun geçici dengesizliği sebebi ile su kıtlığıdır. Doğal bir iklim olayıdır. Herhangi bir zamanda veya mekanda görülebilir. İklimsel değişiklikler, tarımda ve insan hayatında su ihtiyacı ve buna bağlı olarak mahsul veriminde azalma gibi nedenlerden dolayı insan hayatı tehlikeye girebilir [1].

Doğal iklim değişikliği nedeni ile oluşan kuraklık üç ana başlık altında incelenebilir. Yağış azalması, yüksek sıcaklık, sızma, yer altı suyunda azalma, buharlaşma ve terlemede artma gibi sebeplerle Meteorolojik Kuraklık oluşur. Sonrasında aynı nedenlerle Tarımsal Kuraklık dönemi gerçekleşir. Tarımsal Kuraklık döneminde toprak neminde azalma, bitkilerde su sıkıntısı ve mahsul veriminde azalma görülür. Gerekli önlemler alınmadığı takdirde en tehlikeli ve uzun süreli kuraklık oluşturabilecek Hidrolojik Kuraklık dönemine geçilir. Bu dönemde ise akışta azalma, akarsu, göl vb. yerlerde kuruma ve azalma görülür. Bu durumlar sosyal, ekonomik ve çevresel zararlara sebep olur [2].

Kuraklık, tarım, ekonomi ve çevresel hasarın önemli bir nedenidir. Kuraklık etkileri yağış sıkıntısı ile uzun bir süre sonra ortaya çıktığından başlangıçlarını, kapsamını ve bitimini belirlemek çok zor olmaktadır. Bu nedenle, kuraklık dönemlerinin özelliklerini yoğunluk, büyüklük, süre ve mekânsal kapsam açısından objektif olarak ölçmek zordur. Dünya üzerinde yağış dağılımının kuraklık ile doğrudan etkisinin bulunduğu bilindiğinden analiz aşamasında kullanılacak verilerin netliği önemli bir konudur. Ayrıca bu verilerin yıllar içinde değişimi de göz önünde bulundurulması gerektiğinden hidrolojik incelemelerde en az 30 yıllık verisi olan yağış istasyonlarından faydalanılmalı veya uzun dönemli çalışmalarla ortaya çıkmış, kalibre ve valide edilmiş veri setleri kullanılmalıdır [3].

Bu çalışmada, 1901-2015 yılları arasında İklim Araştırma Birimi'nden (Climatic Research Unit) alınan dünya yağış verileri sayesinde belirlenen havzalarda Standartlaştırılmış Yağış İndeksi yöntemine göre Trend Analizi yapılmıştır. Ulaşılan sonuçlar Akarçay Havzası ve Van Gölü Havzası'nın kuraklık durumlarını belirtmektedir. Kuraklık durumlarına göre kapalı havzalarda su kaynakları yönetiminin sadece hidrolojik çalışmalar ile belirlenmesi ve belirlenen bu sonuçlara göre de gerekli kuraklık yönetim planlarının hazırlanması açısından çalışma oldukça önemlidir. Kuraklık analizinin Standartlaştırılmış Yağış İndeksi yöntemi ve trend analizi ile yapılmasındaki temel amaç 12 aylık periyotlarda su açığını hesaplayarak 1901-2015 yılları arasında kuraklık durumlarını belirlemek ve bu sonuçlar yardımı ile gerekli planların yapılmasına yardım edebilmektir.

## II. ÇALIŞMA ALANLARI

Çalışma alanı olarak Akarçay Havzası ve Van Gölü Havzası'nın seçilmiş olmasının nedeni bu iki havzanın da kapalı havza olup, su kaynakları planlamalarının hidrolojik süreçlerle belirlenmesidir.

### A. Akarçay Havzası

Akarçay Havzası İç Anadolu, Ege ve Akdeniz Bölgeleri arasında yer alan, sismik olarak aktif bir çöküntü havzasıdır. Havza topoğrafik özellikleri sebebi ile sularını denize boşaltma olanağına sahip değildir. Bu sebeple kapalı havza özelliği taşımaktadır. Havza alanı 7336,9 km<sup>2</sup> olup, Türkiye genel yüzölçümünün %1'ini teşkil etmektedir [4].

Havza yüksekliği 952 metre ile 2610 metre arasındadır ve havza Emir Dağı Türkmen Dağı, Ilbudak Dağı, Sultan Dağı, Ahır Dağı ve Kumalar Dağı arasında kalmaktadır. Akarçay Nehri haricinde irili ufaklı bütün dereleri Eber ve Ekşehir Gölü'ne dökülmektedir. Akarçay Havzası gibi kapalı havzalarda toplam su miktarı hidrolojik çalışmalarla belirlenmektedir [4].

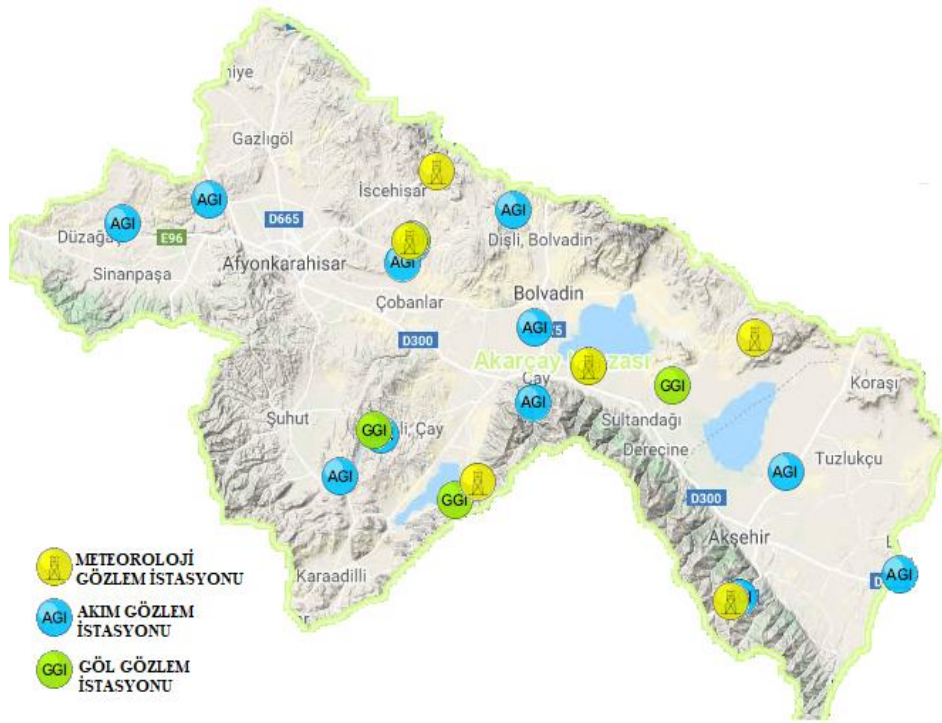
Akarçay Havzası 38.05-39.10 Kuzey Enlemleri, 30.00-31.85 Doğu Boylamları arasında yer almaktadır. Afyon, Çobanlar, Bolvadin, Eber, Akşehir, Çay, Şuhut ve Sincanlı alt havzalarından oluşmaktadır [5].

Havza suları, içme-sulama-tarım suyu ihtiyacı için depolanmaktadır. Akışa geçen sular ise havzanın yükseltisi az olan Eber ve Akşehir göllerine dökülmektedir. Günümüzde artan su tüketimine bağlı olarak göllere



giden sularda azalma olmakta ve göl yüzeyleri küçülmektedir. Ayrıca son dönemlerde havzada görülen meteorolojik ve hidrolojik kuraklık sonucu ile göller kuruma tehlikesiyle karşı karşıya kalmışlardır. Şu anda da Eber ve Akşehir gölleri kuruma açısından ciddi risk altında bulunmaktadır [6].

Şekil 1'de görüldüğü gibi Akarçay Havzası'nda 12 adet akım gözlem istasyonu, 6 adet meteoroloji gözlem istasyonu ve 4 adet göl gözlem istasyonu bulunmaktadır [7].



Şekil 1. Akarçay Havzası'nda bulunan gözlem istasyonları

#### B. Van Gölü Havzası

Van Gölü Havzası, sularını Van Gölü'ne döken nehirlerin oluşturduğu kapalı bir havzadır. Dicle, Fırat, Hazar Denizi, Urmiye Gölü havzaları ile çevrilidir. Havza alanı 17976,43 km<sup>2</sup>'dir. Havzanın yıllık su potansiyeli 3,54 milyar m<sup>3</sup>'tür. Havza, batı ve kuzeyde Nemrut, Süphan, Tendürek püskürtme konilerinin üzerinde bulunduğu su bölümü çizgisiyle Fırat-Dicle ve Aras Havzaları'ndan ayrılmıştır. Doğuda İran sınırı havzayı kuşatır. Güney sınırı ise gölü çok yakından izleyen sınırlar ve daha doğuda Sülün, Mengene ve Mirömer Dağları'nın doruklarından geçmektedir. Bu çizginin güneyi Fırat-Dicle Havzası'nda kalmaktadır [8].

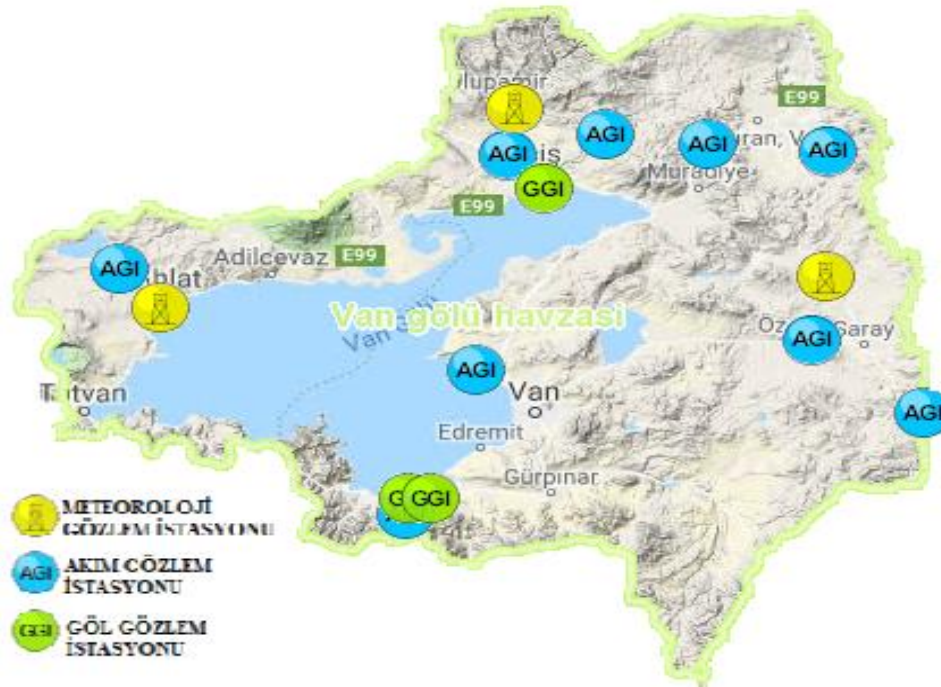
Havza yüksekliği 1645 metre ile 4055 metre arasında değişmektedir ve su kaynakları açısından oldukça zengindir. Van, Erçek, Nemrut, Nazik, Arin, Akgöl, başta olmak üzere 17 adet göl bulunur. 10 adet sulak alan yer alır. Van, Arin, Erçek ve Akgöl tuzlu-sodali diğer alanlar tatlı suludur. Karasu, Bendimahi, Deliçay, Engil, Zilan, Güzeldere, Memedik ve Karmış Çayı gibi pek çok akarsu bulunur [8].

Havza genelinde karasal iklim etkilidir ve Van Gölü'nün nemlendirici özelliğinden dolayı göl kıyılarında karasal iklim yumuşar. Temmuz ve Ağustos'ta azalsa da her mevsim yağış görülür. Van merkezde 384 mm/yıl yağış düşer. Maksimum yağış Nisan, minimum yağış Ağustos ayında görülür [8].



Van Gölü Havzası 37.50-39.35 Kuzey Enlemleri ve 42.10-44.30 Doğu Boyamları arasında yer almaktadır. Şekil 2'de belirtildiği gibi havzada 9 adet akım gözlem istasyonu, 3 adet meteoroloji gözlem istasyonu ve 3 adet göl gözlem istasyonu bulunmaktadır [7].

Van Gölü Havzası'nda 17 adet doğal göl, 3 adet baraj gölü, 40 adet gölet ve çok sayıda akarsu bulunmaktadır. Havzadaki belli başlı bazı göller Van, Erçek, Arin, Nemrut, Aygır, Keşiş, Akgöl, Süte, Şor ve Süphan gölleridir. Önemli akarsular ise Karasu, Bendimahi, Deliçay, Zilan, Karmuç, Hoşap'tır [9].



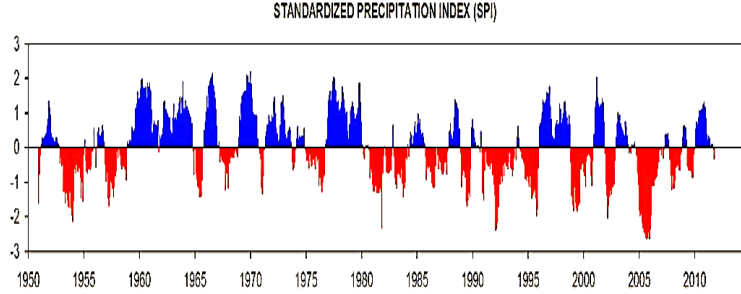
Şekil 2. Van Gölü Havzası'nda bulunan gözlem istasyonları

### III. YÖNTEM

Kuraklık ile ilgili çalışma yapan araştırmacılar yağış verilerine ihtiyaç duydukları için, düzenli veriler alınabilen yağış gözlem istasyonlarını veya tüm dünyada kabul edilen grid bazlı verileri kullanmaktadırlar. Gelişen bilgisayarlar sayesinde veriler matematiksel ve istatistiksel olarak daha kolay işlenmeye başlanmış, sonuç olarak ağır problemler ve analizler çözüme ulaşmıştır [3].

#### A. Standartlaştırılmış Yağış İndeksi

Standartlaştırılmış Yağış İndeksi (SPI), belirlenen zaman dilimi içinde yağışın ortalamadan olan farkının standart sapmaya bölünmesi ile elde edilir. Yağış İndeksi yöntemi yer altı suları, yüzey suları, rezervuar hazneleri ve toprak nemi gibi bütün su kaynakları ile ilgilendirir. Farklı su kaynaklarının yönetimi ve izlenmesi belirli bir zaman ölçeğinde değerlendirilmesi Standartlaştırılmış Yağış İndeksi yönteminin ana mantığı olarak kabul edilebilir [10].



Şekil 3. 1950-2015 yılları arasında yapılan SPI analiz çalışması örneği

$$SPI = (X_i - X) / \sigma \quad (1)$$

Burada; *SPI* standartlaştırılmış yağış indeksi,  $X_i$  aktüel yağış miktarı,  $X$  ortalama yağış miktarı,  $\sigma$  standart sapma değeridir [10].

Standartlaştırılmış Yağış İndeksi değerleri dikkate alınarak yapılan bir kuraklık değerlendirmesinde indeksin sürekli olarak negatif olduğu zaman periyodu kurak dönem olarak tanımlanır. İndeksin sıfırın altına ilk düştüğü dönem kuraklığın başlangıcı olarak kabul edilirken, indeksin pozitif değere yükseldiği ay kuraklığın bitimi olarak değerlendirilir [11].

6 aylık Standartlaştırılmış Yağış İndeksi, mevsimsel ve orta vadeli eğilimlerin yağışla ilgili olduğunu göstermektedir ve bu ölçekteki koşullara hala Palmer Kuraklık İndeksinden daha duyarlı olduğu düşünülmektedir. 6 aylık bir Standartlaştırılmış Yağış İndeksi, farklı mevsimlerdeki yağışları göstermede çok etkili olabilir. 6 aylık bir SPI'dan alınan bilgiler, bölgeye ve yılın zamanına bağlı olarak, anormal akış ve rezervuar seviyeleriyle de ilişkilendirilmeye başlayabilir. 12 aylıktan 24 aya kadar Standartlaştırılmış Yağış İndeksi, uzun vadeli yağış durumlarını belirtmektedir. Örneğin 12 aylık bir Standartlaştırılmış Yağış İndeksi, 12 ay ardışık görülen yağışların mevcut verilerinin önceki tüm yıllarda aynı 12 ay boyunca kaydedilenlerle karşılaştırılmasıdır. Bu zaman ölçekleri normalin üstünde veya altında olabilecek daha kısa periyotların kümülatif sonucu olduğu için daha uzun Standartlaştırılmış Yağış İndeksi değerleri, belirgin bir nemli veya kuru eğilim olmazsa, sifıra doğru eğimlidirler. [12].

Standartlaştırılmış Yağış İndeksi yöntemine göre yapılan çalışmalarda; 1 aylık, 3 aylık, 6 aylık ve 12 aylık Standartlaştırılmış Yağış İndeksi değerleri ile Şanlıurfa istasyonundaki kuraklık dağılımları belirlenmiştir. Sonuç olarak, bu istasyonda 1986-2014 arasındaki aşırı kurak geçen ay sayısının, 1937-1985 yılları arasındaki kurak geçen ay sayısından daha fazla olduğu görülmüştür. Şanlıurfa istasyonu için; tüm zaman ölçeklerine göre en büyük Standartlaştırılmış Yağış İndeksi değerlerinin Ekim-Aralık 1972 dönemleri arasında meydana geldiği belirlenmiştir [13]. Antalya ili sınırları içerisinde bulunan sekiz meteoroloji istasyonuna ait 1970-2014 yılları arasındaki uzun süreli yağış verileri kullanılarak yapılan analizde uzun süreli yağış değerlerinin Standartlaştırılmış Yağış İndeksi yönteminin sınıflandırma değerlerine göre 3, 6, 12 ve 24 aylık dönemlerde incelendiğinde, Standartlaştırılmış Yağış İndeksi değerlerinde bir azalma olmadığı, Standartlaştırılmış Yağış İndeksi değerleri eğiliminin normale yakın kurak (0.99 ~ -0.99) arasında yer aldığı hesaplanmıştır [14].

Tablo 1. Standartlaştırılmış Yağış İndeksi metoduna göre indeks değerleri ve sınıflandırma

SPI İNDEKS DEĞERLERİ	SINIFLANDIRMA
-------------------------	---------------

2.0 ve fazla	Olağanüstü Nemli
1.50 ile 1.99	Çok Nemli
1.00 ile 1.49	Orta Nemli
-0.99 ile 0.99	Normal Civarı
-1.00 ile -1.49	Orta Kurak
-1.50 ile -1.99	Çok Kurak
-2.0 ve düşük	Olağanüstü Kurak

### B. Theil-Sen Eğim Tahmncisi Testi

Theil – Sen eğim tahmncisi bir dizi noktaya sağlam bir çizginin yerleştirilmesi için parametrik olmayan bir testtir. Test, örneklemdaki her bir çift nokta arasındaki çizginin eğimlerinin medyanını tanımlar ve trend belirlemede kullanılır [15][16]. Theil-Sen testi şu şekilde tahmin edilir:

$$Q_i = \frac{y_j - y_k}{t_j - t_k} \quad i = 1, 2, 3, 4, 5, \dots, N \quad (2)$$

Burada  $y_j$  ve  $y_k$ ,  $t_j > t_k$  olduğu her zaman noktasında  $t_j$  ve  $t_k$  için geçerlidir ve yalnızca bir veri noktasının bulunduğu yerlerdeki gözlemlerdir [16].

$$N = n(n - 1)/2 \quad (3)$$

$n$ , zaman noktalarının sayısıdır.  $Q_i$  eğimlerinin  $N$  değerlerini sıralamak için ( $Q_1 \leq Q_2 \leq \dots \leq Q_N$ ) Sen tahmncisi ( $\beta_1$ ) kullanılır [16].

$$\beta_1 = \begin{cases} Q_{(N+1)/2} & N \text{ tek ise} \\ \frac{1}{2}(Q_{N/2} + Q_{(N+2)/2}) & N \text{ çift ise} \end{cases} \quad (4)$$

Bu test sayesinde bir olayın veya veri setinin istenen periyotlarda trend analizi yapılabilir. Ayrıca bu testin Mann-Kendall, değiştirilmiş Mann-Kendall vb. trend testlerden farkı daha kolay olarak programlanabilir olmasıdır ancak mantıkları aynı olup Theil-Sen Eğim Tahmncisi Testi, Mann-Kendall Testi'nden belirli parametrelerle doğrulanmıştır [16].

## IV. ANALİZ VE BULGULAR

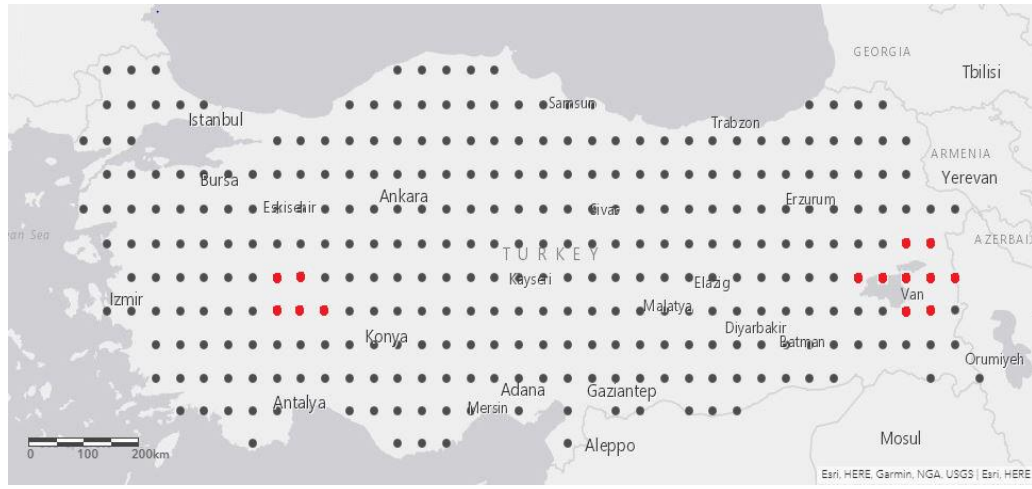
Akarçay Havzasında yükseklik değerleri 952-2610 metre arasında olup, Akarçay Havzası kapalı havza özelliği gösterir. Van Gölü Havzası yükseklik değerleri 1645-4055 metre arasında olup, Van Gölü Havzası da kapalı havza özelliği göstermektedir.

İncelenen havzaların belirlenen periyotlarda İklim Araştırma Birimi'nden (<http://www.cru.uea.ac.uk/data>) alınan yağış ızgaralarına göre belirlenen on iki aylık Standartlaştırılmış Yağış İndeksi (uzun dönemli kuraklık araştırması) değerlerine bağlı trend değerleri Theil-Sen yöntemine göre belirlenmiştir [3].

On iki aylık Standartlaştırılmış Yağış İndeksi olası gidiş trendini saptamak ve istatistiksel anlamda önemli bir artma yada azalma eğiliminin var olup olmadığını belirlemek amacı ile Akarçay Havzasında 5

noktada, Van Gölü Havzasında 9 noktada 1901-2015 yılları arasındaki yağış değerlerinden elde edilen Standartlaştırılmış Yağış İndeksi verilerine Theil-Sen Testi uygulanmış ve %95 istatistiksel anlamlılık seviyesinde trend sonuçları belirlenmiştir.

Şekil 4'de belirtildiği gibi Türkiye üzerinde Standartlaştırılmış Yağış İndeksi değerlerine göre çıkarılan trend değerleri 50\*50 km<sup>2</sup>'lik alanları (50\*50 km<sup>2</sup>'lik ızgaralar) tanımlandığından ve bu alanlar koordinat olarak belirlendiğinden Akarçay Havzası ve Van Gölü Havzası sınırları içine giren koordinatlar alınarak analiz yapılmıştır [3].

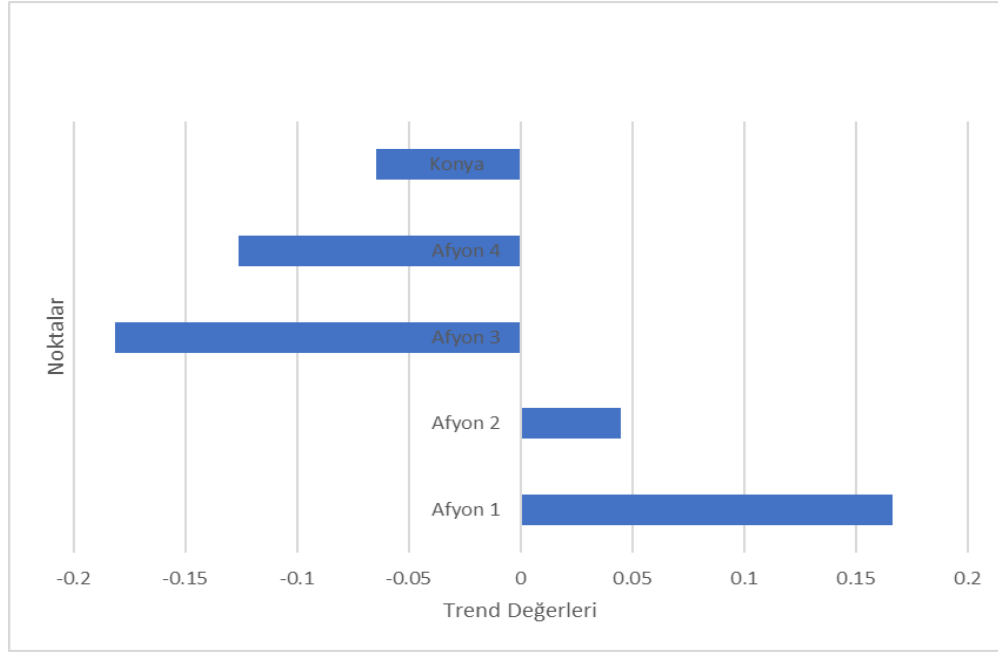


Şekil 4. İklim Araştırma Birimi (CRU) sayesinde elde edilen yağış verilerinin alındığı ızgara bazlı noktalar

Havzaların içerisinde yer alan noktalar belirlenmiş ve bunlar çıkarılmıştır. Değerler Akarçay Havzası için Tablo 2 ve Şekil 5, Van Gölü Havzası için Tablo 3 ve Şekil 6'da verilmiştir.

Tablo 2. Akarçay Havzası trend değerleri

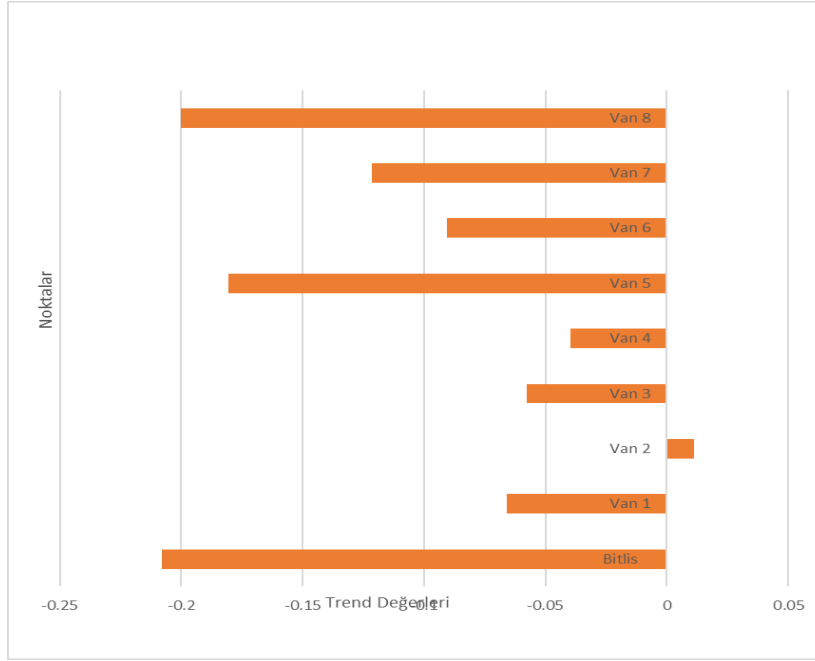
Noktanın Bulunduğu İl	Noktanın Bulunduğu Koordinat	Trend Değeri
Afyon	30.75 B 38.75 E	0.1666701
Afyon	31.25 B 38.75 E	0.04478196
Afyon	30.75 B 39.25 E	-0.1811211
Afyon	31.25 B 39.25 E	-0.1262203
Konya	31.75 B 39.25 E	-0.064324



Şekil 5. Akarçay Havzası 1901-2015 yılları arası 12 aylık Standartlaştırılmış Yağış İndeksi trend değerleri

Tablo 3. Van Gölü Havzası trend değerleri

Noktanın Bulunduğu İl	Noktanın Bulunduğu Koordinat	Trend Değeri
Bitlis	42.25 B 38.75 E	-0.2079928
Van	43.25 B 39.25 E	-0.066058
Van	43.25 B 39.75 E	0.011199
Van	42.75 B 38.75 E	-0.057588
Van	43.25 B 38.75 E	-0.03988
Van	43.75 B 38.75 E	-0.1804954
Van	42.75 B 38.25 E	-0.090518
Van	43.25 B 38.25 E	-0.1215154
Van	43.75 B 38.25 E	-0.1999916



Şekil 6. Van Gölü Havzası 1901-2015 yılları arası 12 aylık Standartlaştırılmış Yağış İndeksi trend değerleri

## V. SONUÇLAR

Akarçay Havzası ve Van Gölü Havzası kapalı havzalıdır ve yaklaşık aynı enlemde bulunmaktadır. Akarsuları Akarçay Havzası için Eber Gölü ve Akşehir Gölü'ne, Van Gölü Havzası için ise Van Gölü'ne dökülmektedir. Bu sebeple iki havza seçilmiş ve durumları karşılaştırılmıştır.

İklim Araştırma Birimi'nden (CRU) alınan ve açık kaynaklı erişime sahip olan 1901-2015 yılları arasındaki yağış ızgaraları ile oluşturulan veriler 12 Aylık Standartlaştırılmış Yağış İndeksi yöntemi ile kuraklık analizi yapılmış ve bu analiz çıktılarını sonucu Theil-Sen Eğitim Tahmincisi Testi ile de trend durumu belirlenmiştir. 1901-2015 yılları arasındaki trend değerlerine göre sonuçlar maddeler halinde aşağıda sıralanmıştır. Bu sonuçlar Standartlaştırılmış Yağış İndeksi değerinin yağış açığına göre hesaplanmasından elde edilmiştir.

1. Akarçay Havzası'nın kuzeyinde nemliliğin arttığı (0.1666701 0.04478196 aralığında) yani yağış verilerine bağlı Standartlaştırılmış Yağış İndeksi değerinin arttığı, güneyi ve doğusunda (göllerin bulunduğu yerlerde) ise kuraklığın arttığı (-0.1811211 -0.1262203 aralığında) yani Standartlaştırılmış Yağış İndeksi değerinin azaldığı belirlenmiştir.

2. Van Gölü Havzası'nın ise neredeyse tamamında ise kuraklığın arttığı (-0.2079928 -0.03988 aralığında) yani Standartlaştırılmış Yağış İndeksi değerinin azaldığı belirlenmiştir. Bölgede sadece Van 2 isimli noktada trend değerleri pozitif sonuç vermiştir.

Sonuçta ulaşılan bulgulara göre bu iki havza için kuraklık öncesi çalışmalar desteklenmelidir. Havza bazında gerekli içme-kullanma suyu durumları ve su kaynakları için gerekli planlama çalışmalarına önem verilmedir.

## VI. KAYNAKLAR

- [1] Özlü, H. (2007). Kuraklık Ve Su Yönetimi. İklim Değişimi ve Su Ekonomisi Paneli, 2007, Ankara: G. Ü. Bilim ve Teknoloji Stratejileri Araştırma ve Geliştirme Merkezi.

- [2] Köksoy, E. N. (2012). *TR52 Bölgesi (Konya Karaman) Kuraklık İndeksi*. <http://planlama.mevka.org.tr>, (05.03.2019).
- [3] Kuzay, M. (2019). 1901-2015 Yılları Arasında Türkiye'de Standart Yağış İndeksi'ne (SPI) Göre Trend Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [4] T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su İşleri Genel Müdürlüğü (2016). *İklim Değişikliğinin Su Kaynaklarına Etkisi Projesi Proje Nihai Raporu-Ek 13*. <http://iklim.ormansu.gov.tr/>, (08.04.2019).
- [5] T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Çölleşme ve Erozyonla Mücadele Genel Müdürlüğü. *Akarçay Havzası*. <http://www.cem.gov.tr/erozyon/Files/moduller/havza/projeler/>, (25.03.2019).
- [6] Yılmaz, H., Tombul M. (2016). Akarçay havzası için entegre su kaynakları yönetiminin belirlenmesinde weap (water evaluation and planning system) modelinin uygulaması. *Mühendislik Dergisi*, 7(2), 271-277.
- [7] T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı. *GeoData Uygulaması*. <http://geodata.ormansu.gov.tr/>, (05.04.2019).
- [8] T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Su İşleri Genel Müdürlüğü (2016). *İklim Değişikliğinin Su Kaynaklarına Etkisi Projesi Proje Nihai Raporu-Ek 27*. <http://iklim.ormansu.gov.tr/>, (08.04.2019).
- [9] Elp, M., Şen, F., Çetinkaya, O. (2006). "Van Gölü Havzası Su Kaynaklarında Yaşayan Balık Populasyonlarının Karşılaştığı Problemler ve Çözüm Yolları. *E.Ü. Su Ürünleri Dergisi*, 23, 407-412.
- [10] McKee, T. B., Doesken, N. J., Kleist, J. (1995). Drought Monitoring With Multiple Time Scales. American Meteorological Society Proceedings of 9th. Conference on Applied Climatology, 15-20 Ocak 1995, Dallas, 233-236.
- [11] McKee, T. B., Doesken, N. J., Kleist, J. (1993). The Relationship Of Drought Frequency And Duration To Time Scales. American Meteorological Society 8th Conference on Applied Climatology, 17-22 Ocak 1993, Anaheim, California, 179-186.
- [12] World Meteorological Organization (2012). *Standardized Precipitation Index User Guide*. [https://library.wmo.int/index.php?lvl=notice\\_display&id=13682#.XcgWV1czbIU](https://library.wmo.int/index.php?lvl=notice_display&id=13682#.XcgWV1czbIU), (11.04.2019).
- [13] Gümüş, V., Başak, A., Oruç, N. (2016). Standartlaştırılmış Yağış İndeksi (SYİ) Yöntemi ile Şanlıurfa İstasyonunun Kuraklık Analizi. *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi* 01, 36-44.
- [14] Dinç, N., Aydınşakir, K., Işık, M., Büyüktaş, D. (2016). Standartlaştırılmış yağış indeksi (SPI) yöntemi ile Antalya İli kuraklık analizi. *Derim* 33(2), 279-298.
- [15] Theil, H. (1950). A rank-invariant method of linear and polynomial regression. I. Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wetensch, (A53), 386-392.
- [16] Sen, P. K. (1968). Estimates of the regression coefficient based on Kendall's. *Journal of the American Statistical Association* 63, 1379-1389.



*Araştırma Makalesi - Research Article*

## **Çelik Çaprazlarla Güçlendirilmiş Çelik Yapılarda Guse Tasarımının Deprem Performansına Etkisinin İncelenmesi**

Hakkı Deniz GÜL<sup>1\*</sup>, Kıvanç TAŐKIN<sup>2</sup>

*Geliş / Received: 01/10/2019*

*Revize / Revised: 30/12/2019*

*Kabul / Accepted: 12/01/2020*

### **ÖZ**

Depremlerin yıkıcı etkilerinden korunabilmek amacıyla yapıların depreme dayanıklı tasarımı için geliştirilmiş olan kurallar günümüzde performansa dayalı tasarım koşullarına dönüşmekle birlikte performansa dayalı tasarım her yapı tipi için özel koşullar gerektirmektedir. Çelik yapıların deprem etkisinden dolayı maruz kalacakları yatay kuvvetleri güvenli bir şekilde taşıyabilmeleri için çapraz elemanlar ile güçlendirilmeleri ve birleşim detaylarının uygun süneklik koşullarını sağlaması beklenmektedir. Çapraz elemanlar ile desteklenen yapılarda, çapraz elemanların taşıyıcı elemanlara bağlantısını sağlayan guse elemanlarının yapının deprem davranışını etkilemesi beklenmektedir. Bu çalışma, farklı guse tasarımlarına sahip merkezi çelik çaprazlı çelik çerçevelerin deprem davranışını incelemek için analitik olarak yürütülmüştür. Yedi adet gerçek deprem kaydı zaman tanım alanında doğrusal olmayan analizleri yürütmek için seçilmiş ve analiz kriterlerini sağlamak için ölçeklenmiştir. Ek olarak, çaprazlarla güçlendirilmiş çelik çerçevelerden oluşan beş katlı yapı güncel yönetmelik koşullarına uygun olarak tasarlanmış ve incelenmiştir. Farklı kalınlıklarda guse elemanları tasarlanarak oluşturulan beş katlı çerçeve yapı sistemleri OpenSees yazılımı kullanılarak modellenmiş, guse kalınlıklarının yapı tepkilerine olan etkisi değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler - Guse Levhaları, Çelik Çerçeveler, Deprem Performansı, Doğrusal Olmayan Analiz.**

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: [hdgul@eskisehir.edu.tr](mailto:hdgul@eskisehir.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0002-9532-3587>)

*İnşaat Mühendisliği Bölümü, Eskişehir Teknik Üniversitesi, ESKİŞEHİR*

<sup>2</sup>İletişim: [kivanct@eskisehir.edu.tr](mailto:kivanct@eskisehir.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0001-8024-4600>)

*İnşaat Mühendisliği Bölümü, Eskişehir Teknik Üniversitesi, ESKİŞEHİR*

## Investigation of The Effect of Gusset Plate Design On The Earthquake Performance of Braced Steel Frames

### ABSTRACT

In order to protected against destructive effects of earthquakes, the rules that have developed for earthquake resistant design of buildings have been transformed into performance-based design conditions that demands special requirements for different type of structures. Steel structures should be reinforced with brace members and joint details should provide suitable ductility conditions in order to safely carry the horizontal forces that occurs due to earthquake effect. The gusset plates that provide the connection of brace members to structural elements are expected to affect the earthquake behavior of braced steel structures. This study conducted analytically to investigate the earthquake behavior of braced steel frames with different gusset plate designs. Seven real earthquake records were selected and scaled for the purpose of satisfying analysis criterions to perform nonlinear time history analyzes. In addition, the five storey braced steel frames that designed in accordance with the current codes and standarts were examined. The structures that designed with the gusset plates, which have different thicknesses, were modeled via OpenSees software and the effect of gusset plate thickness on the structural responses was evaluated.

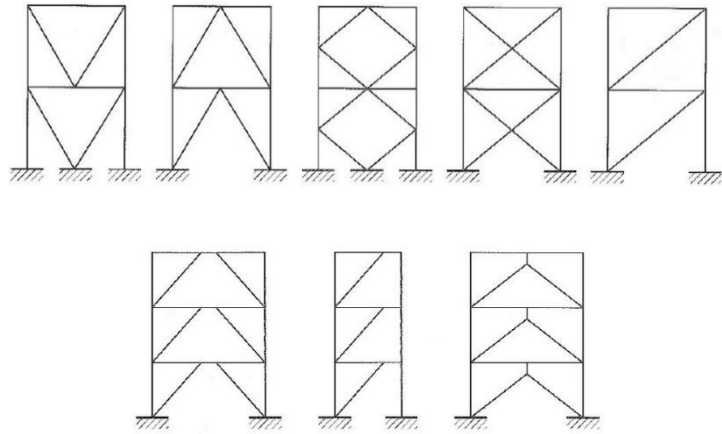
**Keywords - Gusset Plates, Steel Frames, Earthquake Performance, Nonlinear Analysis.**

## I. GİRİŞ

Düşük olasılıklı fakat yüksek etki derecesine sahip olan depremler, hayatımızı sosyal ve ekonomik yönden etkilemekte ve değiştirmektedir. Meydana gelen büyük depremlerden sonra bilim insanları, deprem sırasında ve sonrasında oluşabilecek maddi ve manevi zararları azaltmak amacıyla depreme dayanıklı yapı tasarımı konusunda uzmanlaşmak amacıyla çalışmalar yürütmüşlerdir. Bu çalışmalar zaman içerisinde deprem sonrası güvenliği de kapsayacak şekilde genişletilmiş ve ortaya performansa dayalı tasarım kavramı çıkmıştır.

Yapıların deprem sırasında ve sonrasında hedeflenen güvenlik seviyesini sağlayabilmesi için belirli koşulları sağlaması gerekir. Depreme karşı tasarımda ulaşılmak istenilen hedefler yeterli dayanım, rijitlik ve doğrusal olmayan şekil değiştirmelerin yapılabilmesidir [1]. Çelik çerçevelerin rijitliklerini artırarak, deprem kuvvetlerine karşı dirençliliğin yükseltilmesi amacıyla çapraz (diyagonal) elemanlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Çelik çaprazlı sistemlerin kullanılmasındaki temel beklenti yatay deprem kuvvetlerinin büyük bölümünün çaprazlar tarafından taşınmasını sağlamaktır. Yine orta ve yüksek şiddeteki depremlerde bu çelik çapraz sistemlerin doğrusal olmayan şekil değiştirme yaparak enerji yutma kapasitesinden maksimum faydalanılması istenilmektedir. Deprem sırasında sistemde meydana gelecek yerdeğişimlerin ise belirli limitler içerisinde kalması, yapının düşey yükler altındaki stabilitesinin korunması amacıyla elzemdir. Aksi takdirde yatay yükler sistemde güvenli şekilde taşınırken, düşey yüklerden dolayı gevrek göçme ile karşılaşılabilir. Gevrek göçme türü ise düşük enerji yutma kapasitesinden ötürü depreme karşı tasarımda istenmemektedir.

Çapraz elemanlar ile desteklenmiş çelik çerçevelerin birçok çeşidi bulunmakta ve bu yapı sistemleri tasarımcılara geniş bir tercih havuzu sunmaktadır. Tasarımcıların tercih ettiği standart bir çapraz tipi olmaması, çapraz yapı sistemlerinin çeşitliliğin fazla olması ve en küçük detayların dahi yapı davranışına etkisinin önemli olması, çaprazlar ile güçlendirilmiş yapı sistemlerinin tasarımını zorlaştıran faktörlerden bazılarıdır. Yapının bulunduğu bölgenin depremselliğine ve yapıdan beklenen performansa uygun çapraz sistemlerin tasarlanması sırasında ortaya çıkan ve kullanımı yaygın olan belli başlı çapraz sistemler Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Yaygın Olarak Kullanılan Çapraz Sistemler [2]

Deprem etkisine karşı kullanılan çapraz sistemlerin tek çapraz ve k-çapraz olması durumları önerilmemektedir. Tek çapraz elemanın kullanıldığı yapı sistemlerinde çevrimsel hareketten dolayı oluşacak olan çekme ve basınç kuvvetlerini aynı elemanın karşılaması sünek tasarım için uygun değildir. Bu tür sistemlerde, diyagonallerin düşey ekseninde simetrik olacak şekilde yerleştirilmesi gerekmektedir. K-çapraz tipinin tercih edilmemesinin en önemli nedeni ise, çapraz elemanlarda oluşabilecek dengelenmemiş kuvvetin kolon ortalarına olan etkileridir. K-çapraz türü, kolonlarda hasara ve gevrek göçmeye neden olabileceğinden depreme karşı tasarımda kullanılmamalıdır [3].

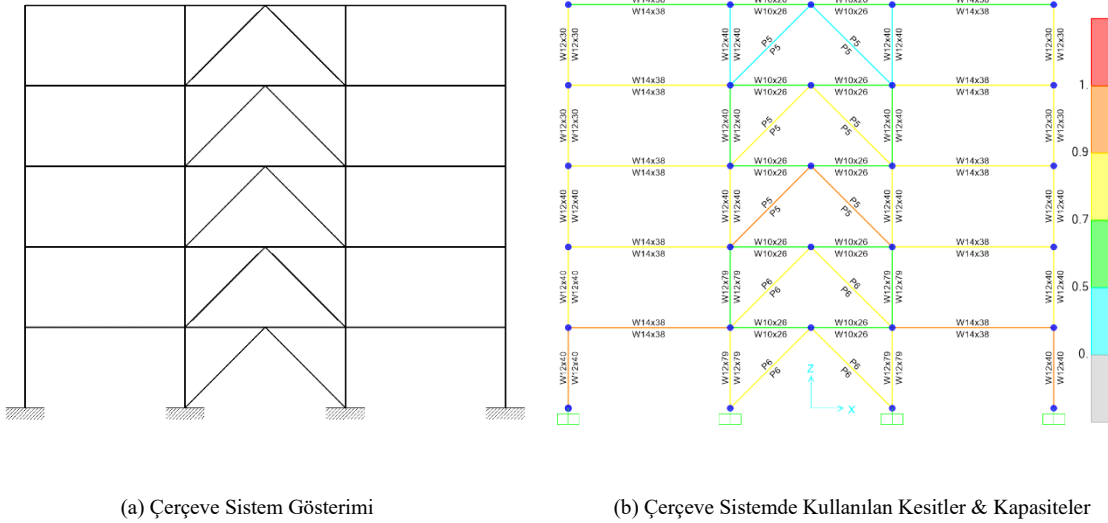
Bu çalışmada, guse levhalarına ait tasarımlardaki farklılıkların, merkezi çelik çaprazlı çerçevelerin deprem davranışına etkisi araştırılmıştır. Her ne kadar uygulamada bu bağlantılar mafsallı veya sabit olarak tasarlansada bu iki durumunda gerçek davranışı tam olarak temsil edemediği yapılan çalışmada görülmüştür [4]. Hedeflenen performansa ulaşabilmenin ilk koşulu yapıları en gerçekçi şekilde modelleyip analiz edebilmekten geçer. Bu nedenle, çelik çaprazlı çerçeveler sonlu elemanlar yöntemi esas alınarak modellenmiş ve zaman tanım alanı yöntemiyle gerçek deprem kayıtları kullanılarak analiz edilmiştir.

Gerçek durumu temsil edebilmesi amacıyla çelik çerçeveler yürürlükteki yönetmeliklere uygun olarak tasarlanmış, hesaplanan kuvvetlere uygun olacak şekilde boyutlandırma yapılmıştır. Çelik çerçeve sistemlerin depreme göre tasarımında ise öncelikle statik yöntemle göre ön boyutlandırma yapılmış, sonrasında ise taşıyıcı elemanların kapasite tasarımları hazırlanmıştır. Son olarak kapasite tasarım koşullarını sağlayan kesitler kullanılarak, 12 mm ve 20 mm olmak üzere iki farklı guse kalınlığına sahip beş katlı iki çerçeve sistemin zaman tanım alanında doğrusal olmayan analizleri OpenSees [5] yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Zaman tanım alanında yapılan analizler kapsamında hem malzeme bakımından doğrusal olmayan analitik modellere yer verilmiş hem de şekil değiştirmelerden dolayı meydana gelen ikinci mertebe etkileri göz önüne alınmıştır.

## II. STATİK YÖNTEM İLE KESİTLERİN BELİRLENMESİ

### A. Çerçeve Sistemin Tanımlanması

Çerçeve sistem beş katlı bir ofis binası olarak düşünülmüş ve düzlem olarak incelenmiştir. Modelde akslar arası açıklık 6.50 metre, kat yüksekliği ise 3.25 metre olarak seçilmiştir. Çerçeve sistemde kullanılacak çapraz sistem ise ters-v tipinde seçilmiş olup ilgili görsel Şekil 2.a'da verilmiştir. Çapraz sistemin, ters-v şeklinde seçilmesinde, bu tür sistemlerin mimari serbestlik tanınması, dengelenmemiş düşey kuvvetlerin dağılımının sağlanması ve dengelenmemiş yatay kuvvetin kirişler üzerine etkimesi nedenleri dikkate alınmıştır.



Şekil 2. Düzlem Çerçeve Sistem

### B. Çerçeve Sistemin Statik Yönteme Göre Ön Boyutlandırılması

Çelik çaprazların ön boyutlandırılması eşdeğer deprem yükü yöntemi kullanılarak yapılmış daha sonra ASCE/SEI 7-10 [6] ve ANSI/AISC 360-16 [7] yönetmeliklerinde çelik çaprazlı sistemler için verilen koşullar dikkate alınarak optimum kesitler SAP2000 programı yardımıyla seçilmiştir.

**Tablo 1.** Ön Boyutlandırma İçin Kullanılan Kombinasyonlar

Tanımlar / Kombinasyonlar	I	II	III	IV
<i>D: Ölü Yük</i> <i>L : Hareketli Yük</i> <i>E Deprem Yükü</i>	0.9 D + E	1.2 D + 1.6 L +0.5 E	1.2 D + 1.6 L	1.4 D

Eşdeğer deprem yükü yöntemi, deprem hesabını basitleştirmekte kullanılan statik bir hesap yöntemidir. Bu yöntemde yapıya gelecek yatay deprem kuvveti, yapının ve zeminin dinamik özelliklerine bağlı olmakla birlikte, yapı türüne göre değişen parametreler kullanılarak hesaplanmaktadır. Eşdeğer deprem yükü yöntemi kullanılarak elde edilen yatay yükler ile birlikte düşey yükler, ASCE/SEI 7-10'da verilen kombinasyonlar kullanılarak çerçeve sisteme etkittirilmiştir. Yapılan çalışmada deprem davranışı incelendiğinden kar ve rüzgâr yüklerini içeren kombinasyonlar kesit kapasiteleri belirlenirken dikkate alınmamıştır. Kombinasyonlar Tablo 1.'de gösterilmiştir. İlgili kombinasyonlar altında sistemde oluşan yüklere karşı dayanımı sağlayacak kesitler, duyarlılık analizleri sonucu SAP2000 [8] programında belirlenmiştir. Duyarlılık analizleri deneme yanılma yöntemine dayanan, kesit değişimlerinin sonuçlara etkisinin giderek azaldığı kesit ölçülerini bulabilmek amacıyla kullanılmış analiz yöntemidir. Kesitler ve bu kesitlere ait kapasiteler Şekil 2.b'de gösterilmiştir. Kesitlere ait geometrik özellikler ise Tablo 2'de verilmiştir.

**Tablo 2.** Kullanılan Kesitlerin Geometrik Özellikleri

I Kesitler	Yükseklik (mm)	Genişlik (mm)	Başlık Kalınlığı (mm)	Gövde Kalınlığı (mm)	Boru Kesitler	Çap (mm)	Et Kalınlığı (mm)
W10x26	262.40	146.60	11.20	6.60	P5	141.30	6.55
W12x30	313.40	165.60	11.20	6.60	P6	168.28	7.11
W12x40	303.30	203.30	13.10	7.50			
W12x79	314.50	306.80	18.70	11.90			
W14x28	358.10	172.00	13.10	7.50			

### III. DEPREM KAYITLARININ SEÇİMİ VE KAYITLARIN ÖLÇEKLENMESİ

Zaman tanım alanında (Time history) analiz yöntemi oldukça küçük zaman adımları ile yapının davranışını modellemek için kullanılan, gerçek durumu temsil kabiliyeti yüksek bir yöntemdir. Zaman tanım alanında yapılacak hesaplarda kullanılacak en önemli parametrelerden bir tanesi deprem kayıtlarıdır. Yürütülen çalışmada kayıtların alındığı istasyonun zemin tipi, kaynağa olan uzaklığı ve deprem şiddeti, ivme kayıtlarının seçiminde göz önünde bulundurulmuştur. Çalışmada yapılan analizler gerçek ivme kayıtları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deprem kayıtları "Pacific Earthquake Engineering Research Center [9]" veri bankasından alınmıştır. Deprem kayıtlarının seçiminde dikkate alınan ilk değişken zemin tipidir ve analizlerin yapıldığı bölgenin zemini sıkı kumçakıl olarak varsayılmıştır. Buna göre, seçilen deprem kayıtlarında otuz metre derinlikteki kayma dalgası hızının ( $V_{s30}$ ) 360 m/s ile 760 m/s arasında olması kısıtı uygulanmıştır (Tablo 3).

**Tablo 3.** Kayma Hızı ( $V_{s30}$ ) Kategorileri [10]

Zemin Tipi (Site Class)	$\bar{v}_s$	$\bar{N}_{or}$ $\bar{N}_{ch}$	$\bar{s}_u$
E	< 600 fps ( < 180 m/s)	< 15	< 1.000 psf ( < 50 kPa)
D	600 to 1.200 fps ( 180 to 360 m/s)	15 to 50	1.000 to 2.000 psf ( 50 to 100 kPa)
C	> 1.200 to 2.500 fps ( 360 to 760 m/s)	> 50	> 2.000 ( > 100 kPa)

Deprem kayıtlarının seçiminde göz önüne alınan ikinci parametre ise ölçüm istasyonunun deprem kaynağına olan uzaklığıdır. Yapılarda deprem etkisi altında lineer olmayan davranışın gözlenebilmesi için yakın kaynaklı deprem kayıtları ile çalışılmıştır. Bu aşamada uygulanan kısıt ise deprem kaynağında olan uzaklığın 5 km ile 20 km arasında olmasıdır. Alt sınırın 5 km'den büyük olarak seçilmesi ASCE/SEI 7-10'da verilmiş olan, deprem kayıtlarının döndürülmesi ile ilgili koşullara uygunluğun sağlanması amacıyla. Üst sınır olarak seçilen 20 km ise yapılan duyarlılık analizleri sonucu belirlenmiştir. Duyarlılık analizleri deprem kaynağına olan uzaklıkların, analiz sonuçlarını önemli ölçüde değiştirdiği mesafeyi bulabilmek amacıyla yürütülmüştür. Deprem kayıtlarının seçiminde kullanılan son parametre ise depremin şiddetidir. Yüksek şiddetteki depremleri temsil edebilmesi amacıyla 6.5 şiddetinden büyük olan depremlere ait yatay ivme kayıtları, zaman tanım alanında yapılacak analizlerde kullanılmak üzere seçilmiştir. Seçilen ivme kayıtlarının ait olduğu depremlerin özellikleri Tablo 4'te verilmiştir.

**Tablo 4.** Deprem Kayıtlarının Özellikleri

#	İsim	İstasyon	Yıl	Bileşen	$V_{s30}$ (m/s)	Şiddet ( $M_w$ )	Kaynağa Uzaklık (km)
1	Tabas	Dayhook	1978	L	471.5	7.4	13.94
2	Irpinia	Bagnoli Irpino	1980	0	649.7	6.9	8.18
3	Loma Prieta	Anderson Dam (Downstream)	1989	250	488.8	6.9	19.90
4	Kocaeli	Arcelik	1999	0	523.0	7.5	13.49
5	Chuetsu-oki	Yoitamachi Yoita Nagaoka	2007	EW	655.5	6.8	16.10
6	Iwate	IWTH24	2008	EW	486.4	6.9	5.18
7	Hector Mine	Hector	1999	0	726.0	7.1	11.66

Zaman tanım alanında analizlerde kullanılacak gerçek ivme kayıtları, yönetmeliklerde verilmiş olan şartları sağlamalıdır. Bu şartların sağlanabilmesi orijinal deprem kayıtları ile mümkün olmamakta ve deprem kayıtlarının belirli bir hedef doğrultusunda ölçeklenmesi gerekmektedir. Ölçeklemede kısıtın yapıldığı elastik ivme spektrumu, "Deprem Bölgelerinde Yapılacak Binalar Hakkında Yönetmelik [11] (DBYBHY 2007)" de 50 yılda karşılaşılma olasılığı %10 olan deprem için verilmiş olan elastik ivme spektrumdur. Deprem kayıtlarının ölçeklenmesinde zaman veya frekans tanım alanlarında ölçekleme yöntemleri seçilebilir. Deprem kayıtlarına ait genliklerde yapılacak değişikliklerin etkisinin, çalışma sonuçlarını domine etme ihtimalini ortadan kaldırabilmek amacıyla bu çalışmada zaman tanım alanında ölçekleme yöntemi tercih edilmiştir. Bu yöntemde göre, %5 sönüm oranlı tek serbestlikli sistem kullanılarak eşdeğer ivme spektrumu her bir ivme kaydı için ayrı ayrı çizdirilir. Daha sonra, çizdirilen ivme spektrumlarının ortalamaları alınarak ASCE/SEI 7-10'da verilen 0.2T – 1.5T şartını

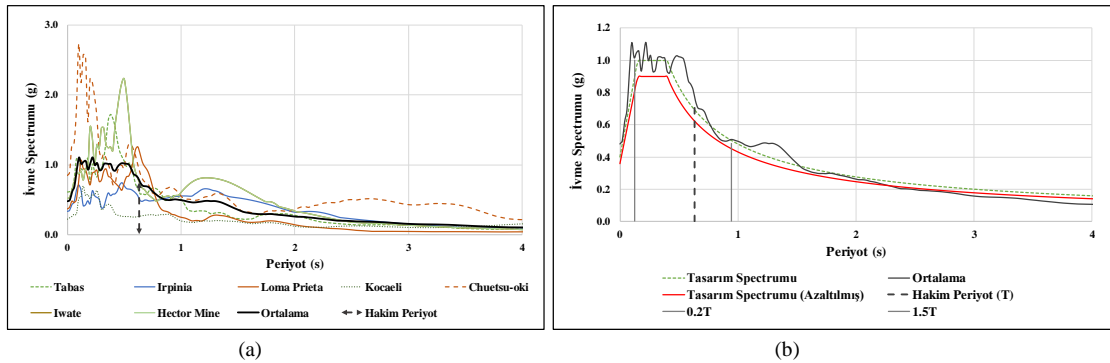
sağlamak koşuluyla, tasarım spektrumu ile karşılaştırılır. Her bir deprem kaydı için çizdirilen elastik ivme spektrumlarının ortalama değerinin, hâkim yapı periyodunun 0.2 ve 1.5 katları arasında, azaltılmış hedef spektrum eğrisinin altına düşmemesi depremlerin ölçeklenmesinde ulaşılmaması istenen hedef olarak belirlenmiştir. En küçük kareler yöntemine göre hesaplanan farkları minimum yapacak şekilde her bir deprem için farklı ölçek katsayısı ( $\alpha$ ) hesaplanır. Ölçek katsayısı Denklem 1'de verilmiştir. Bu denklem Fahjan tarafından yapılan çalışmadan alınmıştır [12]. Yapılan hesaplara göre bulunan ölçek katsayıları 1.495 ile 1.741 arasında değişmekte ve ilgili çalışmada [12] verilen 0.5-2.0 sınır değerleri arasında kalmaktadır (Tablo 5).

$$\alpha = \frac{\sum_{T=T_A}^{T_B} (S_a^{\text{Mevcut}} - S_a^{\text{Hedef}})}{\sum_{T=T_A}^{T_B} (S_a^{\text{Mevcut}})^2} \quad (1)$$

**Tablo 5.** Depremlerin Ölçeklendirilmesinde Kullanılan Ölçek Katsayıları

Deprem Adı	Tabas	Irpinia	Loma Prieta	Kocaeli	Chuetsu-oki	Iwate	Hector Mine
Ölçek Katsayısı	1.495	1.741	1.535	1.656	1.625	1.635	1.585

Yukarıda verilmiş ölçek katsayıları kullanılarak hazırlanan ölçeklenmiş ivme spektrumları, Şekil 3.a ve 3.b'de gösterilmiştir. Şekil 3.a'da ölçeklenmiş yedi deprem kaydına ait ivme spektrumlarının ortalama değeri, yapı periyodu ile birlikte gösterilirken, Şekil 3.b'de ise ortalama değer, tasarım ivme spektrumu, azaltılmış tasarım ivme spektrumu ve periyotlar (0.2T, T ve 1.5T) ile birlikte gösterilmiştir.



**Şekil 3.** Ölçeklenmiş Deprem Kayıtlarına Ait İvme Spektrumları

#### IV. ZAMAN TANIM ALANINDA DOĞRUSAL OLMAYAN DEPREM HESABININ YAPILMASI

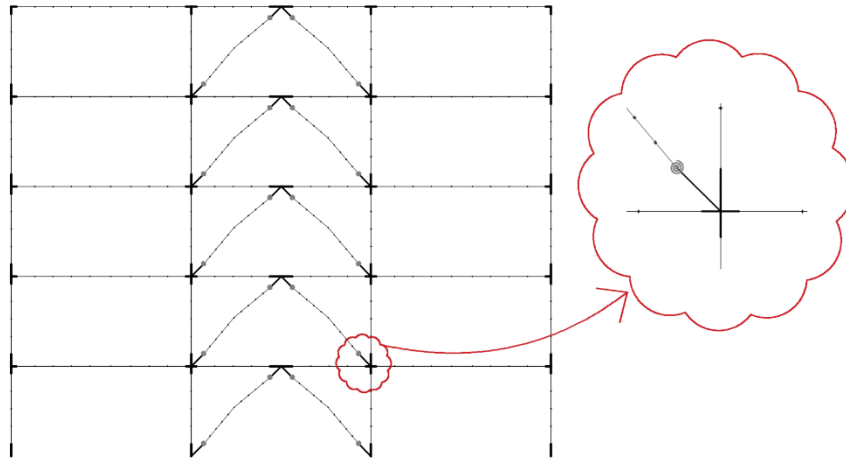
Deprem davranışının doğru tahmin edilmesi ve tasarımda bu davranışın dikkate alınması yapı güvenliğinin sağlanabilmesi için gereklidir. Deprem davranışını tahmin edebilmek için deneysel yöntemler veya analitik modeller kullanılmaktadır. Deneysel yöntemlerin organizasyon ve maliyet açısından oldukça talepkar olmasından ötürü analitik modeller tasarımcılar tarafından tercih edilmektedir. Fakat yapıların analitik olarak modellenmesi bazı kabullerin yapılmasını mecburi kılmaktadır. Yapılan kabuller kimi zaman tahminlerin doğruluk derecesini düşürebilir. Özellikle şiddetli depremlerde, yapıların elastik olmayan bölgede şekil değiştirmesi beklenir ve tersinir tekrarlı yükler altında yapı elemanlarının rijitliklerinde önemli azalmalar meydana gelir. Bu karmaşık fiziksel durumun analitik olarak basit bir şekilde modellenmesi, maalesef yeterli doğrulukta sonuca ulaşılmasına olanak sağlamamaktadır. Bir diğer tarafta, gerçek durumu temsil kabiliyeti yüksek gelişmiş



modellerin, yapıların tasarımı için kullanılması yüksek kapasiteli bilgisayarlar gerektirmekte ve analizler oldukça uzun sürmektedir [13]. Bu kısıtları dikkate alarak görece basit fakat guse levhalarında ve yapı elemanlarında meydana gelebilecek lineer olmayan davranışı temsil kabiliyeti yüksek analitik model, Hsiao [14] tarafından geliştirilmiştir ve bu çalışmada kullanılacak olan modeldir. Bu çalışmada yapı analiz yöntemi olarak seçilen zaman tanım alanında analizler çerçeve sistemler için uygulanmıştır. Ayrıca rijit diyafram kabulü yapılarak aynı yükseklik seviyesindeki noktaların eşit yerdeğiştirme yapması sağlanmıştır. Yapıya ve taşıdığı yüklere ait kütlelerin düğüm noktalarında toplandığı kabulü de çalışmada yapılan kabullerden bir diğeridir.

#### A. Doğrusal Olmayan Analitik Modellerin OpenSees Programında Tanımlanması

Çelik çaprazlarla güçlendirilmiş çerçeve olarak düşünülen yapının modellemesinde, lif (fiber) elemanlar kullanılarak doğrusal olmayan davranış yayılı plastisite kabulü ile temsil edilmiştir. Doğrusal olmayan analizler OpenSees programı kullanılarak gerçekleştirilmiş olup analitik modelin şematik gösterimi Şekil 4'te verilmiştir. Görseli verilmiş olan analitik modelde yer alan parametrelerden olan kalın çizgiler guse elemanlarının, kolon ve kiriş uçlarının oluşturduğu rijit bölgeleri temsil etmektedir. İnce çizgiler ise taşıyıcı elemanlara karşılık gelmektedirler. İnce çizgiler arasında bulunan noktalar ise her bir elemanın başlangıç ve bitiş noktalarını temsil etmektedir. Çapraz elemanların uçlarında bulunan gri spiral çizgiler ise guse elemanın rijitliğini modele aktaran yaylara karşılık gelmektedir. Buradaki rijitlik değerleri Denklem 2-3'te gösterilen ilişki kullanılarak hesaplanmıştır. Yine Şekil 4'te dikkat çeken bir diğer durum, çapraz elemanların doğrusal olmaması ve orta noktalarından kırık olmalarıdır. Bu durum "başlangıç kusuru" olarak tanımlanmakta ve gerçek davranışı daha iyi temsil edebilmek amacıyla kullanılmaktadır [4]. Başlangıç kusuru, çapraz elemanın burkulmaya başlayacağı nokta olarak düşünülebilir ve çalışma kapsamında düzlem dışında verilmiş olan kusur boyu burkulmuş çapraz elemanın binde biri olarak kabul edilmiştir.

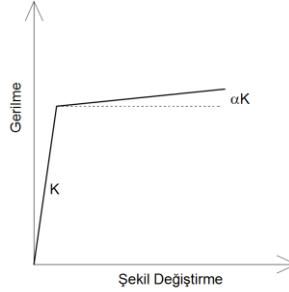


Şekil 4. Çerçeve Sistemin Analitik Modeli

#### B. Modelde Kullanılan Malzemelerin Tanımlanması

Yüksek şiddetteki depremlerde yapıların doğrusal olmayan bölgede şekil değiştirmesi beklenmektedir. Fakat bu davranışı yeter yakınsaklıkta modellemek kolay değildir. Araştırmacılar doğrusal olmayan davranışı modelleyebilmek amacıyla noktasal plastisite veya yayılı plastisite kabulü yapmaktadırlar [15]. Bu çalışmada lif (fiber) elemanlar kullanılarak yayılı plastisite kabulü uygulanmıştır. Çelik yapı elemanlarının kullanıldığı varsayımıyla hazırlanan modelde, doğrusal olmayan davranışı temsil edebilmek amacıyla OpenSees yazılımı kütüphanesinde bulunan malzeme modelleri kullanılmıştır. Kesit kapasiteleri Şekil 2.b'de verilmiş düzlem çelik çerçevede yer alan kolon, kiriş ve çapraz elemanlar OpenSees programı kütüphanesinde yer alan *Steel02* malzemesi kullanılarak tanımlanmıştır. Kullanılan *Steel02* malzemesinde Giuffre-Menegotto-Pinto modeli esas alınmıştır [16]. Şekil 5'te gösterilmiş olan gerilme şekil değiştirme ilişkisini temsil etmek için kullanılan *Steel02*

malzemesinde akma sonrası rijitlik, pekleşme etkisini de dikkate alarak elastik rijitliğin 0.01'i olarak kabul edilmiştir.



Şekil 5. Steel02 Malzemesine Ait Gerilme Şekil Değiştirme İlişkisi

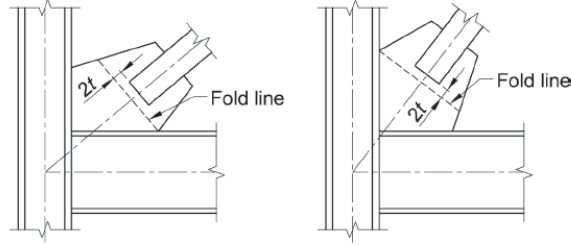
Bağlantı elemanları olan guseler için kullanılacak malzemenin gerilme şekil değiştirme ilişkisi ise yine OpenSees kütüphanesinde bulunan *ZeroLength Element* parametresi kullanılarak tanımlanmıştır. *ZeroLength Element*'in tanımlanması için gereken rijitlik değerini ( $K_{rot}$ ) veren analitik ilişki Denklem 2'de, akma momenti ( $M_y$ ) değerini veren analitik ilişki ise Denklem 3'te verilmiştir ( $W$ : Whitmore genişliği,  $t$ : Guse levha kalınlığı,  $L_{ave}$ : Whitmore çizgisine olan ortalama uzaklık). Bu denklemler Hsiao tarafından 2012 yılında yapılan çalışmadan alınmıştır. Bu çalışma kapsamında, dinamik analizin en önemli parametrelerinden bir tanesi olan yapının süneklik değeri ise örnek çalışmalardaki değer olan yüzde iki olarak kabul edilmiştir [14],[17].

$$K_{rot} = \frac{E}{L_{ave}} \cdot \left( \frac{W \cdot t^3}{12} \right) \quad (2)$$

$$M_y = F_y \cdot \left( \frac{W \cdot t^2}{6} \right) \quad (3)$$

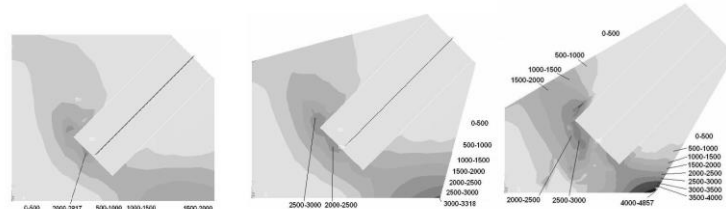
### C. Guse Levhalarının Tasarımı

Çelik çerçevelerin diyagonal elemanlarla desteklendiği sistemler, deprem kuvvetlerinden dolayı oluşabilecek zorlanma durumlarına karşı oldukça etkilidirler. Ancak diyagonal elemanların kolon kiriş birleşimlerine bağlantısını sağlayan guse levhaları bu yapı sisteminin en zayıf noktasıdır. Kolon ve kirişler gibi yapısal fazlalığa (structural redundancy) sahip olmayan guse levhaları, zorlanma esnasında gevrek kırılma ile tüm yapı sisteminin performansını önemli ölçüde düşürebilir. Yanık vd. [18] tarafından yürütülen çalışmada uygun tasarlanmayan guse levhalarının yapının taşıyıcı özelliğine etkisi, çöken bir köprü üzerinden incelenmiştir. Çevrimsel yükler altında diyagonal elemanlar düzlem dışı şekil değiştirme yaptıklarında guselerin bu şekil değiştirmeye uyum sağlaması için serbest şekilde dönebilecekleri pay (temiz açıklık) bırakılması gerekmektedir. Şekil 6'da verilmiş olan temiz açıklık şartı, çelik çaprazın düzlem dışı burkulması durumunda guse levhasının dönmesine müsaade etmek ve bu bölgede plastik mafsalları oluşturmasını sağlamak olarak ifade edilebilir. Bu alanın bırakılmasında temel neden guse elemanlarının üzerinde oluşan gerilmelerin bu bölgede yoğunlaşmasını sağlamaktır. Bırakılan bu alanda plastik mafsalları oluşarak, guse levhasının düzlem dışında dönmesine imkân sağlar böylece guse ve diyagonal elemandan oluşan sistem sünek davranış gösterir. Astaneh-Asl [19] ve Astaneh-Asl vd. [20] tarafından yapılan çalışmalarda açıklanan ve AISC 341-16'da [21] önerilen guse boyutlandırmasına esas teşkil edecek temiz açıklık uzaklığı Şekil 6'da gösterilmiştir.

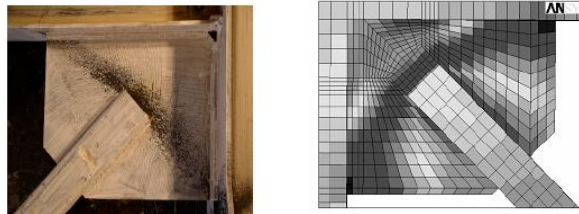


Şekil 6. Guse Elemanı için Gereken Temiz Açıklık [21]

Kuvvetler altında guse levhaları üzerinde meydana gelen gerilme dağılımları, analitik model ve deney sonuçlarından elde edilenler olmak üzere Şekil 7 ve Şekil 8'de gösterilmiştir. İlgili resimlerde görülebileceği üzere uygun şekilde tasarlanmış guse levhalarında, kuvvet altında meydana gelen gerilmelerin belirli alanlarda yoğunlaşması sağlanabilmektedir.



Şekil 7. Guse Levhası Üzerinde Oluşan Gerilmeler-1 [22]



Şekil 8. Guse Levhası Üzerinde Oluşan Gerilmeler-2 [23]

Deprem bölgelerinde yer alan çapraz elemanlar ile güçlendirilmiş çerçeve sistemlerde, bağlantı elemanı olarak kullanılan guse elemanlarının süneklik koşullarını sağlaması gereklidir. Süneklik koşullarının yanında kırılma, kaynak boyu, burkulma, blok kırılma, ezilme ve uç burkulması kontrolleri de yapılmalıdır. "Çelik Yapıların Tasarım, Hesap ve Yapım Esasları Yönetmeliği" [24] (ÇYTHYE-16) guse elemanları ile ilgili bağlayıcı madde içermemektedir. Bu nedenle kontroller uluslararası şartnameler ve uluslararası yayınlarda verilmiş koşullar kullanılarak yapılmıştır [7], [19], [20], [21].

Yapıda bulunan kolon, kiriş, çapraz ve guse elemanları OpenSees yazılımı ile sonlu elemanlar modellemesi kullanılarak oluşturulmuştur. Guselerin tanımlanmasında kullanılacak olan analitik model Hsiao vd. [13] tarafından hazırlanmış olan çalışmadan alınmıştır. Analitik modelde kullanılan eğilme momenti ve dönme kapasiteleri, Hsiao [14] tarafından yapılan çalışmadan alınmıştır. Çalışma kapsamında, guse tasarımının yapının deprem davranışına olan etkisini araştırmak amacıyla 12 mm ve 20 mm et kalınlıklarına sahip farklı guse levhaları her katta farklı boyutlarda olmak üzere tasarlanmıştır. Guse kalınlıklarının 12 ve 20 mm olarak seçilmesi yapılan

duyarlılık analizleri sonucu belirlenmiştir [25]. İki farklı çapraz eleman olarak seçilen P5 ve P6 boru kesitleri için, iki farklı guse tasarımı yapılmıştır. Ayrıca diyagonallerin her iki ucunu (alt ve üst) kolon-kiriş birleşimlerine bağlamak amacıyla alt ve üst taraf olmak üzere iki farklı tasarıma ihtiyaç duyulmuştur. İki farklı diyagonale, alt ve üst kısımlarda bağlantıyı sağlayacak toplam dört farklı guse levhası her bir model için ayrı ayrı tasarlanmış olup guselere ait yapısal değerler Tablo 6'da verilmiştir. Guse elemanlarının geometrisi iki model arasındaki tek fark olmakla birlikte, kullanılan guse levhaları her iki model için de konik tipte (tapered) seçilmiştir. Farklı tasarımlara sahip guse levhalarının, yapının deprem davranışına olan etkisini araştırabilmek için kolon, kiriş ve çapraz elemanların kesitleri her iki modelde de sabit tutulmuştur.

Enerji yutma kapasitesinden faydalanabilmek için çapraz elemanlar ve guse elemanları üzerinde meydana gelebilecek şekil değiştirmelerin stabilite koşullarına uygun olarak belirli limitler içerisinde kalması gerekmektedir. Tasarlanacak guse elemanlarının bağlantısını sağladığı çapraz elemanlar ile uyumlu şekil değiştirmesi beklenmektedir. Tasarlanan guse levhaları, çapraz elemanların burkulmadan sonra da şekil değiştirmeye devam etmesine olanak sağlamalıdır. Uygun ve doğru tasarım ile çapraz elemanın ve guse elemanının şekil değiştirme kapasitesi artırılır böylece tüm yapı sisteminin sünek davranması sağlanır. Guse levhaları ve çapraz elemanlar için kesitlerde meydana gelen gerilme şekil değiştirme davranışını veren ilişkiler Şekil 9-14 gösterilmiştir. Yapı sisteminin dördüncü ve beşinci katında yer alan guse levhaları ve çapraz elemanlara ait şekil değiştirmeler doğrusal bölgede kaldıklarından, sadece doğrusal olmayan şekil değiştirmelerin meydana geldiği ilk üç kattaki gerilme şekil değiştirme ilişkileri verilmiştir.

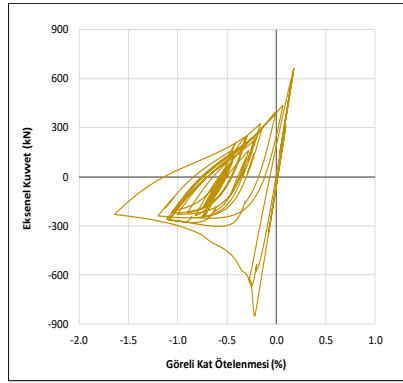
Tablo 6. Guse Levhalarının Tasarım Değerleri

Bulunan Kat	Bulunan Konum	Levha Kalınlığı (mm)	Whitmore Çizgisine Olan Ortalama Uzaklık (mm)	Whitmore Genişliği (mm)	Akma Momenti (N mm)	Dönme Rijitliği (N mm)
1 ve 2	Alt Uç	12	266	523	3451800	56625564
1 ve 2	Üst Uç	12	478	570	3762000	34343096
3, 4 ve 5	Alt Uç	12	297	436	2877600	42278788
3, 4 ve 5	Üst Uç	12	407	442	2917200	31276658
1 ve 2	Alt Uç	20	221	436	7993333	263046757
1 ve 2	Üst Uç	20	261	456	8360000	232950192
3, 4 ve 5	Alt Uç	20	230	436	7993333	252753623
3, 4 ve 5	Üst Uç	20	261	456	8360000	232950192

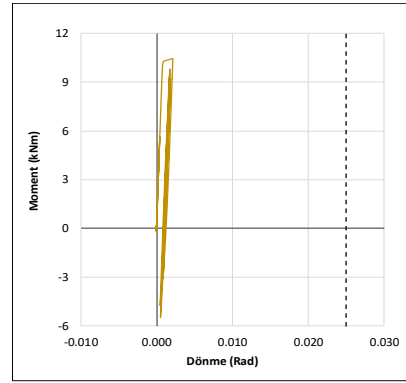
## V. ANALİZ SONUÇLARININ YORUMLANMASI

Yürütülen çalışmada toplam 14 adet zaman tanım alanında analiz yapılmış olup, iki farklı model için sonuçlar elde edilmiştir. Yapılan zaman tanım analizleri sonucunda, yapı tepkileri olarak kat ötelenmeleri ve kat ivmeleri incelenmiştir. Kat ötelenmelerinin yapısal elemanlar üzerindeki hasarı temsil ettiği, kat ivmelerinin ise yapısal olmayan birimlerin hasar derecelerini belirlediği varsayılmıştır. ASCE/SEI 7-10'da verildiği üzere, yedi farklı deprem kullanılarak gerçekleştirilen analizlere ait sonuçların ortalama değerleri kullanılmış ve ortalama değerler her bir modelin tepkisi olarak kaydedilmiştir. Her iki guse kalınlığı için hesaplanan ortalama kat ivmelerinin ve kat ötelenmelerinin katlara göre değişimleri Şekil 15-18'de gösterilmiştir. Buna göre, en yüksek ortalama kat ivmesi 0.90 g ile 20 mm kalınlığında guse elemanının kullanıldığı durumda ikinci katta gözlenmiştir. En büyük ortalama kat ötelenmesi ise 39.65 mm olmak üzere, 12 mm kalınlığında guse elemanının kullanıldığı durumda ikinci ve üçüncü katlar arasında gözlenmiştir. Birinci, ikinci ve üçüncü katlarda bulunan diyagonal ve guseler doğrusal olmayan bölgede plastik şekil değiştirme yapmıştır. Plastik davranışa örnek teşkil etmesi amacıyla, birinci, ikinci ve üçüncü katlarda yer alan diyagonal elemanlar için yedi numaralı deprem etkisi altında

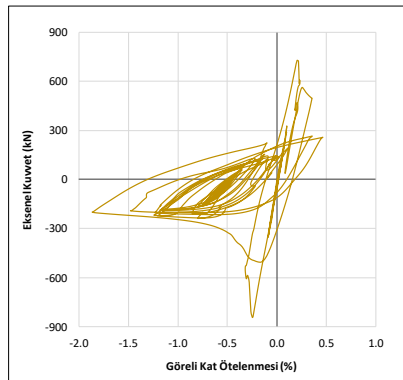
gerilme şekil değiştirme ilişkisi Şekil 9-10-11'de, guse elemanlarında meydana gelen plastik şekil değiştirme ise Şekil 12-13-14'te gösterilmiştir. Guse elemanlarına ait şekil değiştirme grafiklerinde kesikli çizgi ile gösterilen 0.025 radyan değeri, "Türkiye Bina Deprem Yönetmeliği" [26] (TBDY) dokuzuncu bölümde mafsal birleşimlerden beklenen minimum dönme değeridir. Çalışma kapsamında birleşim bölgelerinde mafsal yerine rijit yaylar ile tanımlanan guse elemanları kullanıldığından, bu değer maksimum dönme limiti olarak kabul edilmiştir. Yapılan analizler sonucu görülen en büyük görel kat ötelenmesi %2.01 ile yedi numaralı depremde okunmuştur. En yüksek kat ivmesi değeri ise 1.37 g ile üç numaralı deprem altında ikinci katta gözlenmiştir. Tüm depremlerden elde edilen sonuçlar ile hesaplanan ortalama kat ötelenmesi değerleri ise Şekil 19-20'de verilmiştir. Analizlerin tamamında yapısal sistem taşıyıcı özelliğini korumuş olup hiçbir durumda göçme gözlenmemiştir.



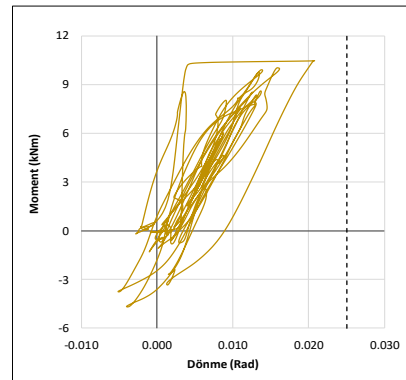
Şekil 9. Çapraz Elemanın Gerilme Şekil Değiştirme İlişkisi  
(7 No'lu deprem altında 1. katta yer alan diyagonal elemana aittir)



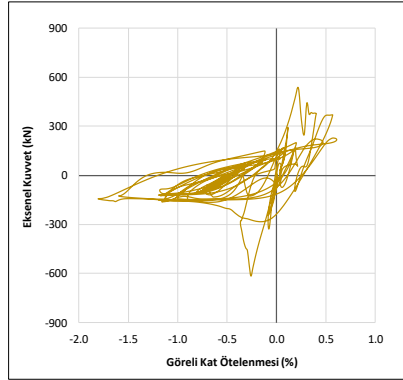
Şekil 12. Guse Elemanın Gerilme Şekil Değiştirme İlişkisi  
(7 No'lu deprem altında 1. katta yer alan guse elemanına aittir)



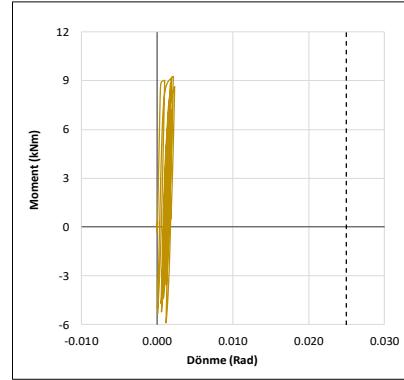
Şekil 10. Çapraz Elemanın Gerilme Şekil Değiştirme İlişkisi  
(7 No'lu deprem altında 2. katta yer alan diyagonal elemana aittir)



Şekil 13. Guse Elemanın Gerilme Şekil Değiştirme İlişkisi  
(7 No'lu deprem altında 2. katta yer alan guse elemanına aittir)

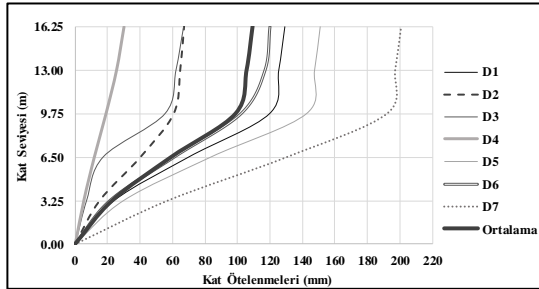


Şekil 11. Çapraz Elemanın Gerilme Şekil Değiştirme İlişkisi  
(7 No'lu deprem altında 3. katta yer alan diyagonal elemana aittir)

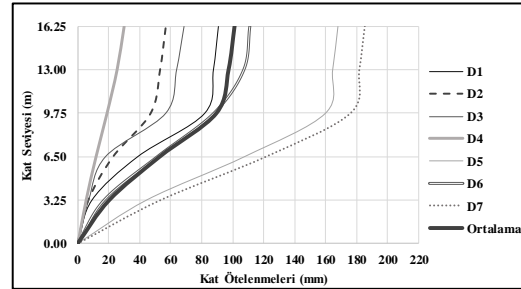


Şekil 14. Guse Elemanın Gerilme Şekil Değiştirme İlişkisi  
(7 No'lu deprem altında 3. katta yer alan guse elemana aittir)

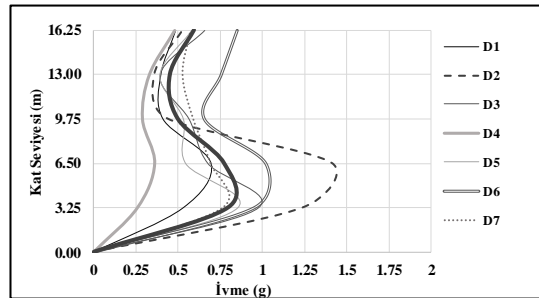
Guse levhalarının tasarımında yapılacak değişikliklerin yapı sisteminin davranışına olan etkisini görebilmek amacıyla, farklı kalınlıklarda guse levhalarının kullanıldığı beş katlı çelik çerçevelerin doğal periyotları hesaplanmıştır. 20 mm kalınlığa sahip guse levhalarının bulunduğu yapının birinci doğal periyodu 0.5721 saniye olarak bulunmuştur. 12 mm levha kalınlığına sahip guse levhalarının tercih edilmesi durumunda ise doğal periyodun 0.5677'ye düştüğü gözlenmiştir. Sadece guse levha kalınlıkları değiştirildiğinde, yapı periyotları arasında % 0.8'e yakın bir fark oluşmuştur. Elbette ki farklı tasarıma sahip yapılarda değişim oranı farklılıklar gösterebilir fakat yapılan çalışma göstermiştir ki guse kalınlıklarının değiştirilmesi yapı rijitliğini etkilemektedir.



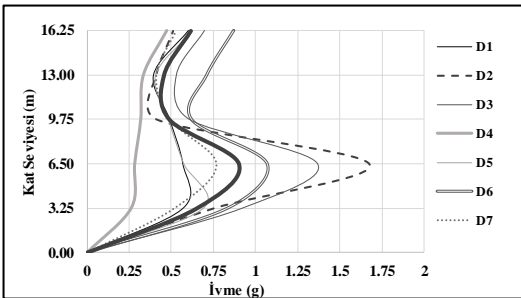
Şekil 15. 12 mm Kalınlığındaki Guselere Sahip Modelin  
Depremler Altındaki Kat Ötelenmeleri



Şekil 16. 20 mm Kalınlığındaki Guselere Sahip Modelin  
Depremler Altındaki Kat Ötelenmeleri

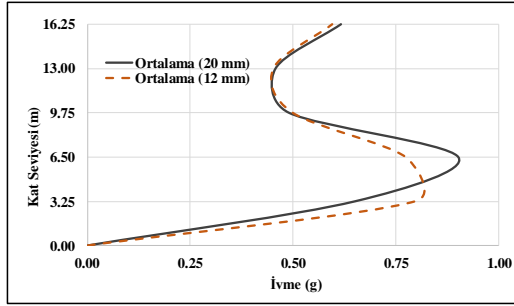


Şekil 17. 12 mm Kalınlığındaki Guselere Sahip Modelin  
Depremler Altındaki Maksimum Kat İvmeleri

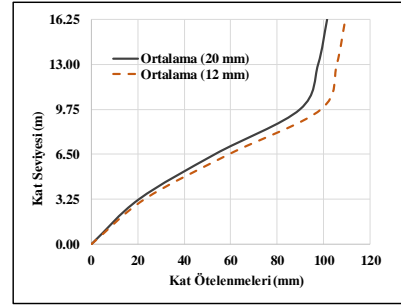


Şekil 18. 20 mm Kalınlığındaki Guselere Sahip Modelin  
Depremler Altındaki Maksimum Kat İvmeleri





Şekil 19. 20 ve 12 mm Kalınlığındaki Guselere Sahip Modellerin Kat İvmeleri Kıyaslaması



Şekil 20. 20 ve 12 mm Kalınlığındaki Guselere Sahip Modellerin Kat Ötelenmeleri Kıyaslaması

## VI. SONUÇLAR VE SONRAKİ ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER

Bu çalışmada guse elemanlarının, çelik yapıların deprem davranışına olan etkileri araştırılmıştır. 2016 yılında yayımlanmış olan "Çelik Yapıların Tasarım, Hesap ve Yapım Esasları Yönetmeliği"nde [24] guse levhaları ilgili herhangi bir koşul veya kısıt verilmediğinden bu çalışma ile bir farkındalık yaratmak amaçlanmıştır. Bu amaca ulaşabilmek için beş katlı iki farklı çelik çerçeve sistem uluslararası yönetmeliklere göre tasarlanmış ve zaman tanım alanında doğrusal olmayan analiz yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Zaman tanım alanında analizlerde kullanılmak üzere gerçek depremlere ait ivme kayıtları, kaynağa uzaklık, deprem şiddeti ve zemin tipi gözönünde bulundurularak seçilmiştir. Seçilen ivme kayıtları yönetmelik koşulları uyarınca ölçeklenerek, hazırlanan modellere yatay olarak ettirilmiştir. Çerçeve sistem ile toplam 14 analiz OpenSees yazılımı kullanarak gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları kat ötelenmeleri ve kat ivmelerini verecek şekilde düzenlenmiş ve yorumlanabilir hale getirilmiştir. Sonuçlara göre, guse elemanlarının et kalınlığı arttığında yapıların rijitliği de artarak kat ötelenmelerini azalmakta fakat artan rijitlikle birlikte kat ivmelerinde önemli artışlar meydana gelmektedir. Guse kalınlığı 12 mm'den 20 mm'ye çıktığında kat ötelenmelerinde ortalama %8,9 azalma olmasına karşın, kat ivmelerinde ise ortalama %5,5 artış gözlenmiştir. Yapılan analizler sonucu görülen en büyük göreli kat ötelenmesi %2.01 ile yedi numaralı depremde ikinci ve üçüncü katlar arasında okunmuştur. Analiz sonuçlarında görülen en büyük kat ivmesi ise 1.37 g ile üç numaralı deprem etkisinde ikinci katta görülmüştür. Yapılan çalışma sonucunda önerilmektedir ki ivme hassasiyetine sahip, yapısal olmayan elemanların öncelikli olduğu tasarımlarda daha ince kalınlığa sahip guse levhaları tercih edilmelidir. Guse elemanları ile ilgili gelecekte yapılacak çalışmalar için; üç boyutlu model üzerinden yapılacak analizlerde eksantriste etkisi de göz önünde alınabilir. Ayrıca zaman tanım alanında analizlerde kullanılacak ivme kayıtlarına düşey birleşen dahil edilebilir. Son olarak, deprem etkisi altında zeminin dinamik özellikleri ile üst yapı ilişkisi göz önüne alınarak yapı davranışı incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Lehman D. E, Roeder C. W, Herman D. A ve diğ. (2008). Improved Seismic Performance of Gusset Plate Connections, Journal of Structural Engineering, 134(6): 890-901.
- [2] Geschwinder L.F. (2008). Unified Design of Steel Structures. John Wiley & Sons Inc, pp 432-434.
- [3] Tunçel U. (2007). Merkezi Çaprazlı Çelik Çerçeve Sistemlerin DBYBHY 2007 Yönetmeliğine Göre Tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [4] Terzic V. (2013). Modeling SCB Frames Using Beam-column Elements. Open System For Earthquake Engineering Simulation, Pacific Earthquake Engineering Research Center.
- [5] OpenSees, Version 2.5.0, Open System For Earthquake Engineering Simulation. Pacific Earthquake Engineering Research Center, Berkeley, CA.
- [6] ASCE/SEI 7-10 (2010). Minimum Design Loads for Buildings and Other Structures, American Society of Civil Engineers, Virginia, USA.



- [7] ANSI/AISC 360-16 (2016). Specification for Structural Steel Buildings, American Institute of Steel Construction, Chicago, Illinois, USA.
- [8] CSI, SAP2000 Integrated Software for Structural Analysis and Design, Computers and Structures Inc., Berkeley, California.
- [9] PEER Ground Motion Database, Pacific Earthquake Research Center, University of California, Berkeley, CA.
- [10] National Earthquake Hazards Reduction Program (NEHRP), Recommended Provisions For Seismic Regulations For New Buildings And Other Structures, Part 1: Provisions, FEMA 368, 2000 Edition. Building Seismic Safety Council, Washington, D.C.
- [11] DBYBHY (2007). Deprem Bölgelerinde Yapılacak Binalar Hakkında Yönetmelik, Bayındırlık ve İskân Bakanlığı, Ankara.
- [12] Fahjan Y. M. (2008). Selection and Scaling of Real Earthquake Accelerograms to Fit the Turkish Design Spectra. Digest, December, 1231-1250.
- [13] Hsiao P. C., Lehman D. E. ve Roeder C. W. (2012). Improved Analytical Model for Special Concentrically Braced Frames. Journal of Constructional Steel Research, (73), 80-94.
- [14] Hsiao P. C. (2012). Performance Evaluation of Concentrically Braced Frames. Doctoral Dissertation, Department of Civil and Environmental Engineering, University of Washington.
- [15] Terzic V. (2012). Structural Modeling with Examples, Open System for Earthquake Engineering Simulation, Pacific Earthquake Engineering Research Center.
- [16] Mazzoni S., McKenna, F., Scott M. H. ve diğ. (2006) OpenSees Command Language Manual.
- [17] Mofid M. ve Khosravi P. (2000) Non-linear Analysis of Disposable Knee Bracing. Computers and Structures, 75, 65-72.
- [18] Yanık A., Higgins C., and Scott M. H. (2019) An analytical Study On Steel Gusset Plates. Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi 7(2), 330-336.
- [19] Astaneh-Asl A. (1998). Seismic Behavior and Design of Gusset Plates Steel Tips, Structural Steel Educational Council Technical Information & Product Service.
- [20] Astaneh-Asl A., Cochran M. L. ve Sabelli R. (2006). Seismic Detailing of Gusset Plates for Special Concentrically Braced Frames. Steel Tips, Structural Steel Educational Council Technical Information & Product Service.
- [21] ANSI/AISC 341-16 (2016). Seismic Provisions for Structural Steel Buildings, American Institute of Steel Construction, Chicago, Illinois, USA.
- [22] Lehman D. E., Roeder C., Yoo J. H. ve Johnson S. (2004) Seismic Response of Braced Frame Connections, 13th World Conference on Earthquake Engineering, Vancouver, B.C., Canada, Paper No. 1459.
- [23] Roeder, C.W., Lehman, D.E., Lumpkin, E., Hsiao, P. C. ve Palmer K. (2011) SCBF Gusset Plate Connection Design, T.R. Higgins Lecture, AISC North American Structural Steel Conference, Pittsburgh, PA, May 11-14, 2011.
- [24] ÇYTHYE (2016). Çelik Yapıların Tasarım, Hesap ve Yapım Esasları Yönetmeliği, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara.



- [25] Gül H. D. (2019). Çelik Çaprazlı Çerçeve Sistemlerin Deprem Davranışının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir.
- [26] Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı (2018) Türkiye Bina Deprem Yönetmeliği.

Araştırma Makalesi / Research Article

## Doğadan Toplanan *Koeleria cristata* (L.) Pers. Genotiplerinde Morfolojik Farklılıkların Belirlenmesi

Zahide Levent<sup>1\*</sup>, Mehmet Ali Avcı<sup>2\*</sup>

Geliş / Received: 17/12/2019

Revize / Revised: 25/12/2019

Kabul / Accepted: 31/12/2019

### ÖZ

Çalışmada, doğadan toplanmış olan *Koeleria cristata* (L.) Pers. genotiplerin de yeşil alan ve yem bitkisi olarak kullanılabilirlik bakımından bazı tarımsal özellikler belirlenmiştir. Bu özellikler doğrultusunda üstün olan genotipler seçilmiştir. Seçilen genotipler, 1130919 no'lu TÜBİTAK projesi kapsamında *Koeleria cristata* L. türüne ait 50 adet genotiptir. Elde edilen veriler değerlendirilerek genotiplerin mera ve yem bitkileri tarımında, ayrıca yeşil alan tesisinde kullanılabilme potansiyelleri araştırılarak ıslah çalışmaları için temel verileri belli olan genetik materyaller kazandırılmıştır. Materyaller fide halinde 2015 yılı Temmuz-Ağustos ayları içerisinde 0.5m x 0.5m aralıklarla S.Ü. Ziraat Fakültesi deneme tarlasına dikilmiştir. Bu bitkilerde çim ve yem bitkisi olmak üzere iki amaca yönelik bitkisel ve tarımsal özellikler incelenmiştir. Gözlem ve ölçümler 2016-2017 yıllarında yapılmıştır. Çalışmada yapılan gözlem ve ölçümler; Çim kalitesi 7,1; mevsimsel renk değişimi 4,86; yaprak dokusu 3,22; yoğunluk 4,7; bitki boyu 45,2 cm; yaprak eni 0,29 cm; yaprak boyu 7,72 cm; yaprak alanı 2,31 cm<sup>2</sup>; sonbaharda büyüme şekli 4,48; bitki çapı 14,7 cm; ilkbaharda yeniden büyüme zamanı 6,2; salkım oluşturma eğilimi 4,62; salkım boyu 7,38 cm; salkım boğum uzunluğu 22,5 cm; tohum verimi 1,39 gr; yeşil ot verimi 5,88; bin dane ağırlığı 0,67 gr. olarak gözlemlenmiş veya ölçülmüştür. Bu özellikler arasındaki ilişkiler korelasyon analizi ile belirlenmiştir. Türkiye florası yem bitkileri ıslahı yönünden büyük bir genetik potansiyele sahip olup çeşit geliştirmek için *Koeleria cristata* L. türlerinin çeşitliliği bakımından oldukça zengindir. Ayrıca bu çalışmanın ileride yapılacak benzer karakterizasyon, seleksiyon ve ıslah çalışmalarına önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler-** ıslah, Morfolojik Özellikler, Seçme, Sorguçu Gümüş Otu

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: zahide.levent42@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-7502-4520>)  
Tarla Bitkileri Bölümü, Ziraat Fakültesi, Selçuk Üniversitesi, KONYA.

<sup>2</sup>İletişim: mavci@selcuk.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0003-2448-8779>)  
Tarla Bitkileri Bölümü, Ziraat Fakültesi, Selçuk Üniversitesi, KONYA.

## Determination of Morphological Diversity in *Koeleria Cristata* (L.) Pers. Genotypes Collected from the Nature

### ABSTRACT

In the study, some agricultural characteristics in terms of usability as a green area and feed plant in the june grass (*Koeleria cristata* L.) Genotypes collected from nature have been determined. Genotypes superior to these characteristics were selected The selected genotypes are 50 genotypes belonging to *Koeleria. Koeleria cristata* L. species within the scope of TÜBİTAK project number 113O919. By evaluating the obtained data, the genotypes of the pasture and forage crops were investigated and their potential for use in the green field was investigated and genetic materials with basic data for breeding studies were obtained. In these plants, herbal and agricultural properties for two purposes including grass and forage plants were examined. Materials in seedlings in July-August 2015 0.5m x 0.5m intervals in S.Ü. Faculty of Agriculture was planted in the trial field. Experimental observations and measurements were taken in 2016-2017 vegetation period. Observations and measurements were made in 2016-2017. Observations and measurements; Grass quality is 7.1; seasonal color change 4.86; leaf texture 3.22; density 4.7; plant height 45.2 cm; leaf width 0.29 cm; leaf length 7.72 cm; leaf area 2.31 cm<sup>2</sup>; growth in autumn is 4.48; plant diameter 14.7 cm; spring regrowth time 6.2; cluster tendency 4.62; cluster length 7.38 cm; last internode length 22.5 cm; seed yield 1.39 g; green grass yield 5.88; thousand grain weight 0.67gr. as measured or measured. Relations between these properties were determined by correlation analysis. Turkey is the flora fodder crops have a great potential in terms of genetic breeding to develop varieties in terms of the diversity of *Koeleria cristata* L. species is quite rich. In addition, this study is thought to make a significant contribution to future characterization, selection and breeding studies.

**Keywords-** Breeding, Morphological Characteristics, Selected, June Grass

## I. GİRİŞ

Hayvanların beslenme kaynaklarından biri olan çayır ve mera alanları, erken ve aşırı otlatma gibi yanlış uygulamalar neticesinde kalite ve üretim potansiyellerini önemli ölçüde kaybetmişlerdir. Orta Anadolu Bölgesi başlangıçta buğdaygil, baklagil ve diğer familyaları içeren karma step meraları karakterinde iken, yıllardır süren ağır ve erken otlatma sebebiyle bugün, bitki örtüsünün önemli bir kısmını kalitesiz, beslenme değeri düşük, yabancı ot niteliğinde diğer familyalara ait bitkiler teşkil eder hale gelmiştir [1].

Ülkemizde olduğu gibi, Orta Anadolu Bölgesi de yıllardan beri sürdürülen aşırı otlatma ve bilinçsiz kullanım, çayır – mera vejetasyonlarında istenilen türlerin yok olmasına ve biyolojik çeşitliliğin hızlı bir şekilde daralmasına neden olmaktadır. Ülkemizde çayır – meraların bir kısmında bitki örtüsü önemli ölçüde azalmış, bu alanlar erozyona açık hale gelmişlerdir. Diğer bir kısım çayır – mera alanlarında da kaliteli otlar az miktarda bulunmakta, mevcut bitkilerin çoğunluğunu yabancı ot karakterinde ve hayvanlar tarafından kullanılmayan otlar oluşturmaktadır. Meralarla ilgili diğer önemli bir sorun da doğal yapının bozulmasıdır. Buna karşılık yem bitkileri tarımında ve çayır - mera ıslahında değerlendirilebilecek doğal vejetasyondan seçilip çoğaltılmış ve test edilmiş bitki materyali yoktur. Bunun için doğal florada bulunan yem bitkisi türlerinin belirlenmesi ve uygunluğunun tespit edilmesi gereklidir.

Çim bitkileri ıslahı yeşil alan ve yem bitkisi olmak üzere başlıca iki gaye için yapılır. Bu isteklere göre de bitkide aranan özellikler değişmektedir. Yem bitkilerinde yeğlenen fazla yaprak oluşturma ve hızlı boylanma gibi özellikler çim alanlarında sık sık biçime gereksinim göstermeye ve bitkilerin topraktan fazla besin maddeleri almalarına vesile olacağından uygun değildir. Bu nedenle istenilen ortama adapte olabilen beklentileri karşılayabilecek durumda şekil alabilen istenilen ölçülerde çim bitkileri yetiştirilmelidir [2].

Yerli genotipler; aşırı otlatma, çayır ve meraların tarımda kullanılması gibi etkilerin yanı sıra, yerleşim alanlarına dönüştürülmesi ve çevresel kirlenme sonucunda yok olma tehlikesi ile karşı karşıyadır. Yabancı kökenli ticari çim çeşitleri çoğunlukla ülkemiz koşullarına iyi adapte olmadıkları için ömürleri kısa olabilmektedir.

Bir bölgede doğal vejetasyonun korunması ve geliştirilmesi, bitki ıslah materyalinin sağlanması ve çeşitlendirilmesi, bitki gen kaynaklarının korunması gibi bilimsel çalışmaların devam edebilmesi için öncelikle bölgenin florasının mutlaka belirlenmesi gereklidir [3]. Çünkü geçmişte ülkemizin değişik yerlerinden toplanmış olan genetik kaynakları gelecekte gerekli olduğunda doğada bulamayabiliriz [4]. Tüm bu durumlar göz önünde tutulursa, doğal floramızda bulunan çim bitkilerini kullanarak yeni çeşitler ıslah etmemiz ve gen kaynaklarımızı kendimize kullanarak ekonomiye değer kazandırmamız gerekmektedir.

Çim ekilecek alanlar belirlenirken baş faktörlerden birincisi de, çim bitkisi çeşitlerinin kısa süre zarfında çimlenmelerini bitirmeleri ve daha ileriki zamanlarda da mekanı kısa süre zarfında örtmesidir. Bu şekilde olmasının sebebi ise insanlar bu alanları en kısa süre içerisinde kullanmak ve yeşil örtüyü biran önce görmek isterler [5].

Ülkemizde her bölgeye ve maksata uygun çim türleri açısından kendi doğal kaynaklarını değerlendirerek özgün çim çeşitlerini geliştirecek çalışmalar yeterli değildir [6]. Çim alanları, birçok kullanım maksadının yanında insana rahatlık açısından da fayda sağlar, zira çimin yeşili insanı diğer bitki örtüleri gibi direkt etkileyerek kültürel peyzajın ilk adımını oluşturur. Yumuşak dokusu ile çalı ve ağaç toplulukları ortaya çıkarır, vurgular, renk ve yapı yönünden kontrastlar oluşturabilir. Bu bakımdan da görsel güzellik sağlar [7].

Dış mekanların önemli bir bölümünü oluşturan yeşil alan bitkileri mimari ve estetik açıdan kullanılmakta ve insanın gereksinim duyduğu dinlenme ortamını oluşturmaktadır. Ülkemiz ve bölgemiz florasında birçok yeşil alan bitkisi doğal olarak bulunmasına rağmen [8], bu bitkilerin tohumları ithal edilmekte ve önemli döviz kaybı olmaktadır. Kuzey Avrupa ve Kuzey Amerika'da ıslah edilmiş çeşitlerin bölgemiz ekolojisine, var olan hastalık ve zararlıların tür ve ırklarına istenildiği kadar dayanıklı olmaması, kuruluş ve bakım masraflarını yükseltmektedir. Yıl boyu çim kalitesini koruyabilmek için bu yabancı çeşitler gübreleme, sulama, hastalık ve zararlılarla mücadele gerektirmekte ve böylece yeşil alan maliyetini arttırmaktadır.

Ülkemizde bu tür konular ile ilgili yeterli araştırmacı, araştırma ve yayın bulunmamaktadır. Bu çalışmamızda hem yeşil alan hem de yem bitkisi amacı ile doğadan toplanmış olan *Koeleria cristata* materyalleri ıslah çalışmalarına alt yapı niteliğinde bir çalışma olduğu için yukarıda bahsedilen sorunların çözümüne yarar sağlayacaktır. Ülkemizde özellikle yeşil alan bitkilerinde ıslah çalışmalarının yetersiz olduğu her geçen gün daha da iyi anlaşılmaktadır. Doğadan toplanmış *Koeleria cristata* genotiplerimizde ıslaha yönelik kullanımlarında diğer bitkilerin ıslahında olduğu gibi morfolojik özelliklerin değerlendirilmesi gerekmektedir.

## II. MATERYAL VE METOT

Çalışmada kullanılacak materyaller, Doç. Dr. Mehmet Ali AVCI tarafından yürütülen TÜBİTAK 1130919 nolu “Doğal Florada Bulunan Çim ve Yem Olarak Kullanılabilecek Bazı Buğdaygil Yem Bitkilerinin Toplanması ve Islah Amaçlı Kullanılması” adlı proje kapsamında, 2014 yılının Nisan – Temmuz ayları arasında toplanan yaklaşık 50 adet *Koeleria cristata* türüne ait genotipleridir. Hem köklü bitki hem de tohum olarak toplanmış olan *Koeleria cristata* genotipleri Ankara, Çankırı, Çorum, Yozgat, Eskişehir, Afyon, Konya, Aksaray, Niğde, Karaman, Kırşehir, Kayseri, Kırıkkale, Sivas, Mersin, Antalya, Adana, Osmaniye, Erzincan, Gümüşhane, Bursa, Bolu, İzmit, Kastamonu, İstanbul, Balıkesir ve Çanakkale illerinden toplanmıştır. Toplanan il sayısı 27’ dir. Doğadan tohum olarak toplanmış olan bitkiler serada saksılara ekilerek, köklü bitki olarak toplanmış olanlar ise saksılara dikilerek gelişmeleri sağlanmıştır. Sera şartlarında, yeterince büyüme gösteren genotipler fide halinde 2016 Temmuz-Ağustos aylarında araziye şaşırtılmıştır.

Materyaller fide halinde 2016 yılı Temmuz - Ağustos ayları içerisinde 0.5m x 0.5m aralıklarla S.Ü. Ziraat Fakültesi deneme tarlasına dikilmiştir. Bitkiler salkım oluşturdıkları zaman tür ve alttür ayrımları yapılmıştır. Dikim yapılmış olan bitkiler için sulama, gübreleme, yabancı ot mücadelesi ve biçim gibi normal çim bakım teknikleri düzenli olarak uygulanmıştır.

Bu bitkilerde çim ve yem bitkisi olmak üzere iki amaca yönelik bitkisel ve tarımsal özellikler incelenmiştir. Gözlem ve ölçümler 2016 yılında yapılmıştır. Yapılan ölçüm ve gözlemler International Union For The Protection Of New Varieties Of Plants (UPOV) kriterleri, Tamkoç ve ark. [9, 10]’nın kullandığı yöntemler esas alınarak uygulanmıştır. Verilerin değerlendirilmesinde ise JMP13 istatistik programı kullanılmıştır.

### *Araştırmada yapılan gözlem ve ölçümler*

1-Çim kalitesi (1-9 skalası):Çim kalitesi renk, yoğunluk, üniformite, doku (tekstür), hastalık ya da çevresel streslere tepkimesinin bir kombinasyonu görsel olarak değerlendirilmiştir [9, 10]

2-Mevsimsel Renk Değişimi (1-9 skalası):Bitkilerin renkleri belirlenirken mevsimlere göre ayrı ayrı belirlenmiştir. İlkbahar ve sonbaharda, yaz ve kış dönemlerinde renk gözlem ve ölçümleri yapılmıştır. Mevsimsel renk hastalık ya da böceklerin zararlarını, besin maddelerinin eksikliği ya da çevresel streslere bağlı olarak renk farklılıklarını başarılı bir şekilde ayırt etmede kullanılabilir. Rengini muhafaza edebilme; mevsim değişikçe rengini koruyabilme kabiliyetidir.

3- İlkbaharda Yeniden Büyüme Zamanı: Bitkilerin ilkbaharda yeniden büyüme zamanı 1-9 skalası kullanılarak belirlenmiştir. Skala değerleri aşağıda verilmiştir.1= Hiç sürmemiş veya ölmüş, 3= sürmemiş (geçici), 5 = Sürmüş (Ortancı), 7 =iyi sürmüş (erkenci), 9 = Çok erkenci (her zaman gelişen).

4-Yaprak Dokusu (1-9 skalası): Yaprak dokusu, yaprak genişliğinin görsel ölçümüdür. Değerlendirme salkım teşkil edebilecek bir gövdenin gelişmiş yaprağı dikkate alınarak yapılmıştır. Skala değerleri 1= Dar/narin, 5= Orta, 9=Geniş/kaba olarak değerlendirilmiştir. [9, 10].

5-Yoğunluk (1-9 skalası): Çim yoğunluğu birim alandaki sürgün miktarının görsel olarak tahmin edilmesidir. Sürgün yoğunluğu yılın farklı zamanlarına göre değişir. Yoğunluk gözlemleri, ilkbahar, yaz ve sonbaharda yapılmış ve iklimsel farklılıklar gözlemlenmiştir. Görsel olarak 1-9 skalası kullanılmıştır. 1= Çok seyrek, 3= Seyrek, 5= Orta, 7= Sık, 9= Çok sık [9, 10].

6-Salkım Oluşturma Eğilimi (1-9 skalası): Bitkilerde en az üç salkım görüldüğünde her bir genotip için kaydedilmiştir. Skala değerleri: 1=Yok ya da zayıf, 3=Zayıf, 5= Orta, 7= Güçlü, 9= En Güçlü [9, 10].

7-Sonbaharda Büyüme Şekli: Sonbaharda büyüme şekli ekim yılında gözlemlenmiştir. Gözlemler bitki habitusunun toprak yüzeyi ile yaptığı açı dikkate alınarak görsel olarak yapılmıştır. Skala değerleri:1= Dik, 3= Yarı dik, 5= Orta, 7= Yarı yatık, 9= Yatık.

8-Bitki Boyu (cm): Gelişmesini tamamlamış en az 3 sapta alınmış olan bitki boyu, sapların toprak yüzeyi ile en uç noktası arası arasındaki mesafenin cm cinsinden ölçülmesi ile bulunmuştur. [9, 10].

9- Bitki Çapı (cm): Her bir bitkinin kapladığı alanın birbirine dik olarak ölçülüp, ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

10- Yaprak Eni (cm): Bitki boyu ölçülen saplarda gelişmesini tamamlamış yaprağın eni ölçülerek cm cinsinden kaydedilmiştir. [9, 10].

11-Yaprak Boyu (cm): Yaprak eni ölçülen yaprakların yaprak boyu da cetvel yardımıyla ölçülerek cm cinsinden kaydedilmiştir. [9, 10].

12-Yaprak alanı (cm<sup>2</sup>): Yaprak eni ve boyunun çarpımı sonucunda cm<sup>2</sup> cinsinden hesaplanmıştır. [9, 10].

13-Salkım Boyu (cm): Her bir genotip için bitki boyu ölçülen 3 sapta, salkım üzerindeki en altındaki başakçığın çıktığı yer ile en üstteki başakçığın arasındaki mesafe cm cinsinden ölçülerek belirlenmiştir. [9, 10].

14-Son Boğum Uzunluğu (cm): Bitki boyu ölçülen sapların, bayrak yaprağın çıktığı boğumdan ilk başakçığın çıktığı yere kadar olan mesafenin cm cinsinden ölçülmesi ile tespit edilmiştir. [9, 10].

15- Bitki Başına Tohum Verimi (g/bitki): Bitkiler tohum hasadı olgunluğuna geldiğinde her bitki ayrı ayrı hasat ve harman edildikten sonra elde edilen tohumlar 0.01 hassasiyetteki terazide tartılarak belirlenmiştir. [9, 10].

16- 1000 Tohum Ağırlığı (g): Her bitkiden ayrı ayrı elde edilen tohumlardan sağlam olanların 4 x 100 şeklinde sayılması, ortalamalarının alınması ve 10 ile çarpılması sureti ile hesaplanmıştır. [9, 10].

17- Yeşil Ot Verimi (1-9 skalası): Çiçeklenme başlangıcında (otlatma olgunluğuna geldiği zaman) görsel olarak 1-9 skalası kullanılarak her genotip için belirlenmiştir. 1= En düşük sürgün, 5= Orta, 9= En yüksek (ot tipi)

### III. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### A. *Koeleria cristata* Genotiplerinin Morfolojik ve Tarımsal Özelliklerinin İncelenmesi

Doğadan toplanmış *Koeleria cristata* ya ait genotiplerde, 2016 yılında incelenen morfolojik ve tarımsal özelliklere ilişkin ortalama, en küçük, en büyük, standart sapma (SD) ve değişim katsayıları (CV) Tablo 1.' de gösterilmiştir.



**Tablo 1.** *Koeleria L.* genotiplerinde incelenen özelliklerin ortalama, en yüksek, en düşük, standart sapma (sd) ve değişim katsayısı (CV) değerleri.

Özellikler	Örnek sayısı	Ortalama	En Küçük	En Büyük	Sd	CV (%)
Çim Kalitesi (1-9)	50	7.1	5	8	0.86	12.15
Mevsimsel Renk Değişimi (1-9)	50	4.86	2	7	1.24	25.62
Yaprak Dokusu (1-9)	50	3.22	1	7	1.34	41.75
Yoğunluk (1-9)	50	4.7	1	8	1.34	28.59
Bitki boyu (cm)	50	45.2	10	105	17.19	38.01
Yaprak Eni (cm)	50	0.29	0.1	0.7	0.12	43.08
Yaprak Boyu (cm)	50	7.72	1	19	4.13	53.57
Yaprak Alanı (cm <sup>2</sup> )	50	2.31	0.2	11.2	1.92	83.32
Sonbaharda Büyüme Şekli (1-9)	50	4.48	1	7	1.65	36.97
Bitki Çapı (cm)	50	14.7	5	33	6.26	42.59
İlkbaharda Yeniden Büyüme Zamanı (1-9)	50	6.2	3	9	1.47	23.72
Salkım Oluşturma Eğilimi (1-9)	50	4.62	1	9	1.82	39.57
Salkım Boyu(cm)	50	7.38	2	25	4.96	67.21
Son Boğum Uzunluğu (cm)	50	22.5	5	56	12.61	56.01
Tohum Verimi (g)	50	1.39	0.13	3.95	0.86	61.97
Yeşil Ot Verimi (1-9)	50	5.88	1	9	2.32	39.57
Bin Dane Ağırlığı (g)	50	0.67	0.65	0.7	0.01	2.83

Ölçümü yapılan 50 adet *Koeleria cristata* genotiplerinde yapılan gözlem ve ölçümler Tablo 1.' de verilmiştir. Tablo 1.' in incelenmesinde görüldüğü gibi ortalama değerler şöyledir:Çim kalitesi 7,1; mevsimsel renk değişimi 4,86; yaprak dokusu 3,22; yoğunluk 4,7; bitki boyu 45,2 cm; yaprak eni 0,29 cm; yaprak boyu 7,72 cm; yaprak alanı 2,31 cm<sup>2</sup>; sonbaharda büyüme şekli 4,48; bitki çapı 14,7 cm; ilkbaharda yeniden büyüme zamanı 6,2; salkım oluşturma eğilimi 4,62; salkım boyu 7,38 cm; salkım boğum uzunluğu 22,5 cm; tohum verimi 1,39 gr; yeşil ot verimi 5,88; bin dane ağırlığı 0,67 gr. Bu projede elde edilen değerler çalışmaların uzun süreli yapılmasıyla daha sağlıklı olacaktır. Çünkü projeye incelenen çok yıllık bitkilerin bitkisel özellikleri her yıl farklılık gösterebiliyor. Burada önemli olan verim ve kaliteyi uzun yıllar devam ettirebilmektir.

**Tablo 2.** *Koeleria cristata* 'nın incelenen özellikler arasındaki korelasyon katsayıları (r)

	ÇK	MR	YD	YO	BB	YE	YB	YA	SB Ş	ÇA	İB	SO E	SB U	SB U	TV	YO V	BD A
ÇK	1																
M	0.24	1															
R	1																
YD	0.31 5*	0.09 2	1														
YO	0.04 4	0.18 2	0.060	1													
BB	0.20 5	- 0.02	0.39 7**	- 0.0	1												
YE	0.16 1	0.14 8	0.378 **	- 0.1	- 0.449	1											
YB	0.18 0	0.09 5	0.184	- 0.1	- 0.414	0.152	1										
YA	0.19 3	0.12 9	0.410 **	- 0.1	0.626 **	0.653 **	0.787 **	1									
SB Ş	0.18 0	0.08 3	0.126	- 0.2	0.075	0.073	0.163	0.144	1								
ÇA	0.20 5	0.29 8*	0.034	- 0.0	0.120	- 0.084	0.166	0.039	0.2 25	1							
İB	- 0.12 9	0.16 0	- 0.054	- 0.0	0.089	0.089	- 0.014	0.043	0.0 94	- 0.0	1						
SO E	0.02 5	0.32 6*	- 0.057	0.0 52	0.044	- 0.017	- 0.198	- 0.117	0.0 55	- 0.1	0.499 **	1					
SB	0.14 8	- 0.01	0.357 *	- 0.0	0.822 **	0.576 **	0.430 **	0.697 **	0.1 04	0.0 25	0.202	0.1 00	1				
SB U	0.17 3	0.00 6	0.353 *	- 0.1	0.769 **	0.477 **	0.431 **	0.602 **	0.2 05	0.1 78	0.233	0.1 19	0.834 **	1			
TV	- 0.07 7	- 0.03 4	0.234	- 0.0	0.079	0.302 *	- 0.078	0.172	- 0.0	- 0.1	0.235	0.1 87	0.201	0.0 04	1		
YO V	0.24 0	0.12 6	0.041	- 0.1	0.162	0.115	0.060	0.073	- 0.0	0.1 40	- 0.052	- 0.0	0.055	0.1 54	0.1 84	1	
BD A	0.24 4	0.25 5	- 0.002	0.2 50	- 0.053	0.223	- 0.078	- 0.015	0.1 27	0.1 78	0.055	0.1 04	- 0.088	0.0 65	- 0.0	0.1 05	1

\*\* Korelasyon 0.01 düzeyinde önemlidir. \* Korelasyon 0.05 düzeyinde önemlidir. ÇK: Çim Kalitesi (1-9), MR: Mevsimsel renk değişimi (1-9) YD: Yaprak dokusu (1-9), YO: Yoğunluk (1-9), BB: Bitki boyu (cm), YE: Yaprak eni (cm), YB: Yaprak boyu (cm), YA: Yaprak alanı (cm<sup>2</sup>), SBŞ: Sonbaharda büyüme şekli (1-9), ÇA: Bitki Çapı (cm), İB: ilkbaharda yeniden büyüme zamanı (1-9), SOE: Salkım oluşturma eğilimi (1-9), SB: Salkım boyu (cm), SBU: Son boğum uzunluğu (cm), TV: Tohum verimi (g), YOY: Yeşil ot verimi (1-9), BDA: Bin dane ağırlığı. Jump13 istatistik programı kullanılarak veriler elde edilmiştir.

*Koeleria cristata* genotiplerinde incelenen bitkisel özellikler arasındaki ikili ilişkiler Tablo 2.' de görülmektedir. Tablo 2. incelendiğinde görüleceği gibi çim kalitesinde 0.05 düzeyinde yaprak dokusu ile olumlu ve önemli ilişki vardır. Çim kalitesi yeşil alanlarda kullanılabilme imkânları araştırılan çim bitkileri için önemli bir özelliktir.

Tablo 2. incelendiğinde görüleceği gibi yaprak dokusu ile 0,01 düzeyinde bitki boyu özelliği ile olumlu ve önemli ilişki vardır. Yaprak dokusu ile 0,01 düzeyinde bitki boyu, yaprak eni ve yaprak alanı özellikleri ile

olumlu ve önemli ilişki vardır. Yaprak dokusu ile 0,05 düzeyinde salkım boyu ve son boğum uzunluğu özellikleri ile olumlu ve önemli ilişki vardır. Bitki boyu özelliği incelendiğinde 0,01 düzeyinde yaprak eni, yaprak boyu, yaprak alanı, salkım boyu ve son boğum uzunluğu ile olumlu ve önemli ilişki vardır. Yaprak eni ile 0,01 düzeyinde yaprak alanı, salkım boyu ve son boğum uzunluğu ile olumlu ve önemli ilişki vardır. Yaprak eni ile 0,05 düzeyinde tohum verimi özelliği ile pozitif ve önemli ilişki vardır.(Tablo 2.)

Yaprak boyu ile 0,01 düzeyinde yaprak alanı, salkım boyu ve son boğum uzunluğu ile pozitif ve önemli ilişki vardır. Yaprak alanı ile 0,01 düzeyinde salkım boyu ve son boğum uzunluğu ile olumlu ve önemli ilişki vardır. İlkbaharda yeniden büyüme zamanı ile 0,01 düzeyinde salkım oluşturma eğilimi ile pozitif ve önemli ilişki vardır. Salkım boyu ile 0,01 düzeyinde son boğum uzunluğu ile olumlu ve önemli ilişki vardır.(Tablo 2.)

#### IV. SONUÇLAR

Türkiye florası yem bitkileri ıslahı yönünden büyük bir genetik potansiyele sahip olup çeşit geliştirmek için *Koeleria cristata* L. türlerinin çeşitliliği bakımından oldukça zengindir. Yerli genotiplerin seçilmesi hem ot hem de çim tipi amaçlarına uygun ıslah çalışmalarında kullanılması önemlidir. Ülkemizin iklim ve toprak yapısına uygun, verimi ve kalitesi yüksek, hastalık ve zararlılarına dayanıklı çeşitlerin geliştirilmesine öncülük edebilecektir. Ayrıca Türkiye orjinli genotiplerin bu tür çalışmalarda değerlendirilmesi zaman içerisinde doğal kaynaklarımızın yok olmasını engelleyerek genetik materyallerimizin korunmasına katkı sağlayacaktır. Türkiye’de yem açığının kapatılması ve yeşil alanlarda ihtiyaç duyulan özelliklerin karşılanması için yeni çeşitlerin geliştirilmesinde doğal kaynağımız olan *Koeleria* türlerinin kullanılması büyük önem arz etmektedir. Mevcut çalışmada Türkiye’ nin farklı bölgelerinden toplanmış 50 adet *Koeleria cristata* genotiplerinin morfolojik ve tarımsal özellikleri belirlenmiştir. Bu özellikler ümit vadetmektedir.

Çalışmada elde edilen sonuçlar geniş coğrafik yapıya sahip bölgelerde mevcut varyasyonun kullanılması ile genetik tabanı genişletmek ve mevcut varyasyonun boyutunu öğrenmek ıslah çalışmalarında gerekli olduğunu göstermektedir. Bu anlamda yapılan çalışma ülkemizde bulunan *Koeleria* türlerinin morfolojik genetik yapısı bilinen biyolojik çeşitliliğinin belirlenmesi ve henüz ülkemiz için yeterli olmayan yerel çeşit ihtiyacımızın giderilmesi için hizmet edecektir. Ülkemiz gen kaynağı olarak *Koeleria* türlerinin ülkemiz ekonomisine de dâhil edilmesi ile ithalatın önüne geçilmiş olacak, bu konuda eksikliğin giderilmesi yanında ülke ekonomisine ziraî açıdan önemli bir katkı sağlayacaktır. Ayrıca bu çalışmanın ileride yapılacak benzer karakterizasyon, seleksiyon ve ıslah çalışmalarına önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

#### TEŞEKKÜR

Yazarlar, bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde her türlü katkı ve desteklerini sağlayan TÜBİTAK’a (TOVAK 1130919 no’lu proje) teşekkür eder.

#### KAYNAKLAR

- [1] Büyükburç, U. (1983). Orta Anadolu Bölgesi Meralarının Özellikleri ve Islah Olanakları, Çayır-Mera ve Zootečni Araştırma Enstitüsü. Yayın, 80.
- [2] Yazgan, E. (1991). Geology and tectonic Evolution of the Southern Tauridesin the Region of Malatya, *TPJD Bülteni*, 3 (1), 1-42.
- [3] Budak, Ü. ve İlbaşı, A. İ., (2004), Karanlıkdere Vadisi (Şefaati-Yerköy-Yozgat)’nde Yayılış Gösteren Endemik Bitkilerin Tehlike Kategorilerinin Belirlenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi*, 1 (24), 29-44.
- [4] Şehirli, S., Özgen, M., Karagöz, A., Sürek, M., Adak, S., Güvenç, İ., Tan, A., Burak, M., Kaymak, H. ve Kenar, D. (2005). Bitki genetik kaynaklarının korunma ve kullanımı, TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası VI. Teknik Kongresi, 253-273.

- [5] Kuşvuran, A. ve Tansı, V. (2013). Çukurova Koşullarında Bazı Serin Mevsim Çim Bitkisi Tür ve Karışımlarının Çimlenme Süreleri ve Kaplama Hızlarının Belirlenmesi, Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi 6 (2): 55, 63.
- [6] Avcıoğlu, R. (1997). Çim Tekniği, Yeşil alanların ekimi, dikimi ve bakımı, Ege Üniversitesi Matbaası, Bornova, İzmir, 271.
- [7] Karagüzel, O. (2007). Çim ve Yerörtücü Bitkiler Ders Notu, Akdeniz Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Peyzaj Mimarlığı Bölümü, 28.
- [8] Davis, P. H. (1985). Flora of Turkey and East Aegean Islands, Vol: 10 (Gramineae), Edinburg, 173-175.
- [9] Tamkoç, A., Avcı, M.A. ve Özköse, A. (2009). Doğal florada bulunan çok yıllık çim (*Lolium perenne* L.) genotiplerinin toplanması ve ıslah amaçlı kullanılması. 106O159 no'lu TUBİTAK Projesi Kesin Sonuç Raporu
- [10] Tamkoç, A., Avcı, M.A. ve Özköse, A. (2013). Doğal Floradan Toplanarak Bazı Bitkisel Özellikleri Belirlenmiş Çok Yıllık Çim (*Lolium perenne* L.) Genotiplerinin Sentetik Çeşit Islahı Yöntemiyle Geliştirilmesi, 110O312 no'lu TUBİTAK Projesi Kesin Sonuç Raporu

*Araştırma Makalesi - Research Article*

## LTE-A üzerinden Katmanlararası Optimize Edilmiş Çoklu Video Gönderimi

Berna Bulut<sup>1\*</sup>

*Geliş / Received: 12/11/2019*

*Revize / Revised: 10/02/2020*

*Kabul / Accepted: 22/02/2020*

### ÖZ

3. nesil ortaklık projesi, ileri seviyede geliştirilmiş uzun vadeli evrim (LTE-A) ağları üzerinden geliştirilmiş çoklu multimedia servisleri için (eMBMS) uygulama katmanlı ileri hata düzeltme kodlarının (AL-FEC) kullanılmasını belirtmiştir. 3GPP, eMBMS'in veri iletimi için sabit bir modülasyon ve kodlama şeklinin (MCS) seçildiği tek frekanslı ağ (MBSFN) üzerinden kullanımını standardize etti. Spektral verimliliği artırmak için 3GPP tarafından tek hücreli noktadan çok noktaya (SC-PTM) iletim yöntemi tanımlandı. Bu nedenle, bu makalede LTE-A SC-PTM üzerinden AL-FEC'e dayanan çoklu video gönderimi önerilmektedir. Önerilen sistemin performansının analiz edilmesi için katmanlararası LTE-A simülatörü geliştirilmiştir. Simülasyon sonuçları önerilen sistemin LTE-A tarafından önerilen sisteme göre daha fazla kapsama alanı sağladığını (Sinyal Parazit Gürültü Oranında 4 dB gelişme sağlamaktadır) ve daha az radyo ve ağ kaynağı kullandığını (%48,7 daha fazla spektral verimlilik sağladığını) göstermektedir. MBSFN'den farklı olarak SC-PTM modu, kullanıcılardan geri bildirim olarak her bir gelişen düğümB'de (eNB) MCS gibi sistem parametrelerinin dinamik olarak seçilmesine izin verir.

**Anahtar Kelimeler-** *Uygulama Katmanlı İleri Hata Düzeltme, Çoklu-ortam yayma ve gönderme servisleri, Video Gönderme, LTE-A*

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: [berna.bulut1@hotmail.com](mailto:berna.bulut1@hotmail.com) (<https://orcid.org/0000-0001-5988-4718>)  
Kabaoğlu Mahallesi, Prof. Baki Komsuoglu Bulvarı, No:515EU. Kocaeli, Turkey

## Cross-Layer Optimised Video Multicasting over LTE-A

### ABSTRACT

3rd Generation Partnership Project (3GPP) specified the use of Application Layer Forward Error Correction (AL-FEC) to improve the evolved Multimedia Broadcast Multicast Services (eMBMS) over Long Term Evolution-Advanced (LTE-A) networks. 3GPP standardised the use of eMBMS over a Single Frequency Network (MBSFN) in which a fixed Modulation and Coding Scheme (MCS) is selected for the data transmission. In order to improve the spectral efficiency, a Single-Cell Point-to-Multipoint (SC-PTM) transmission scheme was introduced by 3GPP. Unlike MBSFN, SC-PTM mode allows dynamic selection of the system parameters such as MCS in each evolved NodeB (eNB) by getting feedback from users. Therefore, in this paper an AL-FEC based video multicasting for LTE-A SC-PTM is proposed. A cross-layer LTE-A simulator is developed to analyse the performance of the proposed system. Simulation results show that the proposed system provides higher service coverage, i.e., 4 dB improvement in Signal to Interference Noise Ratio (SINR) and uses less radio and networks resources (i.e., provide up to 48,7% higher spectral efficiency) compared to the legacy LTE-A system.

**Keywords-***Application Layer Forward Error Correction, Multimedia Broadcast and Multicast Services, Video Streaming, LTE-A*

## I. INTRODUCTION

The widespread use of mobile devices such as smart phones and tablets has increased the demand for multimedia delivery over 3rd Generation Partnership Project (3GPP) Long Term Evolution-Advanced (LTE-A) [1]. There are some applications many users want to access the same application at the same time (for example news). When unicast transmissions is used, the same content must be transmitted to each user separately. However, there is limited bandwidth in LTE-A thus when the number of users increases the networks run out of bandwidth. Bandwidth shortage becomes severe when each user also wants the transmitter to retransmit the lost packets. In these scenarios, multicast transmission is one of the solutions to efficiently deliver such applications (e.g., video) over wireless channels. Therefore, 3GPP standardised the use of Multimedia Broadcast and Multicast Services (MBMS) streaming and download delivery services in Release 6 [2]. However, multicast transmission does not provide reliable delivery of the data since multicast packets are transmitted over wireless channels as a broadcast service in which there is no Medium Access Control (MAC) layer packet retransmission mechanism. Therefore, in multicast delivery, high packet losses occur. Video applications cannot tolerate higher packet losses which lead serious degradation in the video quality. To this end, in MBMS [3] Application Layer Forward Error Correction (AL-FEC) based on Raptor codes is suggested for multicast/broadcast streaming and download delivery services. AL-FEC scheme allows the receiver to recover the corrupted source data (lost packets) by using the redundant data transmitted along with the original packets.

In 3GPP Release 8 [4], MBMS was enhanced to become evolved MBMS (eMBMS) and its underlying transmission scheme is MBMS over the Single Frequency Network (MBSFN). In MBSFN, a time-synchronised signal is transmitted simultaneously from a number of evolved NodeBs (eNBs) or Base Station (BS) using the same Resource Blocks (RBs) to a group of users thus the Signal to Interference Noise Ratio (SINR) at the receivers are greatly enhanced. The MBSFN model provides significant improvements in Spectral Efficiency (SE), however this depends on the Modulation and Coding Scheme (MCS) selected for the data transmission since in this mode a fixed MCS is used to meet the edge-of-cell user requirements, i.e., there is no adaptive feedback from the users. To overcome this issue, in 3GPP Realise 13 [5] a Single-Cell Point-to-Multipoint (SC-PTM) transmission scheme was introduced. Unlike MBSFN, SC-PTM mode allows dynamic selection of the system parameters (e.g., MCS) in each eNB by getting feedback from users. Thus, the SE is further increased. The benefits of the SC-PTM mode over MBSFN in terms of SE is investigated in [5, 6] for mission critical communications and in [7] for public safety communications. However, these work does not consider AL-FEC mechanism. In [8], a study on performance and cost analysis of different MBSFN deployment scenarios, user populations and Packet Loss Rates (PERs) is presented for the file delivery services considering AL-FEC based on the standardised Raptor 10 codes. In [9], AL-FEC based streaming services over eMBMS are evaluated considering the PER and the required FEC overhead in a single cell scenario. As AL-FEC scheme requires additional bandwidth to provide reliable data delivery, the amount of redundant data (or overhead) needs to be determined depending on the channel conditions and the MCS mode used for the data transmission in order to efficiently use the valuable radio and network resources. In [10], a cross-layer approach which aims to optimise the number of streamed video layers, the selected MCS and the amount of the AL-FEC overhead used for each layer is studied. All these works considered the cross-layer optimisation based on the 3GPP standardised Raptor 10 codes [11], however there exists a more practical version of the Raptor codes which is called Raptor Q (RQ) [12]. The potential gain that can be achieved using RQ based AL-FEC mechanisms in SC-PTM has not been addressed yet. Thus, in this paper, a cross-layer design and optimisation based on the RQ codes is considered for delivering high data rate live video over LTE-A SC-PTM networks in outdoor environments for vehicular scenarios. The main contributions of this paper are to implement the latest RQ codes in an LTE-A deployment scenario, provide comprehensive information and guidance on the cross-layer system design parameters, and propose a cross-layer optimisation algorithm for the efficient transmission of eMBMS streaming services over LTE-A SC-PTM networks.

The paper is organized as follows. Section II gives some background information. Section III explains the details of cross-layer simulator. Section IV presents proposed cross-layer optimisation algorithm. Simulation results and analysis are given in Section V with conclusions presented in Section VI.



## II. BACKGROUND

### A. 3GPP LTE-A Physical Layer Feature

The LTE-A supports two types of frames: *Type 1* is used for both full and half duplex Frequency Division Duplex (FDD), while *Type 2* is used for Time Division Duplex operation [1]. In FDD mode, the duration of a frame is 10 ms and is divided into 10 subframes (Transmission Time Interval (TTI)) of 1 ms each, and each subframe is divided into two slots of 0.5 ms each as defined in [1]. Each slot contains either six or seven Orthogonal Frequency Division Multiplexing (OFDM) symbols, depending upon the length of Cyclic Prefix (CP). The maximum number of subframes that can be used for transmitting MBMS data is six out of ten subframes per radio frame. In LTE-A, radio resources are allocated in units of Physical (PHY) RBs. PHY RB states a unit of time-frequency resources: 0.5 ms time duration (0.5TTI) and 14 OFDM symbols. PHY RBs are allocated as RB Pairs (RBP) that is a fixed frequency-time resource allocation unit in LTE-A which consists of 14 subcarriers in frequency domain and two-time slots (1 ms) in the time domain. The allocation of the radio block is performed by scheduler at the eNB so that each incoming MAC Protocol Data Unit (PDU) is allocated a single PHY Transport Block (TB) for transmission over the eNB/UE interface. The PHY TB represents a PHY layer packet whose size  $T_{TB}$  depends on the MCS mode selected by the MAC layer scheduler. A TB may consist of  $N_{RBP}$  RBPs.

### B. Application Layer Forward Error Correction Codes

Raptor codes are a form of application layer forward error correction codes implemented at the application layer across packets to protect the multimedia data against packet losses. To this end, the encoder gathers the incoming UDP data packets, which are called source symbols, in order to build source blocks. In Raptor codes, each source block consists of  $k$  source symbols with  $T$  bytes. The encode then generates a number of encoding symbols, which are called repair symbols  $r$ , with  $T$  bytes for each source block [12]. Since the Raptor code is a systematic code, the first  $k$  symbols of  $n$  encoded symbols (packets) are the original symbols (UDP packets). The code rate of the Raptor codes is defined as  $CR = k/(k + r) = k/n$ .

Raptor codes are classed as fountain codes. This means they are able to generate an unlimited number of encoded redundant symbols  $r$  from a source block. A fountain code has a property that the decoder can reconstruct the original file as long as enough symbols (packets) arrive at the decoder. Raptor decoder requires slightly more symbols (received packets) than the original  $k$  symbols to successfully decode the source block, i.e., Raptor codes have a small reception overhead,  $\epsilon$  which is given as  $\epsilon \leq (k' - k)/k$ , where  $k'$  is the number of received symbols at the decoder. The probability of the decoding success of Raptor codes increases with every additional received symbol. Therefore, the reception overhead of Raptor codes contingents upon  $k$  and the required probability that the source block be able to fully recover from the received symbol set [11, 12]. Raptor codes have taken attention due to low-complexity and flexibility. For instance, a Raptor code processing requirement increases linearly depending on the source block size  $k$ . Thus, Raptor codes can be implemented in software rather than hardware. Moreover, the number of source block size  $k$  and the number of encoded symbols  $n$  can be as large as required. In this work, the latest RQ AL-FEC code is considered since it has better (improved) coding performance and implementation flexibility compared to the legacy Raptor 10 [3]. The RQ codes allow implementing a quite flexible range of source block sizes. In practical implementations of RQ codes employing small block sizes is beneficial for devices which have limited power and processing capabilities such as mobile phones or tablets.

## III. CROSS-LAYER SIMULATOR

A cross-layer LTE-A system simulator was developed in MATLAB in order to evaluate the end-to-end system performance. The simulator consists of four modular subsystems: 1) the H.264 video codec, 2) RQ, 3) LTE-A MAC-PHY layer, and 4) the channel simulators. Each simulator is developed separately to overcome the computational complexity. The H.264 codec simulator is able to model the transmission of any given video sequence over the MAC and PHY layers of LTE-A system. The video encoder converts video frames into Network Abstraction Layer Units (NALUs). In the simulations, it is assumed that one NALU is encapsulated into one RTP/UDP packet. The RQ encoder collects the incoming RTP/UDP packets to form source blocks each

consists of  $k$  source symbols with  $T$  bytes and then generates  $n$  encoded symbols from each block. The LTE-A MAC-PHY layer simulator, which is based on the standard, models the packet loss trace for a sequence of NALUs. This simulation is executed for all given MCS modes and RQ code rates. At the receiver side, the RQ decoder waits to receive all the UDP packets belong to a given source block. At the decoder, when the total number of received packets (source and repair symbols) for a given source block is  $k' \geq (\epsilon + 1)k$ , then the RQ decoder is able to decode the source block, i.e., all source packets of the source block are reconstructed and passed to application layer. But, if the decoding process fails (the decoder could not successfully decode the source block), then only received original source UDP packets are delivered to the video codec.

#### A. Channel Model

The LTE-A MBMS performance is evaluated for a vehicular user in an urban environment. The ITU channel model [13] for macrocell scenario considered in this work. The cellular network topology consists of seven LTE-A BSs. Interference from adjacent cells are considered in the evaluation of the system performance. The UE is served by the main BS, which is located at the centre cell, while the surrounding six BSs are the sources of interference. All (main and interfering) BSs operate in the 5.9 GHz band and implement a transmit power to the antenna port of 43 dBm. The BSs and MS heights are 25 m and 1.5 m respectively. The parameters used in the channel model is summarised in Table 1.

#### B. Link-level Abstraction

An Effective SINR Mapping (ESM) PHY abstraction model which is called as the Received Bit Mutual Information (RBIR) [14], is implemented to generate the PER  $Pe$ . In this ESM model, a block of OFDM sub-carrier SINRs is translated into a single Effective SINR (ESINR) value. This ESINR value is used to calculate the PER values for any given MCS by using a non-faded PER versus SINR look up table. This SINR look up table is created by performing bit level LTE-A simulations for an AWGN channel. The MCSs for an LTE-A 10 MHz channel profile are used in the RBIR simulator for a Single Input Single Output (SISO) system that can be seen in Table 2.

**Table 1.** Cross-layer simulation parameters.

Parameter	Value
LTE Advanced Bandwidth	10 MHz
Carrier Frequency	5.9 GHz
FFT size	1024
Number of subcarriers, $N_C$	600
Number of RB per OFDM, $N_{RB}$	50
BS transmit power	43 dBm
BS height	25 m
UE height	1.5 m
User mobility	50 km/h
Raptor symbol size, $T$	1500 bytes
Source block length, $k$	50
Video bit rate $V_{BR}$	6 Mbps
Delay constraint, $D_{th}$	100 ms
UPD PER threshold, $Pe_{th}$	0.001

**Table 2.** LTE-A PHY layer simulation parameters.

MCS Index	MCS Mode	Bit Rate (Mbps)	Code Rate $CR_p$	Bits/Symbol $N_{BS}$	Coded Bits/RBP $N_{RRB}$
1	QPSK	8.4	1/2	2	168
2	QPSK	12.6	3/4	2	252
3	16 QAM	16.8	1/2	4	336
4	16 QAM	25.2	3/4	4	504
5	64 QAM	25.21	1/2	6	504
6	64 QAM	37.8	3/4	6	756

#### IV. PROPOSED CROSS-LAYER OPTIMISATION FRAMEWORK FOR SC-PTM OVER LTE-A

The proposed cross-layer optimisation algorithm aims at providing scalable and reliable multicast video streaming services over the LTE-A SC-PMT system by jointly selecting MCS mode  $m$  and RQ code rate  $CR$  for a given SINR  $\gamma$  under the Quality of Service (QoS) constraints of the applications which are defined in [15] (e.g., the delay and PER constraints for High Definition (HD) live video streaming are  $D_{th} \leq 100$  ms and  $Pe_{th} \leq 0.001$ ). In particular, the proposed framework aims to optimise the user Quality of Experience (QoE) and the total network resources (RBPs) required to deliver  $n$  encoded symbols of a source block to the video decoder. The total network resources (total RBPs) required is given as:

$$N_{TRBP}(\gamma, m, CR, k, T) = \text{ceil}((8.T.n) / N_{BRB}) \quad (1)$$

where  $N_{BRB}$  is the coded bits per RBP and given in Table 2. It is assumed that the same MCS mode  $m$  is used to transmit all encoded symbols belong a source block. MCS is changed for the next source block if at least one UE sends feedback message and informs the eNB that its PER  $Pe$  is higher than the defined UPD PER threshold of  $Pe_{th}$  which depends on the QoS requirements of the application. Therefore, the optimisation problem for given RQ parameters, SINR and video bit rate can be stated as follows:

$$(m, CR) \min N_{TRBP}(\gamma, m, CR, k, T) \quad (2)$$

$$\text{subject to } Pe(m, CR, k) \leq Pe_{th} \quad (3)$$

$$D(k, T, V_{BR}) \leq D_{th} \quad (4)$$

where  $D = (k.T.8) / V_{BR}$  is the delay caused by the RQ encoding process since the RQ encoder waits to collect enough source symbols to perform encoding which depends on the RQ parameters  $k$  and  $T$ , and the video bit rate  $V_{BR}$ . In the proposed algorithm, for fixed source symbol size  $T$  and video bit rate  $V_{BR}$ , the source block size  $k$  is defined based on the maximum delay  $D_{th}$  constraint of the application and calculated as:

$$k \leq \text{floor}(V_{BR} \cdot D_{th} / 8.T) \quad (5)$$

Given the dependency of the objective function (2) to many system parameters, the optimisation problem is very complex to solve with analytical tools, especially when seeking to consider complex channel models. In related literature, solutions to similar problems have been obtained by using simulations and a heuristic strategy, e.g., [10, 16, 17]. Therefore, Monte Carlo simulations are used to provide the required data. The optimisation is performed for each mean channel SINR  $\gamma$  and source block size  $k$  values and identifies the optimal pairs  $(m, CR)$  from the available MCS set  $M_s = \{m_i \in [1, 2, \dots, 6]\}$  and RQ code rates  $C_{RQ} = \{0.5 \leq CR_j \leq 1\}$  that provides required QoS while using the least amount of radio and network resources by jointly adapting the FEC redundancy at the application layer and the MCS mode at the PHY layer. Algorithm 1 summarises the cross-layer optimisation algorithm.

---

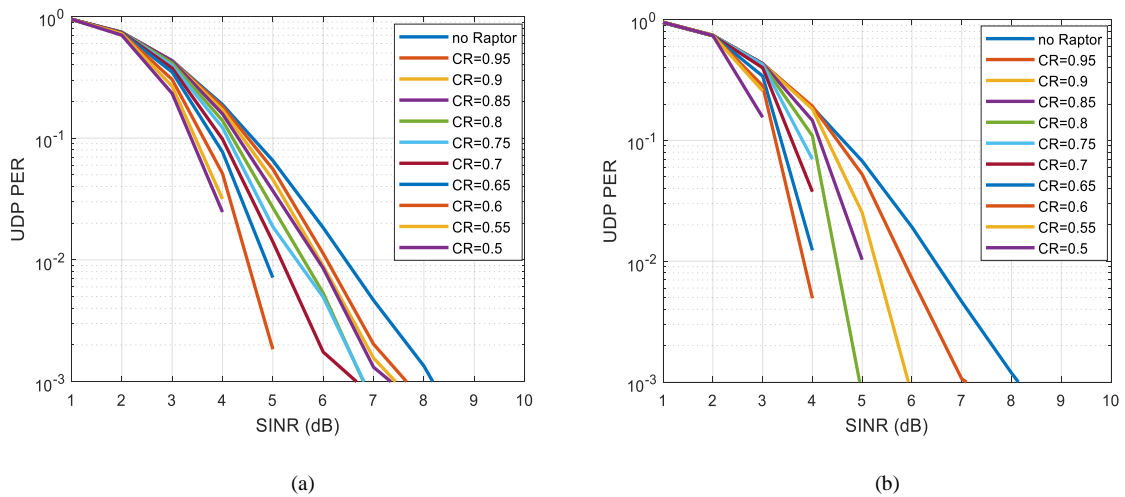
#### 1) **Algorithm 1:** Cross-layer optimisation of RQ code rate $CR$ and MCS mode $m$

---

- 1) For a given video bit rate  $V_{BR}$ , delay constraint  $D_{th}$  and RQ source symbol size  $T$  calculate the source block size  $k$  value as defined in (9).
  - 2) For each mean channel SINR  $\gamma$  and source block size  $k$ :
    - a)  $\forall$  MCS mode  $m_i \in M_s$  and  $\forall$   $CR_j \in C_{RQ}$  determine a set  $P_c$  of candidate pairs of MCS mode and RQ code rate  $(m_i, CR_j)$  such that the  $Pe \leq Pe_{th}$ .
    - b)  $\forall (m_i, CR_j) \in P_c$  calculate the total network resources required  $N_{TRBP}(\gamma, m, CR, k, T)$  where it is defined as (5).
    - c) Find the MCS and  $CR$  pair  $p_{opt}(m_i, CR_j)$  from the available candidate pair  $P_c$  that minimises the required network resources. This is the optimum pair  $p_{opt}$  selected for the specific mean SINR and RQ parameter  $k$ .
-

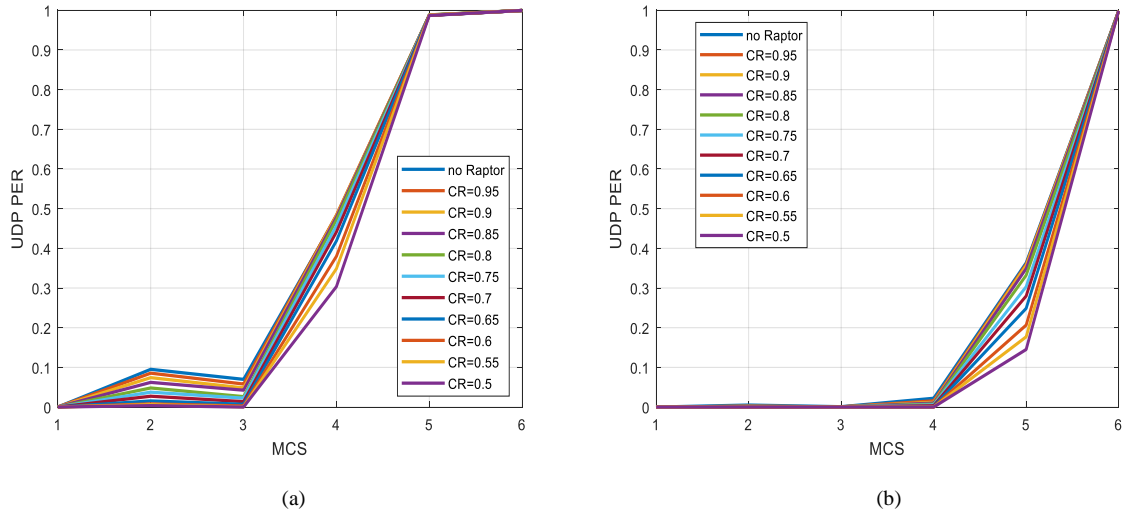
## V. RESULTS AND ANALYSIS

In order to analyse the performance of the proposed system, multicast transmission of a HD video consists of 2000 UDP source packets is simulated over an LTE-A network. Details of the simulation parameters are provided in Table 1 and Table 2. First the system performance is evaluated for different source block sizes ( $k$ ). Figure 1 compares the UDP PER depending on the SINR for different RQ code rates (ranges  $CR_Q = \{0.5 \leq CR_j \leq 1\}$ ) and source block sizes ( $k=50$  and  $k=200$ ). It is seen that using RQ codes can significantly improve the system performance: 4-6 dB SINR improvements compared to the legacy system. Using lower RQ codes provides services (UDP PER,  $Pe_{th} \leq 0.001$ ) even at very low SINR ranges in which the legacy system does not provide any services. Further that higher source block size provides better performance, i.e., for given SINR it requires less resources since RQ code rate is higher or for the same UDP PER it requires lower SINR values. Although higher source block size provides better performance (lower UDP PER at low SINR values), it causes longer delay. Therefore, the source block size must be selected depending upon the applications QoS requirements in order to avoid the excessive delay which cannot be tolerated by video applications. In this work,  $k=50$  is used which is calculated from equation (9) for the parameters defined in Table 1. Therefore, rest of the results are presented for  $k=50$ .



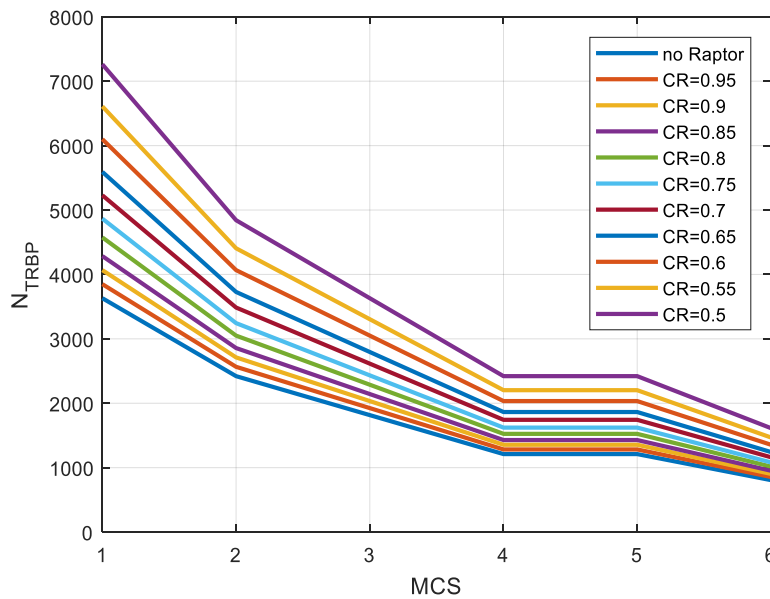
**Figure 1.** UDP PER versus SINR depending on the RQ code rates ( $CR$ ) for MCS 1: (a)  $k=50$  and (b)  $k=200$ .

In order to analyse how much redundancy is need for RQ codes to successfully decode a source block, the system performance over a range of mean channel SNR values is evaluated for each MCS mode. As an example, Figure 2 shows the UDP PER before and after RQ decoding depending on MCS mode for a mean channel SINR value of 8 dB and 12dB. It is seen that for MCS modes higher than 3 there is no RQ code rate in the simulated range, which is able to deliver UDP PER,  $Pe_{th} \leq 0.001$ . For MCS mode 2 and 3, RQ code rate of 0.5 provides a UDP PER,  $Pe_{th} \leq 0.001$  and for MCS 1 all RQ codes provide a UDP PER  $Pe_{th} \leq 0.001$ . Similar observations can be seen for SINR of 12 dB. As seen that there are a number of MCS and  $CR$  pairs that provide successful decoding at SINR = 8 dB and 12 dB. The proposed cross-layer optimization algorithm selects the optimum combination of MCS mode and  $CR$  pair which uses less valuable radio and network resources for given QoS constraints of the application.



**Figure 2.** UDP PER versus SINR for MCS 1: (a) SINR=8 dB and (b) SINR=12 dB.

To this end, Figure 3 shows the required to total RBPs ( $N_{TRBP}$ ) for a source block depending on MCS modes and RQ code rates. As expected, the required to total RBPs ( $N_{TRBP}$ ) increases when lower MCS modes and RQ code rate are used (low RQ code rate means more repair symbols are transmitted). Table 3 shows the optimum MCS and CR pair computed depending on the SINR values. It is observed that increasing SINR allows higher MCS to be selected for transmission therefore the required total RBPs significantly reduces. Note that MCS 5 is never selected because MCS 4 and 5 use the same amount of resources as seen in Figure 3. However, MCS 4 provides better PER performance than MCS 5. Therefore, it is better to select MCS 4.

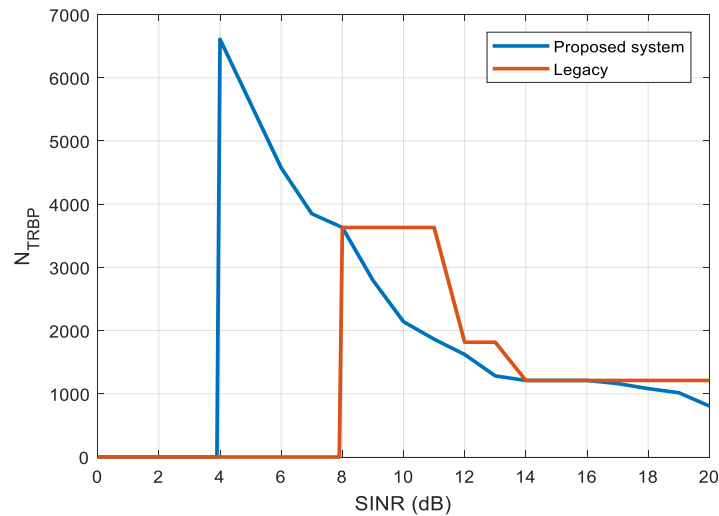


**Figure 3.** Required total RBPs ( $N_{TRBP}$ ) depending on MCS modes and RQ code rates.

**Table 3.** Optimum MCS and CR pair depending upon the SINR.

SINR (dB)	MCS Index ( $m$ )	RQ code rate (CR)	Required RBP $N_{TRBP}$
3	-	-	-
4	1	0.55	6609
5	1	0.65	5592
6	1	0.8	4575
7	1	0.95	3849
8	3	0.5	3631
9	3	0.65	2796
10	3	0.85	2143
11	4	0.65	1864
12	4	0.75	1622
13	4	0.95	1283
14	4	1	1211
15	4	1	1211
16	4	1	1211
17	6	0.7	1162
18	6	0.75	1082
19	6	0.8	1017
20	6	1	807

Furthermore, implementing RQ codes allows higher MCS to be selected for transmission even at very challenging channel conditions (lower SINR values) as shown in Figure 4 which compared the required total RBPs ( $N_{TRBP}$ ) depending on SINR for the legacy and proposed systems. It is seen that without using RQ the system cannot provide any services until the SINR of 8 dB. However, with the use of RQ codes, the service can be provided for  $\text{SINR} \geq 4$  dB. In additions, the proposed cross-layer system provides more spectrally efficient transmission than legacy system for multicast transmission, i.e., up to 48,7% improvement in terms of using less RBP.



**Figure 4.** Required total RBPs ( $N_{TRBP}$ ) versus SINR for the legacy and proposed systems.



## VI. CONCLUSION

This paper proposed a cross-layer optimisation algorithm which aims at providing scalable and reliable multicast video streaming services over the LTE-A SC-PMT system by jointly selecting MCS mode and RQ code rate for a given SINR under the QoS constraints of the applications. A cross-layer simulator was developed to explore optimum systems parameters (cross-layer trade-offs) under different channel conditions and evaluate the performance in an NLOS environment for a vehicular user. The results showed that the proposed system can provide services under harsh channel conditions (low SINR values) compared to the legacy system and 4 dB improvement in SINR. Further that it provides up to 48,7% more spectrally efficient multicast transmission than the legacy system. Overall, it was shown that in order to provide successful multicast transmission using SC-PTM scheme in LTE-A, AL-FEC codes and hence a cross-layer optimisation framework are needed to meet the stringent QoS requirements of applications using limited network and radio resources.

## REFERENCES

- [1] 3GPP TS 36.101 V10.10.0. (2013). Evolved Universal Terrestrial Radio Access (E-UTRA): User Equipment (UE) radio transmission and reception.
- [2] 3GPP TS 25.346 V6.4.0. (2005). Introduction of the Multimedia Broadcast Multicast Service (MBMS) in the Radio Access Network (RAN); Stage 2.
- [3] 3GPP TS 26.346 V8.0.0. (2008). Universal mobile telecommunications system (UMTS); multimedia broadcast/multicast service (MBMS); Protocols and codecs.
- [4] 3GPP TR 36.913 v8.0.1. (2009). Requirements for further advancement for E-UTRA.
- [5] 3GPP TR 36.890. (2015). Study on Single-Cell Point-To-Multipoint transmission for EUTRA.
- [6] Daher, A., Coupechoux, M., Godlewski, P., Ngouat, P., Minot, P. (2017). SC-PTM or MBSFN for Mission Critical Communications?. *85<sup>th</sup> IEEE Vehicular Technology Conference*, 4-7 June, Sydney, 6.
- [7] Awada, A., Navrátil, D., Säily, M. (2016). A study on single-cell point-to-multipoint transmission for public safety communications with eMBMS LTE networks. *IEEE Wireless Communications and Networking Conference*, 3-6 April, Doha, 1.
- [8] Alexiou, A., Bouras, C., Kokkinos, V., Papazois, A., Tseliou, G. (2011). Forward error correction for reliable e-MBMS transmissions in LTE networks. *Cellular Networks, at Positioning, Performance Analysis, Reliability*.
- [9] Alexiou, A., Bouras, C., Kokkinos, V., Papazois, A., Tschritzis, G. (2010). Efficient MCS selection for MBSFN transmissions over LTE networks. *IFIP Wireless Days*, Venice, 5.
- [10] Munaretto, D., Jurca, D., Widmer, J. (2010). Broadcast video streaming in cellular networks: An adaptation framework for channel, video and AL-FEC rates allocation. *5th Annual ICST Wireless Internet Conference*, Signapore, 9.
- [11] Shokrollahi, A. (2006). Raptor codes. *IEEE Transactions on Information Theory*, 52, 2551–2567.
- [12] Shokrollahi, A., Luby, M. (2011). Raptor Codes. *Foundations and Trends in Communications and Information Theory*, 6, 213–322.
- [13] Kyosti, P. (2008). Matlab SW Documentation of WIM II Model. [Online]. Available at <http://www.itu.int/>.
- [14] Wan, L., Tsai, S., Almgren, M. (2006). A fading-insensitive performance metric for a unified link quality model. *Wireless Communications and Networking Conference*, Las Vegas, 2114.



- [15] 3GPP TS 23.203 V8.11.0. (2010). Technical Specification Group Services and System Aspects; Policy and Charging Control architecture.
- [16] Afzal, J., Stockhammer, T., Gasiba, T., Xu, W. (2006). System design options for video broadcasting over wireless networks. *3rd IEEE Consumer Communications and Networking Conference*, Las Vegas, 943.
- [17] Luby, M., Gasiba, T., Stockhammer, T., Watson, M. (2007). Reliable multimedia download delivery in cellular broadcast networks. *IEEE Transactions on Broadcasting*, 53, 235 –246.

*Araştırma Makalesi*

## Bilecik için POTGTG Santralinin Potansiyel Değerlendirilmesi

Damla KILIÇ<sup>1\*</sup>, Oğuz ARSLAN<sup>2</sup>

*Geliş / Received: 30/12/2019*

*Revize / Revised: 28/01/2020*

*Kabul / Accepted: 05/02/2020*

### ÖZ

Bu çalışmada, düşük güneş ışınımı değerine sahip bir bölge için güneş santrali tasarımı yapılmıştır. Tasarlanan Parabolik Oluk Tipi Güneş Termal Güç (POTGTG) santralinde Organik Rankine Çevrimine (ORC) göre çalışan bir sistem göz önüne alınmıştır. POTGTG santralının tasarımında Bilecik'in güneş ışınımı değerleri dikkate alınmıştır. Sistem, Güneş Alanı (GA), Termal Enerji Depolama (TED) sistemi ve Güç Bloğundan (GB) oluşmaktadır. Çalışma sıvısı olarak GA, TED, ve GB'nda sırasıyla Therminol VP-1, eriyik tuz ve R141b kullanılmıştır. Bu sistem, termodinamiğin birinci ve ikinci yasalarına göre farklı parametreler göz önüne alınarak analiz edilmiştir. Daha sonra sistemin maliyet analizi Net Bugünkü Değer metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, POTGTG santralının enerji ve ekserji verimlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Sistemin maliyeti 1.270.239.479 TL olarak hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler-** *Parabolik Oluk Tipi Güneş Kolektörleri, Güneş Enerjisi, Organik Rankine Çevrimi, Net Bugünkü Değer*

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: [damla.kilic@bilecik.edu.tr](mailto:damla.kilic@bilecik.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0001-8728-1068>)  
*Makine Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, 11230 Bilecik, Türkiye*

<sup>2</sup>İletişim: [oguz.arslan@bilecik.edu.tr](mailto:oguz.arslan@bilecik.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0001-8233-831X>)

## Potential Assessment of PTTSTP Plant in Bilecik

### ABSTRACT

In this study, a solar power plant design has made for a region with low solar radiation value. In the designed Parabolic Trough Type Solar Thermal Power (PTTSTP) plant has been taken into consideration a system operating according to the Organic Rankine Cycle (ORC). In the design of the PTTSTP plant has taken into consideration the solar radiation values of Bilecik. The system consists of the Solar field (SF), Thermal Energy Storage (TES) and Power Block (PB). The Therminol VP-1, molten salt and R-141b have used as a working fluid in the SF, TES and PB, respectively. This system has been analyzed to considering different parameters according to the first and second laws of thermodynamics. And then cost analysis of the system has been made using the Net Present Value (NPV) method. As a result of this study, the energy and exergy efficiencies of the PTTSTP plant were decreased with the temperature. The cost of the proposed system was calculated as 1.270.239.479 TL.

**Keywords-** *Parabolic Trough Type Solar Collector, Solar Energy, Organic Rankine Cycle, Net Present Value*

## I. INTRODUCTION

The world energy demand is increasing year by year in proportion to the increasing world population. Today 80% of the total energy production in the world is provided by fossil fuels (coal, oil, natural gas, etc.). Although fossil fuels have a high share of energy production, they are exhaustible sources. In addition, the use of these fuels increases the number of harmful gas emissions (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, etc.) and causes the greenhouse effect. Due to this kind of negativity caused by fossil fuels, renewable energy resources (solar, wind, geothermal, etc.), which are environmentally friendly and have unlimited resources, have gained importance in recent years.

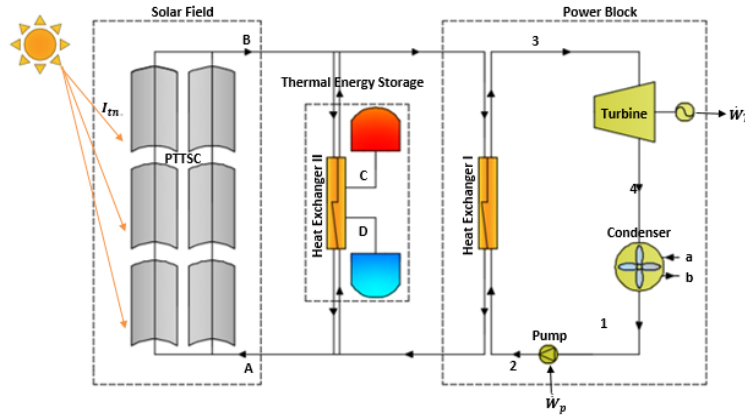
Solar energy has the highest energy potential in renewable energy sources. Solar energy is used to generate heat and electricity. There are two ways to generate electricity using solar energy; Photovoltaic solar cells and Solar power plants. This study is based on solar power plants.

There are many studies on solar power plants in the literature. Some of these studies; Khaliq [1], examined the combined power and cooling cycle with solar energy. He used R141b as the working fluid in the design and analyzed the system according to the first and second laws of thermodynamics. As a result, the average energy efficiency of the system as 15.52% and the exergy efficiency as 7.33% were calculated. Binamer [2], developed the mathematical model of the EES program to evaluate the performance of the integrated solar combined power plant, which is planned to be established in Kuwait. As a result, the efficiency of the plant was higher than the traditional power plant in Kuwait and showed that it could reach more than 66%. Poghosyan and Hassan [3], analyzed the techno-economic aspects of the Parabolic trough solar thermal power plant using SAM (Solar Advisor Model) software. They have also attempted to determine the optimal size of the thermal energy storage and solar field to minimize the contribution of the fuel supply system. De Luca et al. [4], worked on the configuration of two different (with and without TED) parabolic trough solar thermal power plant using thermal oil as primary heat transfer fluid. They examined in terms of annual energy production, annual productivity, capacity factor and total capital cost. Giostri et al. [5], compared the annual energy production and the performance of the design conditions for different solar field technologies. Senturk Acar and Arslan [6], have designed a power plant that operates according to the Organic Rankine Cycle, which is integrated with solar and geothermal energy, taking into account the Simav geothermal area. Then they have made energy and exergy analysis for different configurations of this system. As a result of the research, it has been calculated that 305.713.5 kWh of energy can be produced from the system. Boukelia et al. [7], designed a Parabolic trough type solar thermal power plant using Therminol VP-1 and Molten salt. The system has examined with and without integrated thermal energy storage and fuel backup systems. 8 different configurations created. The configurations are analyzed as Energy, Exergy, Economic and Environmental. As a result, the highest energy efficiency has obtained in the molten salt configuration. This system has thermal energy storage and fossil fuel back-up system. Karanfil and Ozbay [8], performed cost analysis of a 100 kW solar power plant using PV panels for Bilecik city. They also calculated the depreciation times according to the different usage areas of the system. Kumaresan et al. [9], In the present work, solar parabolic trough collector integrated with thermal storage unit is examined as experimental. The highest energy efficiency obtained from the system after 12 hours is 62.5%. Reddy et al. [10], have made the PTTSTP Plant design and used the Therminol VP-1 as the working fluid. They conducted the energy exergy analysis of the system and evaluated it in different operating conditions to optimize the maximum efficiency of the plant. Gürtürk [11], made a cost analysis of a 1 MW solar power plant based on PV in Elazığ. The payback period of the solar power plant is determined as 13 years. Present worth cost of the solar power plant is calculated as 1.156.763 US \$

In this study, a solar power plant design has made for a region with low solar radiation value. In the designed Parabolic Trough Type Solar Thermal Power (PTTSTP) plant has been taken into consideration a system operating according to the Organic Rankine Cycle (ORC) where solar energy is used as a heat source. In addition, the system has supported by a thermal energy storage system that can meet the required energy when solar energy is insufficient. This system has been analyzed to considering different parameters according to the first and second laws of thermodynamics. And then cost analysis of the system has been made using the Net Present Value (NPV) method. According to the obtained results, it has been discussed whether the system is suitable for investment.

## II. MATERIAL AND METHOD

The flow diagram of the designed power plant is given in Fig. 1. The working principle of the system is as follows; The sun's rays coming to the surface of the parabolic collectors are reflected in the receiving pipe in the center of the collector. In this way, the temperature of the fluid entering the parabolic collector rises. Then this fluid transfers heat from the heat exchanger to the refrigerant in the ORC. At high temperature and pressure, the refrigerant exiting the heat exchanger operates the turbine. And in this way, electrical energy is produced.



**Fig.1.** Flow chart of the system

The Therminol VP-1, molten salt and R-141b have used as a working fluid in the solar field (SF), thermal energy storage (TES) and power block (PB), respectively. The properties of the fluids are given in Table 1.

**Table 1.** Properties of fluids used in system design [12,13].

Properties	Therminol VP-1	Molten Salt	R141b
Boiling Point (°C)	257	-	32.05
Freezing Point (°C)	12	221.85	-103.4
Critical Temp. (°C)	400	-	204.35
Critical Pres. (MPa)	-	-	4.21
Density (kg/m <sup>3</sup> )	1068	1840	458.56
C <sub>p</sub> (kJ/kg.K)	1.53	1.56	1.15

Parabolic trough type solar collectors have used in the solar field. The parabolic collectors, since it has a solar tracking system in the east-west direction, allows us to benefit from the sun rays for a longer period of time. The technical details of the parabolic collectors used in the designed system are given in Table 2.

**Table 2.** Technical details of parabolic collectors [14].

Parabolic Collectors	Values
Receiver outside diameter ( $D_{o,r}$ )	0.07 m
Receiver inside diameter ( $D_{o,i}$ )	0.066 m
Heat transfer coefficient inside the receiver ( $h_{fi}$ )	300 W/m <sup>2</sup>
Thermal conductivity of the receiver ( $\kappa$ )	16 W/m °C
Transmissivity of the cover glazing ( $\tau_{cover}$ )	0.90
Effective transmissivity of PTC ( $\tau_{PTC}$ )	0.94
Absorptivity of receiver ( $\alpha_r$ )	0.87
Correction factor for diffuse radiation ( $\gamma$ )	0.95
Single collector width ( $W$ )	1.5
Single collector length ( $L$ )	5

In the design of the PTTSTP plant has taken into consideration the solar radiation values of Bilecik. Bilecik is located between 40.1° latitude and 29.9° longitude and has an average solar radiation value. In this study, the angle of inclination of the collectors was accepted as 45°. Accordingly, monthly radiation values that come to the collector surface used in the calculations are given in Table 3. Values of the south direction given in the table are used in calculations.

**Table 3.** Monthly radiation values.

Months	$I_t$ (W/m <sup>2</sup> )			
	South ( $\gamma=0^\circ$ )	West ( $\gamma=90^\circ$ )	North ( $\gamma=\pm 180^\circ$ )	East ( $\gamma=-90^\circ$ )
January	1142.069	1086.764	1043.463	1085.814
February	1348.330	1304.508	1254.600	1304.508
March	1984.929	1951.733	1886.092	1951.733
April	2395.720	2383.971	2302.019	2383.971
May	2815.625	2821.051	2724.141	2821.051
June	2857.426	2870.575	2773.108	2870.575
July	2877.944	2887.715	2789.137	2887.715
August	2594.872	2589.897	2499.557	2589.897
September	2078.396	2053.756	1987.108	2053.756
October	1635.340	1591.549	1531.613	1591.549
November	1179.004	1127.075	1082.653	1127.075
December	1035.004	978.463	938.887	978.463

As mentioned before, the system consists of a combination of ORC and solar energy. The main parameters of the system design are given in Table 4. The reference state has accepted 298.15 K and 101.325 kPa in the thermodynamic analysis. Different parameters have been taken into account for turbine inlet temperature and pump outlet pressure.

**Table 4.** Main parameters of PTTSTP plant.

Parameters	Values
Number of collectors	500
$T_A$ (°C)	290
$T_B$ (°C)	390
$T_C$ (°C)	380
$T_D$ (°C)	280
$P_2$ (kPa)	700, 850, 1000, 1150, 1300
$T_3$ (°C)	140, 145, 150, 155, 160
$\eta_{th}$	0.88
$\eta_P$	0.8

#### A. Modelling of Parabolic Trough Solar Collectors

The modelling of parabolic trough solar collectors is based on the given in Eq.(1). The rate of useful energy delivered by a single collector is defined as [15]:

$$Q_u = F_R \cdot [S \cdot A_a - A_r \cdot U_L \cdot (T_i - T_a)] \quad (1)$$

Where  $F_R$  is the heat removal factor,  $S$  is the heat absorbed by the receiver,  $A_a$  is the aperture area,  $A_r$  is the receiver area,  $U_L$  is solar collector heat loss coefficient,  $T_i$  is the entering fluid temperature and  $T_a$  is the ambient temperature. Then, the heat absorbed by the receiver is defined as:

$$S = I_t \cdot \eta_r \quad (2)$$

Where,  $I_t$  is the direct irradiation intensity; and  $\eta_r$  is the receiver efficiency defined as:

$$\eta_r = \tau_{cover} \cdot K \cdot \alpha_r \cdot \tau_{PTC} \cdot \gamma \quad (3)$$

$$A_a = W \cdot L \quad (4)$$

$$A_r = \pi \cdot D_{o,r} \cdot L \quad (5)$$

The heat removal factor is given by:

$$F_R = \frac{\dot{m}_i \cdot c_{p,i}}{A_r \cdot U_L} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{U_L \cdot F' \cdot A_r}{\dot{m}_i \cdot c_{p,i}} \right) \right] \quad (6)$$

Where  $\dot{m}_i$  is mass flow rate of the Therminol VP-1 and  $c_{p,i}$  is heat capacity of Therminol VP-1,  $F'$  is the collector efficiency factor defined as;

$$F' = \frac{\frac{1}{U_L}}{\frac{1}{U_L} + \frac{D_{o,r}}{h_{fi} \cdot D_{i,r}} + \left( \frac{D_{o,r}}{2\kappa} + \ln \frac{D_{o,r}}{D_{i,r}} \right)} \quad (7)$$

Where  $D_{o,r}$  is the receiver outside diameter and  $D_{i,r}$  is the receiver inside diameter.

#### B. Energy Analysis

For a continuous flow system, the mass balance is expressed in terms of the mass flow rate entering and exiting the system;



$$\Sigma \dot{m}_i = \Sigma \dot{m}_o \quad (8)$$

Where  $\dot{m}_i$  and  $\dot{m}_o$  are the mass flow rates at inlet and outlet respectively.

For continuous flow systems, the conservation of energy in terms of energy entering and exiting the system;

$$\dot{E}_i = \dot{E}_o \quad (9)$$

In a continuous flow system, the energy conservation equation for the energy transmitted by heat, work and mass is written as follows;

$$\dot{Q} + \dot{W} = \Sigma \dot{m}_o h_o - \Sigma \dot{m}_i h_i \quad (10)$$

Where,  $\dot{Q}$  and  $\dot{W}$  are the net rate of heat and work,  $\dot{m}_o h_o$  and  $\dot{m}_i h_i$  are the enthalpy rates.

Energy efficiency is as follows [16];

$$\eta = \frac{\dot{W}_{net}}{\dot{Q}_i} \quad (11)$$

### C. Exergy Analysis

General exergy balance;

$$\Sigma \dot{E}x_i - \Sigma \dot{E}x_o = \Sigma \dot{E}x_d \quad (12)$$

or

$$\dot{E}x_{heat} + \dot{E}x_{work} + \dot{E}x_{mass,i} - \dot{E}x_{mass,o} = \dot{E}x_d \quad (13)$$

The expression on the right side of equality refers to exergy destruction. The expressions on the left side of the same equation, exergy generated by the heat interaction ( $\dot{E}x_{heat}$ ), exergy generated by the interaction of the work ( $\dot{E}x_{work}$ ) and exergy entering ( $\dot{E}x_{mass,i}$ ) and exiting ( $\dot{E}x_{mass,o}$ ) the mass due to the mass flow is defined as follows;

$$\dot{E}x_{heat} = \Sigma \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \dot{Q} \quad (14)$$

$$\dot{E}x_{work} = \Sigma \dot{W} \quad (15)$$

$$\dot{E}x_{mass,i} = \Sigma \dot{m}_i \psi_i \quad (16)$$

$$\dot{E}x_{mass,o} = \Sigma \dot{m}_o \psi_o \quad (17)$$

Exergy flow is calculated as follows;

$$\psi = (h - h_0) - T(s - s_0) \quad (18)$$

Where  $h_0$  ve  $s_0$  refer to enthalpy and entropy values of the fluid at the dead state pressure and temperature, respectively.

Exergy efficiency can be defined as the ratio of total exergy output to total exergy entry [16];

$$\varepsilon = \frac{\dot{E}x_c}{\dot{E}x_g} = 1 - \frac{\dot{E}x_d}{\dot{E}x_g} \quad (19)$$

#### D. Net Present Value (NPV)

In this method, the cash flows of the project to be invested are determined according to the time value of money. Investments incurred as a result of cash outflow are taken as negative and earnings are taken as positive and a net result is obtained. If the result is negative, the investment project cannot be made and if it is positive, the decision to make is correct.

While cost analysis of the designed system, the cost of the initial investment, the operating cost and the cost of scrap after completing the life of the system have been taken into consideration.

The initial investment cost of the system consists of the cost of the solar field ( $C_{sf}$ ), the cost of the thermal energy storage system ( $C_{ted}$ ), the cost of the power block ( $C_{pb}$ ) and the montage cost ( $C_m$ ).

Total cost ( $C_t$ );

$$C_t = C_{sf} + C_{ted} + C_{pb} \quad (20)$$

$C_{sf}$ ,  $C_{ted}$  and  $C_{pb}$  values have been included to the calculation as 270.00 \$/m<sup>2</sup>, 30.00 \$/kWh and 830.00 \$/kWe, respectively[18]. USD exchange was conducted based on Turkey's Central bank data on August, 2018 (1 USD= 5.27 TL). The cost of montage is taken as 10% of the total cost. Accordingly, the initial investment cost is as given in the equation below;

$$C_i = C_t + C_m \quad (21)$$

In the cost analysis of the plant, the cost of electricity of the pump, personnel expenses, cooling fluid cost, maintenance and repair costs constitute the operating costs of the system [17].

The cost of maintenance and repair of the cooling system is determined as 2% of the initial investment cost [16]. Accordingly, the cost of maintenance and repair;

$$C_{mr} = \frac{C_i}{100} \cdot 2 \quad (22)$$

The labor force requirement of the power plant has been included in the calculations by considering 1 manager, 1 engineer and 9 workers to meet the system operation. The minimum wage average of 2019 is based on (2558.4 TL). According to this, the total annual personnel expenses [17];

$$C_p = 2558.4 \cdot 12 \cdot (5 \cdot 1 + 3 \cdot 1 + 1.5 \cdot 9) \quad (23)$$

While calculating the cost of electricity for the system, the unit cost of electricity was included in accounts as 0.69 TL/kWh. Accordingly, the cost of electricity;

$$C_e = W_p \cdot 0.69 \cdot 24 \cdot 360 \quad (24)$$

The total operating cost of the system;

$$C_o = C_{mr} + C_c + C_p + C_e \quad (25)$$

The scrap cost of the plant was taken as 10% of the initial investment cost. Accordingly, the cost of scrap;

$$C_s = \frac{C_i}{100} \cdot 10 \quad (26)$$

The useful life of the PTTSTP plant has been determined as 20 years and the cost of the system was investigated by the *NPV* method. *NPV* method can be expressed mathematically as follows;

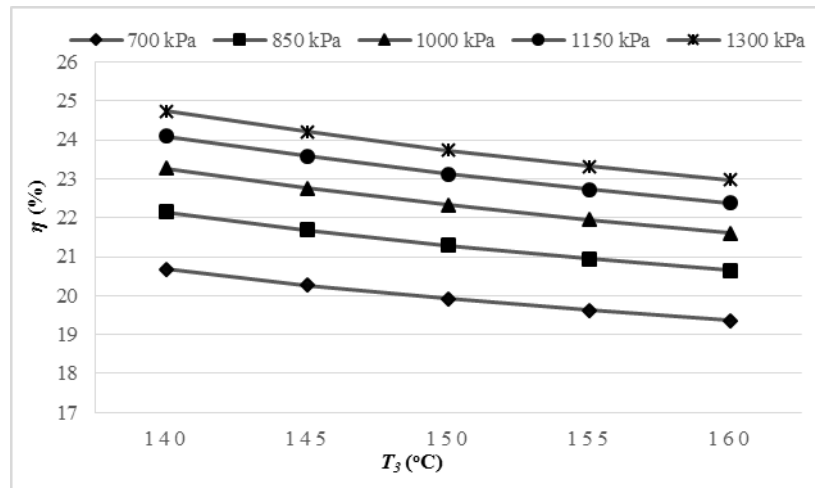
$$NPV = \sum_{t=0}^n \frac{B_t}{(1+r)^t} \quad (27)$$

*NPV*; Net present value, *n*; the useful life of the project,  $B_t$ ; cash flow in  $t$  year,  $r$ ; discount rate.

### III. RESULT AND DISCUSSION

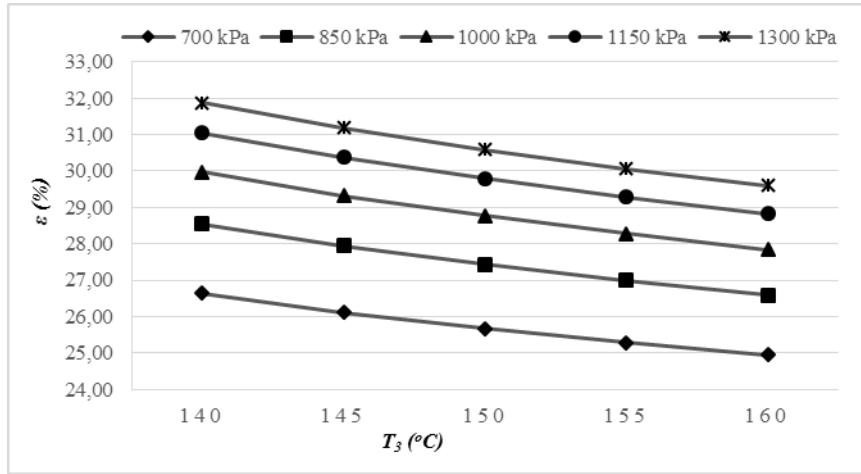
In this study, parametric evaluations were made for pressure values at pump inlet (1) and temperature values at heat exchanger outlet (3) while PTTSTP plant design was performed. The system had established considering that it could be placed 500 collectors on the land of 138.330 m<sup>2</sup> in Bilecik province.

In this context, energy efficiency, exergy efficiency and net power output changes were examined and cost analysis was performed by the *NPV* method. The system was analyzed according to the first and second laws of thermodynamics. Accordingly, the change in energy efficiency according to the temperature  $T_3$  is shown in Fig.2, the change of exergy efficiency according to the temperature  $T_3$  is shown in Fig.3.



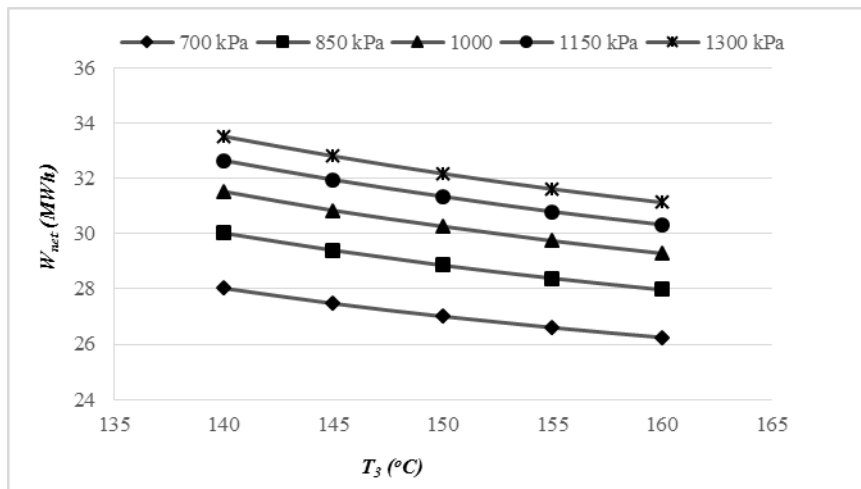
**Fig. 2.** The variation of  $\eta$  versus  $T_3$ .

Figure 2 shows that the energy efficiency of the PTTSTP plant decrease by the increase in working fluid temperature. The energy efficiency of the system ranges between 19.36 and 24.73%. The highest efficiency value is 24.73% at a pressure of 1.3 MPa and at a temperature of 140 °C and the lowest efficiency value is 19.36% at a pressure of 0.7 MPa and at a temperature of 160 °C.



**Fig.3.** The variation of  $\varepsilon$  versus  $T_3$ .

Figure 3 shows that the exergy efficiency of the PTTSTP plant decrease by the increase in working fluid temperature. The exergy efficiency of the system ranges between 24.95 and 31.86%. The highest efficiency value is 31.86% at a pressure of 1.3 MPa and at a temperature of 140 °C and the lowest efficiency value is 24.95% at a pressure of 0.7 MPa and at a temperature of 160 °C.



**Fig.4.** The variation of  $W_{net}$  versus  $T_3$ .

Figure 4 shows that the net electrical energy production values of the PTTSTP plant decrease by the increase in working fluid temperature. The net electrical energy production of the system ranges between 26.25 and 33.52 MWh. The highest the net electrical energy production is calculated 33.52 MWh at a pressure of 1.3 MPa and at a temperature of 140 °C.

When the obtained data were examined, the best values of the system had obtained at a pressure of 1.3 MPa and at a temperature of 140 °C. Accordingly, the data obtained from the cost analysis of the system had given in Table 5. The table does not include the values of the intermediate years.

As a result of the calculations made according to today's values, the values given in Table 5 were obtained. Accordingly, it is possible to reap a profit of 1.270.239.479 TL. As a result, the system is suitable for investment since it can amortize itself within 5 years. But collector prices are expensive for countries with high interest rates. Therefore, it is necessary to take into account parameters such as interest rates and exchange rates that hinder investment.

**Table 5.** NPV analysis of system design (TL)

Investment	Today	5	10	15	20
Solar Field cost	-19.681.481				
TES cost	-61.418.253				
PB cost	-14.408.351				
Total cost	-95.508.086				
Montage cost	-9.550.808				
Scrap cost	-10.505.889				
Initial Investment cost	-105.058.894				
<b>Cash Flow (TL)</b>					
Refrigerant cost	-1.440.835				
Maintenance and repair cost	-2.101.177	-105.058	-105.058	-105.058	-105.058
Personnel expenses	-844.272	-844.272	-844.272	-844.272	-844.272
Electricity Production	198.428.926	198.428.926	198.428.926	198.428.926	198.428.926
Total cash flow	-117.005.619	197.479.595	197.479.595	197.479.595	197.479.595
Discount rate (%13)	1.00	0.54	0.29	0.16	0.09
Cumulative cash flow	-117.005.619	870.392.357	1.857.790.334	2.845.188.310	3.832.586.287
Present Value	-117.005.619	107.184.012	58.175.187	31.575.161	17.137.732
NPV (TL)			1.270.239.479		

#### IV. CONCLUSION

In this study is investigated the applicability of the PTTSTP plant in Bilecik. In this aim, energy, exergy and NPV analysis were conducted. The energy and exergy efficiencies of this system were found as 24.73% and 31.86%, respectively. When the useful life of the PTTSTP plant was determined as 20 years, the NPV value was calculated as 1.270.239.479 TL. According to the results obtained from the analyzes for considered location, it is seen that the location is suitable for solar power plant. However, To invest in the PTTSTP plant only technical parameters such as sunshine time and solar radiation values are not enough. The economic situation of the country should also provide investment conditions.

#### REFERENCES

- [1] Khaliq A. (2017), "Energetic and exergetic performance investigation of a solar based integrated system for cogeneration of power and cooling", *Applied Thermal Engineering*, 112, 1305-1316.
- [2] Binamer, A.O. (2019), "Al-Abdaliya integrated solar combined cycle power plant: Case study of Kuwait, part I", *Renewable Energy*, 131, 923-937.
- [3] Poghosyan, V. and Hassan, M.I. (2015), "Techno-economic assessment of substituting natural gas based heater with thermal energy storage system in parabolic trough concentrated solar power plant", *Renewable Energy*, 75, 152-164.
- [4] Luca, F.D., Ferraro, V., Marinelli, V. (2015). "On the performance of CSP oil-cooled plants, with and without heat storage in tanks of molten salts", *Energy*, 83, 230-239.

- [5] Giostri, A., Binotti, M., et al. (2012). "Comparison of different solar plants based on parabolic trough technology", *Solar Energy*, 86, 1208–1221.
- [6] Acar, M. S., & Arslan, O. (2019). Energy and exergy analysis of solar energy-integrated, geothermal energy-powered Organic Rankine Cycle. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 137(2), 659-666.
- [7] Boukelia, T.E., Mecibah, M.S., Kumar, B.N., Reddy, K.S. (2015). "Investigation of solar parabolic trough power plants with and without integrated TES (thermal energy storage) and FBS (fuel backup system) using thermic oil and solar salt", *Energy*, 88, 292-303.
- [8] Özbay, H., & Karafil, A. (2019). "Cost Analysis of PV Power Plant for Bilecik City", *BSEU Journal of Science*, 6(2).
- [9] Kumaresan, G., Sridhar, R. and Velraj, R. (2012). "Performance studies of a solar parabolic trough collector with a thermal energy storage system", *Energy*, 47, 395-402.
- [10] Siva Reddy, V., Kaushik, S.C. , Tyagi, S.K. (2012). "Exergetic analysis and performance evaluation of parabolic trough concentrating solar thermal power plant (PTCSTPP)", *Energy*, 39, 258-273.
- [11] Gürtürk, M. (2019). Economic feasibility of solar power plants based on PV module with levelized cost analysis. *Energy*, 171, 866-878.
- [12] Cakici, D.M. (2016). "Thermal Modeling of A Geothermal Powered Organic Rankine Cycle Integrated With Parabolic Trough Solar Collectors", *Master of Science*, Izmir, Turkey.
- [13] Sohal M.S., Ebner, M.A., Sabharwall, P., Sharpe, P. (2010). "Engineering Database of Liquid Salt Thermophysical and Thermochemical Properties", Idaho National Laboratory.
- [14] Yuksel, Y.E. (2018). "Thermodynamic assessment of modified Organic Rankine Cycle integrated with parabolic trough collector for hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 5832-5841.
- [15] Kalogirou, S.A., *Solar energy engineering: Process and system*. USA: Elsevier.
- [16] Cengel, Y.A., Boles M.A. (1996), *Thermodynamics: An Engineering Approach* Translation from 2nd Edition, Translated by: Taner Derbentli, McGraw-Hill- Literature Publishing, İstanbul.
- [17] Tugcu, A., Arslan, O., Kose, R., Yamankaradeniz, N. (2016). "Thermodynamics and Economical Analysis of Geothermal Assisted Absorption Refrigeration System: Simav Case Study", *Journal of Heat Science and Technique*, 36, 1, 143-159.
- [18] Boukelia, T. E., Arslan, O., & Mecibah, M. S. (2017). Potential assessment of a parabolic trough solar thermal power plant considering hourly analysis: ANN-based approach. *Renewable Energy*, 105, 324-333.

*Araştırma Makalesi - Research Article*

## Laboratuvarın Sesin Nesnel Parametreleri Açısından Değerlendirilmesi: KTÜ Örneği

Mustafa KAVRAZ<sup>1\*</sup>, Öznur KABİL<sup>2</sup>

*Geliş / Received: 17/07/2019*

*Revize / Revised: 10/12/2019*

*Kabul / Accepted: 03/01/2020*

### ÖZ

Çalışma kapsamında, KTÜ Fizik Bölümü Bilgisayar Laboratuvarı ile Kimya Bölümü Analitik Kimya Laboratuvarı akustik açıdan incelenmiştir. Öncelikle mekanların mevcut durumları için akustik değerlendirmeler, sesin nesnel parametrelerinden; reverberasyon süresi (RT), erken düşme süresi (EDT), belirginlik (D<sub>50</sub>), sesin anlaşılabilirlik indeksine (STI) göre yapılmıştır. Çalışmada üç boyutlu simülasyon tekniği yöntemi uygulanmış olup simülasyon programı olarak ODEON version 10 Acoustic Software kullanılmıştır. Üç boyutlu modelin hazırlanması ise SketchUp8'de gerçekleştirilmiştir. Akustik açıdan optimum aralıklar dışında kalan değerlerin optimum düzeye getirilmesi için mekanların yüzeylerinde malzeme değişiklikleri yapılmış ve tüm nesnel parametreler optimum düzeyde elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler- Akustik, Laboratuvar, Sesin Nesnel Parametreleri, Simülasyon**

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: [mkavraz@ktu.edu.tr](mailto:mkavraz@ktu.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0001-9556-1916>)

Mimarlık Bölümü, Karadeniz Teknik Üniversitesi, KTÜ Mimarlık Fakültesi Mimarlık Bölümü, TRABZON

<sup>2</sup>İletişim: [oznurylz@hotmail.com](mailto:oznurylz@hotmail.com) (<https://orcid.org/0000-0002-7197-2005>)

Mimarlık Bölümü, Karadeniz Teknik Üniversitesi, KTÜ Mimarlık Fakültesi Mimarlık Bölümü, TRABZON



## **Evaluation Of The Laboratories In Terms Of Objective Parameters Of Sound: KTÜ Case**

### **ABSTRACT**

In this study, Computer Laboratory in Physics Department and Analytical Chemistry Laboratory in Chemistry Department in KTU were examined acoustically. First of all, the acoustic evaluations of the current situation of the spaces were made according to the objective parameters of sound; reverberation time (RT), early fall time (EDT), prominence (D50), according to the intelligibility index of sound (STI). In the study, three-dimensional simulation technique method was applied and ODEON version 10 Acoustic Software was used as simulation program. The three-dimensional model was prepared in SketchUp8. In order to optimize to the values outside of the optimum range as acoustic, material changes were made on the surfaces of the spaces and all objective parameters were obtained at the optimum level.

**Keywords- Acoustic, Laboratory, Objective Parameters of Sound, Simulation**

## I. GİRİŞ

Eğitim; bireyin davranışlarında, kendi yaşantısı yoluyla ve kasıtlı olarak istenilen yönde değişim gösterme sürecidir [1]. Eğitim etkinliklerinin yapıldığı ve temel fonksiyonu bilgi aktarma olan mekanların yapı fiziği gereksinimi bakımından konforlu koşullara ve donanımına sahip olması, eğitim kalitesini de olumlu yönde etkilemektedir. Bu anlamda, eğitim sürecinin devamlılığı ve kalitesinin sürdürülebilirliği açısından, eğitim faaliyetlerinin gerçekleştiği mekanların işitsel konfor koşulları yani akustik kalitesi en önemli tasarım parametreleri arasında yer almaktadır [2]. Mekanların akustik kalitesinin belirlenebilmesi için ölçme, bilgisayar simülasyon ve maket modelleme teknikleri yöntemleriyle denetimler gerçekleştirilebilmektedir. Özellikle tasarım aşamasında olan mekanlar için yaygın şekilde bilgisayar simülasyon tekniği kullanılmaktadır. Yapılan denetimler uygulamaya yönelik olduğu gibi bilimsel çalışmalar kapsamında da yapılmaktadır. Atça vd., (2013) tarafından yapılan çalışmada, İzmir İleri Teknoloji Enstitüsü Matematik Bölümü Amfisinin işitsel, görsel ve ısı konfor koşullarına ilişkin problemleri incelenmiştir. Çalışmada, bu problemlerin başarımlı tasarımı odaklı tasarım yöntemi ile yani daha tasarım aşamasındayken benzetim araçları (simülasyon) kullanılarak kolaylıkla öngörülebileceği ve önlenebileceği ortaya konulmuştur [3]. Karaman ve Üçkaya (2015) tarafından yapılan çalışmada, Dokuz Eylül Üniversitesi Mimarlık Fakültesi'nde bir adet stüdyo ve bir adet dersliğin mevcut durumdaki hacim akustiği koşulları öznel ve nesnel yöntemler kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar doğrultusunda çözüm önerileri geliştirilmiştir [2]. Özçetin vd., (2015) tarafından yapılan çalışmada, Bozok Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Mimarlık Bölümü'nde yer alan sınıfların mevcut durumları akustik konfor koşulları açısından yerinde ölçüm metodu ile incelenmiş, optimum olmayan koşulların iyileştirilmesi için sürdürülebilir yapı malzemelerin kullanılmasına yönelik önerilerde bulunulmuştur [4].

Bu çalışma kapsamında, Karadeniz Teknik Üniversitesi Kanuni Kampüsü'nde yer alan Fizik Bölümü Bilgisayar Laboratuvarı ile Kimya Bölümü Analitik Kimya Laboratuvarının akustik özellikleri ODEON version 10 bilgisayar programında belirlenerek mevcut durum için akustik sorunlar ortaya konulmuş ve sonraki süreçte bu sorunlar çözülmüştür. Bu bağlamda reverberasyon süresi (RT), erken düşme süresi (EDT), belirginlik ( $D_{50}$ ) ve sesin anlaşılabilirlik indeksi (STI) nesnel parametreleri değerlendirilmiştir.

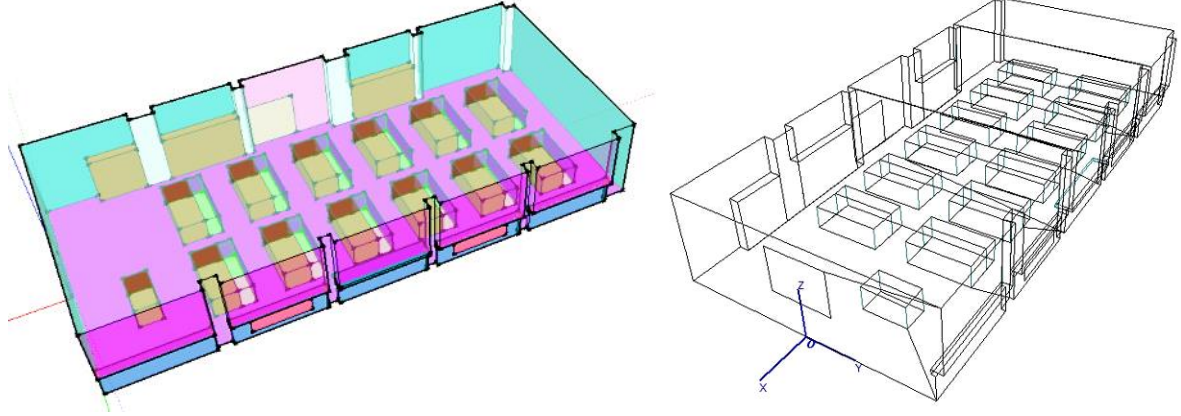
Kaynağından yayılan sesin mekan içindeki yansımalarla birlikte denge konumuna gelmesinden sonra, ses kaynağının sönümlenmesini takiben düzeyinin 60 dB azalmaya kadar geçen süre Reverberasyon Süresi (RT) olarak ifade edilmektedir [5]. Yine aynı şekilde ses kaynağının sönümlenmesini takiben düzeyinin 10 dB azalmaya kadar geçen sürenin 6 katı Erken Düşme Süresi (EDT) olarak ifade edilmektedir [6]. Bir mekanda ses kaynağının sönümlenmesinden sonraki 50 ms içinde yansiyarak alıcıya ulaşan seslerin enerjisinin alıcıya yansiyarak ulaşan toplam seslerin enerjisine oranı Belirginlik ( $D_{50}$ ) olarak ifade edilmektedir [7]. Sesin Anlaşılabilirlik Endeksi (STI) ise konuşmadaki net olarak anlaşılabilen hecelerin oranına odaklanan bir parametredir [8].

## II. YAPILAN ÇALIŞMALAR

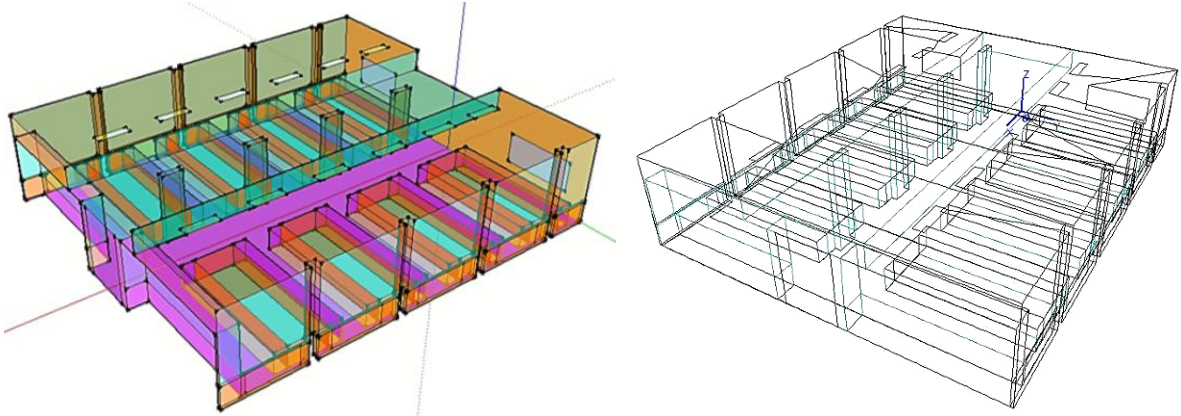
Çalışma kapsamında öncelikle laboratuvarların röloveleri alınmış, iç mekan yüzey kaplama malzemeleri belirlenmiş ve üç boyutlu modelleri SketchUp8'de hazırlanmıştır. Boyu 18,50 m, eni 8,70 m, yüksekliği 3,10 m olan Fizik Bölümü Bilgisayar Laboratuvarının hacmi 453 m<sup>3</sup>tür. Laboratuvar 48 kişi kapasitesinde olup, kişi başına yaklaşık 1,10 m<sup>3</sup> hacim düşmektedir. Dikdörtgen prizma formundaki laboratuvarın zemini seramik, duvarların ve tavanın yüzeyleri ise sıva üzerine boya kaplıdır. Laboratuvarın boyu doğrultusunda; koridor duvarındaki iki kolon arasında, sadece kanadı ahşap cam bir kapı, cephe duvarında ise kolonlar arasında pencere yer almaktadır. Eni doğrultusundaki duvarda projektör perdesi bulunmaktadır. Şekil 1'de Bilgisayar Laboratuvarına ait üç boyutlu modeller yer almaktadır.

Boyu 15,75 m, eni 13,50 m, yüksekliği 3,56 m olan Kimya Bölümü Analitik Kimya Laboratuvarının hacmi 728 m<sup>3</sup>tür. Laboratuvar 80 kişi kapasitesinde olup, kişi başına yaklaşık 9,1 m<sup>3</sup> hacim düşmektedir. Dikdörtgen prizma formundaki laboratuvarın zemini dökme mozaik, duvarların ve tavanın yüzeyleri ise sıva

üzerine boya kaplıdır. Fakat tavanın orta kısmı, ahşap malzemeyle asma tavan olarak uygulanmıştır. Laboratuvarın eni doğrultusunda; koridor duvarında bir adet cam kapı, diğer duvarında ise yazı tahtası ve pano yer almaktadır. Dış cephedeki her iki duvarında kolonlar arasında pencere yer almaktadır. Aydınlatma elemanı olarak sıva üstü aydınlatma armatürü kullanılmıştır. Şekil 1'de Analitik Kimya Laboratuvarına ait üç boyutlu modeller yer almaktadır.



Fizik Bölümü Bilgisayar Laboratuvarı



Kimya Bölümü Analitik Kimya Laboratuvarı

Şekil 1. Laboratuvarların Odeon v.10 için hazırlanan modelleri

Laboratuvarların iç mekan yüzeylerinde kullanılan kaplama malzemeleri Tablo 1 ve Tablo 3'de yer almaktadır. Optimum aralıkta elde edilemeyen nesnel parametre değerlerinin optimum aralıkta elde edilebilmesi amacıyla Fizik Bölümü Bilgisayar Laboratuvarının iyileştirme çalışması için değiştirilen malzemeler ise Tablo 2'de yer almaktadır. Optimum aralık değerlendirilmesi 500 Hz (orta frekans bölgesi) için gerçekleştirilmiştir.

**Tablo 1.** Fizik Bölümü Bilgisayar Laboratuvarının iç mekan yüzeylerinde kullanılan malzemeler ve 63-8000 Hz oktav bant frekans aralığındaki ses yutma katsayıları

NO	Yüzey	Malzeme Kodu	Malzeme	Ses yutma Katsayıları							
				63 Hz	125 Hz	250 Hz	500 Hz	1000 Hz	2000 Hz	4000 Hz	8000 Hz
2	Tavan	102*	B.A.+Sıva+Boya	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
3	Tezgah	2001*	Mermer Malzeme	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
4	Duvar	1001*	Tuğla+Sıva+Boya	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.05	0.07	0.07
6	Dinleyici	11008*	Öğrenci	0.62	0.62	0.72	0.8	0.83	0.84	0.85	0.85
7	Pencere	10001*	Tek cam	0.18	0.18	0.06	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02
9	Öğrenci Masası	3004*	Ahşap	0.15	0.15	0.11	0.1	0.07	0.06	0.07	0.07
10	Kapı	10007*	Ahşap	0.14	0.14	0.1	0.06	0.08	0.1	0.1	0.1
11	Kalorifer Peteği	5000*	Metal	0.4	0.3	0.25	0.2	0.1	0.1	0.15	0.15
12	Denizlik	14308**	Dökme mozaik	0.01	0.01	0.01	0.015	0.02	0.02	0.02	0.02
13	Zemin Döşemesi	14307**	Seramik	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
14	Perde	8005*	Pamuklu kumaş	0.3	0.3	0.45	0.65	0.56	0.59	0.71	0.71

**Tablo 2.** Fizik Bölümü Bilgisayar Laboratuvarının iyileştirme çalışması için değiştirilen malzemeler ve 63-8000 Hz oktav bant frekans aralığındaki ses yutma katsayıları

NO	Yüzey	Malzeme Kodu	Malzeme	Ses yutma Katsayıları							
				63 Hz	125 Hz	250 Hz	500 Hz	1000 Hz	2000 Hz	4000 Hz	8000 Hz
2	Tavan	14302	Taş yünü karo levha	0.28	0.29	0.33	0.53	0.73	0.86	0.92	0.92
13	Zemin Döşemesi	7004	Halı	0.02	0.02	0.06	0.14	0.37	0.6	0.65	0.65
15	Aydınlatma Elemanı	14306	Sıva altı aydınlatma armatürü	0.2	0.12	0.1	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02

**Tablo 3.** Kimya Bölümü Analitik Kimya Laboratuvarının iç mekan yüzeylerinde kullanılan malzemeler ve 63-8000 Hz oktav bant frekans aralığındaki ses yutma katsayıları

Hacim Akustiği Parametresi	Kimya Bölümü Analitik Kimya Lab.	Optimum (minimum)			Optimum (maximum)	
RT	Mevcut	0,65			0,91	
	Malzeme değişikliği	0,65			0,91	
EDT <sub>mid</sub>	Mevcut	0,515			0,801	
	Malzeme değişikliği	0,515			0,801	
D <sub>50</sub>	Her iki durum için	0,50 ≤				
		0-0.3	0.3-.45	0.45-0.6	0.6-0.75	0.75-1.0
STI	Her iki durum için	Kötü	Zayıf	Orta	İyi	Mükemmel

\* : [9]

\*\* : [10]

Üç boyutlu modelleri hazırlanan laboratuvarlar Odeon Version 10 simülasyon programına aktarılmış ve program kapsamında sırasıyla aşağıdaki işlemler gerçekleştirilmiştir;

Öncelikle model yüzeylerine genel malzeme ataması yapılmış, yüzeylerin birleşim hatlarından ses kaçıışı kontrol edilmiş ve sonrasında mevcut yüzeylerde var olan malzemelerin atamaları yapılmıştır. Global reverberasyon süresi elde edildikten sonra oda akustiği hesap parametrelerine ait değerlerin atamaları gerçekleştirilmiştir. Program koşuturduktan sonra sesin nesnel parametrelerine ait sayısal değerler elde edilmiştir [11].

Simülasyon programında noktasal ses kaynağı kullanılmış olup kaynak; aks eksenini üzerinde, sahne zemininden 1.50 m. yükseklikte ve sahne önünden 1.5 m. arka duvar yönünde konumlandırılmıştır. Çalışma düzleminde öğrencilerin konumu 0.50x0.50 m. gridler şeklinde yerleştirilirken alıcıların konum yükseklikleri zemin düzleminde 1.20 m. üst kot olarak belirlenmiştir.

### III. SESİN NESNEL PARAMETRE DEĞERLERİ

Program çalıştırdıktan sonra sesin nesnel parametre değerlerine ait elde edilen sonuçlar öncelikle optimum değer aralıkları ile karşılaştırılmıştır. Sonrasında ise optimum sınır değerler dışında kalan nesnel parametre değerlerinin optimum düzeylerde elde edilebilmesi için mekan yüzeylerinde malzeme değişiklikleri yapılmıştır.

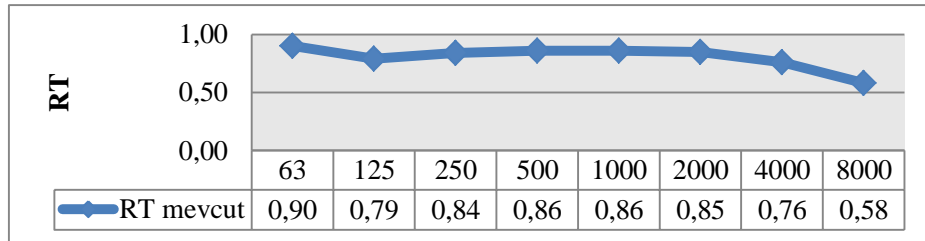
#### I. Fizik Bölümü Bilgisayar Laboratuvarının Mevcut Durumu için Elde Edilen Sesin Nesnel Parametrelerinin Değerlendirilmesi

Fizik Bölümü Bilgisayar Laboratuvarının akustik konfor koşullarının incelenmesi için kullanılan sesin nesnel parametrelerine ait optimum değer aralıkları, mekanın mevcut durumu ve iyileştirme çalışması doğrultusunda yapılan malzeme değişikliğinden sonraki durumu için Tablo 4'de verilmiştir.

**Tablo 4.** Fizik Bölümü Bilgisayar Laboratuvarının mevcut ve malzeme değişikliğinden sonraki durumu için sesin nesnel parametrelerine ait optimum değer aralıkları, [12], [13], [7], [14], [5]

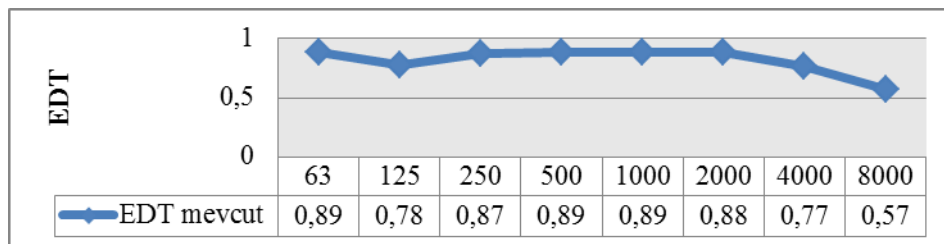
Hacim Akustiği Parametresi	Fizik Bölümü Bilgisayar Lab.	Optimum (minimum)				Optimum (maximum)
RT	Mevcut	0,60				0,88
	Malzeme değişikliği	0,58				0,86
EDT <sub>mid</sub>	Mevcut	0,46				0,768
	Malzeme değişikliği	0,438				0,746
D <sub>50</sub>	Her iki durum için	0,50 ≤				
		0-0.3	0.3-0.45	0.45-0.6	0.6-0.75	0.75-1.0
STI	Her iki durum için	Kötü	Zayıf	Orta	İyi	Mükemmel

a. *Reverberasyon Süresi (RT)*: Bilgisayar Laboratuvarının mevcut durumu için RT değeri 500 Hz'de (orta frekans bölgesi) 0,86 sn. olarak elde edilmiştir (Şekil 2). Orta hacimli mekan kapsamında incelenen ve 453 m<sup>3</sup> hacme sahip olan laboratuvarın, orta frekans bölgesinde optimum RT değeri 0,60 ile 0,88 sn. aralığındadır (Tablo 4). Belirtilen değer aralıklarına göre, RT değeri optimum düzeyde elde edilmiştir.



**Şekil 2.** Oktav band frekanslarda elde edilen RT değerleri

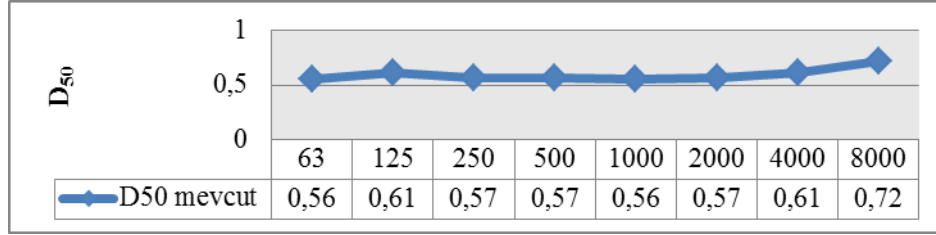
b. *Erken Düşme Süresi (EDT)*: Bilgisayar Laboratuvarının mevcut durumu için EDT değeri 500 Hz'de (orta frekans bölgesi) 0,89 sn. olarak elde edilmiştir (Şekil 3). Optimum EDT değeri ise, orta frekans bölgesinde 0,46 ile 0,768 sn. aralığındadır (Tablo 4). Belirtilen değer aralıklarına göre, laboratuvarın mevcut durumu için EDT değeri, optimum düzeyin üzerinde elde edilmiştir.



**Şekil 3.** Oktav band frekanslarda elde edilen EDT değerleri

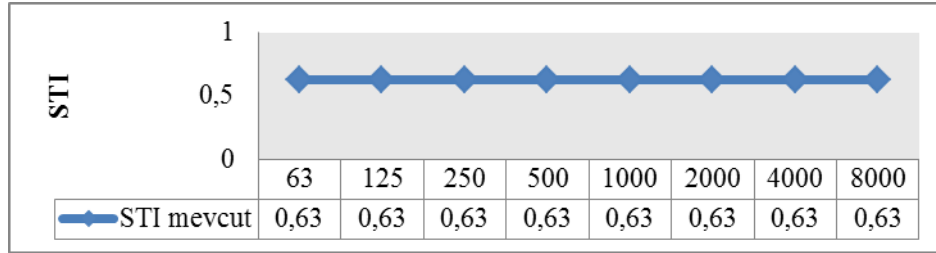


c. *Ayrırt Edilebilirlik ( $D_{50}$ )* : Bilgisayar Laboratuvarının mevcut durumu için  $D_{50}$  0,57 olarak elde edilmiştir (Şekil 4). Bu değer  $D_{50}$  optimum alt sınır değerinin üzerindedir. Laboratuvarın mevcut durumu için %50'nin üzerinde olan  $D_{50}$  parametresine göre, %90 konuşmanın belirginliğinin yeterli düzeyde olduğu belirlenmiştir (Tablo4).



Şekil 4. Oktav band frekanslarda elde edilen  $D_{50}$  değerleri

d. *Ses İletim İndeksi (STI)*: Bilgisayar Laboratuvarının mevcut durumu için STI değeri 0,63 olarak elde edilmiştir (Şekil 5). Elde edilen STI değeri anlaşılabilirliğin iyi düzeyde olduğu 0,60 ile 0,75 aralığındadır (Tablo 4).



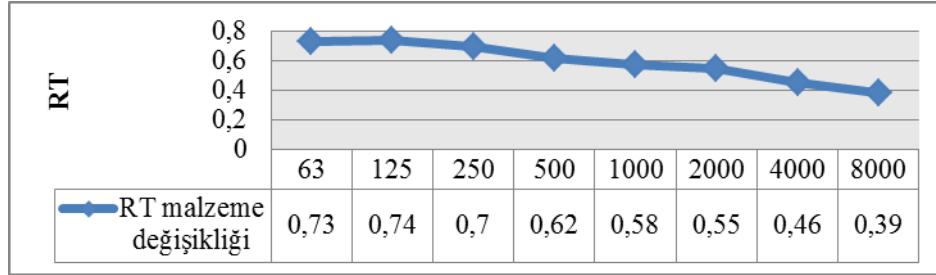
Şekil 5. Oktav band frekanslarda elde edilen STI değerleri

## II. Fizik Bölümü Bilgisayar Laboratuvarı için İyileştirme Çalışması

Fizik Bölümü Bilgisayar Laboratuvarı için elde edilen EDT değerini optimum düzeye,  $D_{50}$  ve STI değerlerini daha iyi düzeylere getirmek amacıyla mekan yüzeylerinde bazı malzeme değişiklikleri yapılmıştır. Malzeme değişikliğinde genel olarak alçak frekanslardan yüksek frekanslara doğru ses yutuculukları giderek artış gösteren malzemeler seçilmiştir. Döşemede: halı, tavanda: taş yünü karo levhalar kullanılmıştır. Tavanda kullanılan taş yünü asma tavan uygulaması ile uyumlu şekilde, sıva altı aydınlatma armatürü kullanılmıştır (Tablo 2). İyileştirme çalışması kapsamında Bilgisayar Laboratuvarının Sketchup 8 programı ile yeniden modellenmesi yapılmış ve ODEON V10 programında simülasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sesin nesnel parametre değerlerine göre sonuçlar tekrar değerlendirilmiştir.

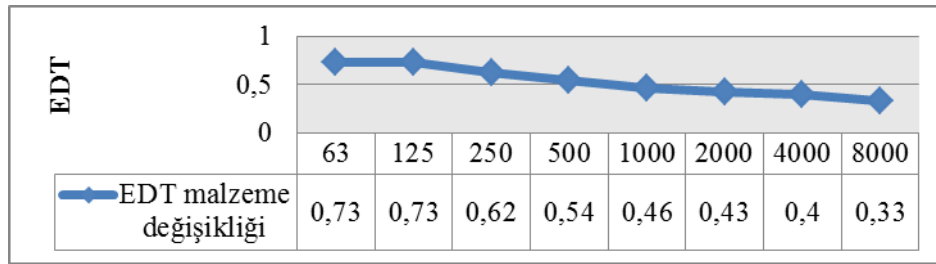
a. *Reverberasyon Süresi (RT)*: Malzeme değişikliği ile meydana gelen tavan formundaki değişiklik sonucunda mekanın hacmi  $400 \text{ m}^3$ 'e düşmüştür. Belirtilen hacme sahip olan bir mekandaki optimum RT değerinin 0,58 ile 0,86 sn. aralığında olması gerekmektedir (Tablo 4). Bu değer aralığına göre, malzeme değişikliği sonrasında da RT değeri 0,62 sn. ile optimum düzeyde elde edilmiştir (Şekil 6).





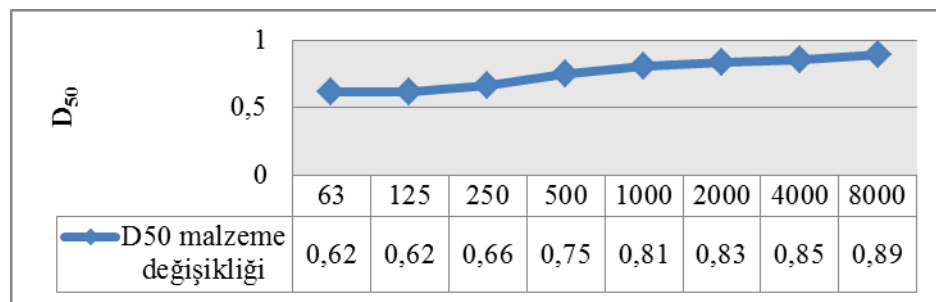
Şekil 6. Oktav band frekanslarda elde edilen RT değerleri

b. *Erken Düşme Süresi (EDT)*: Laboratuvar için malzeme değişikliğinden sonraki optimum EDT değeri 0,438 ile 0,746 sn. aralığındadır (Tablo 4). Dersliğin mevcut durumu için optimum değer aralıklarında olmayan EDT değeri (0,89 sn.), malzeme değişikliğinden sonra 0,54 sn. değeri ile optimum düzeyde elde edilmiştir (Şekil 7).



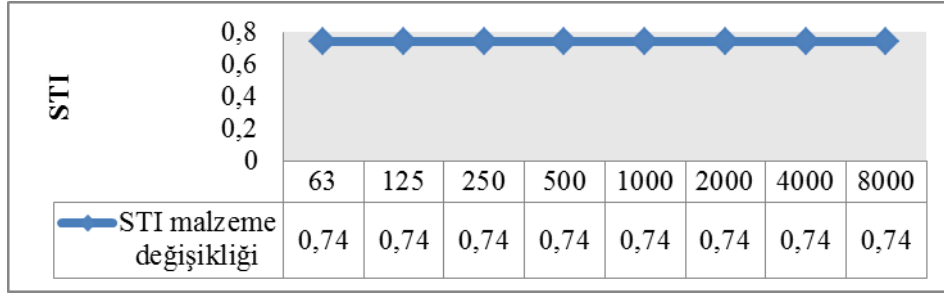
Şekil 7. Oktav band frekanslarda elde edilen EDT değerleri

c. *Ayrırt Edilebilirlik (D<sub>50</sub>)*: Malzeme değişikliğinden sonra elde edilen D<sub>50</sub> değerinde (0,75) mevcut durumdaki D<sub>50</sub> değerine (0,57) göre artış meydana gelmiştir (Şekil 8). Değişiklik sonrasında, laboratuvar için konuşmanın belirginliğinin mevcut duruma göre daha iyi olduğu belirlenmiştir.



Şekil 8. Oktav band frekanslarda elde edilen D50 değerleri

d. *Ses İletim İndeksi (STI)*: Laboratuvarda yapılan malzeme değişikliğinden sonra elde edilen STI değeri (0,74) anlaşılabilirliğin iyi düzeyde olduğu 0,60 ile 0,75 değer aralığındadır ve mevcut durumdaki STI değerine (0,63) göre değerinde artış elde edilmiştir (Şekil 9).



Şekil 9. Oktav band frekanslarda elde edilen STI değerleri

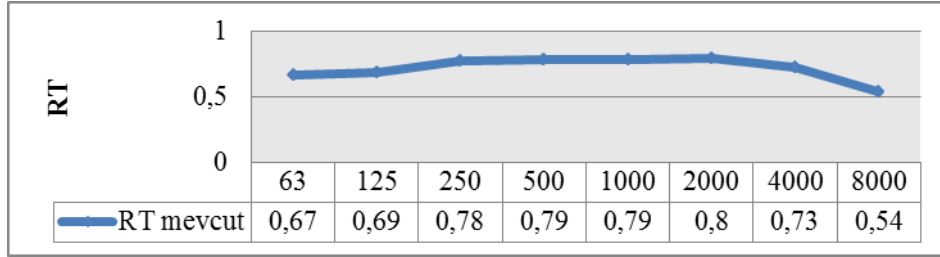
### III. Kimya Bölümü Analitik Kimya Laboratuvarının Mevcut Durumu için Elde Edilen Sesin Nesnel Parametrelerinin Değerlendirilmesi

Kimya Bölümü Analitik Kimya Laboratuvarının akustik konfor koşullarının incelenmesi için kullanılan sesin nesnel parametrelerine ait optimum değer aralıkları, mekanın mevcut durumu ve iyileştirme çalışması doğrultusunda yapılan malzeme değişikliğinden sonraki durumu için Tablo 5’de verilmiştir.

**Tablo 5.** Kimya Bölümü Analitik Kimya Laboratuvarının mevcut ve malzeme değişikliğinden sonraki durumu için sesin nesnel parametrelerine ait optimum değer aralıkları; [12], [13], [7], [14], [5]

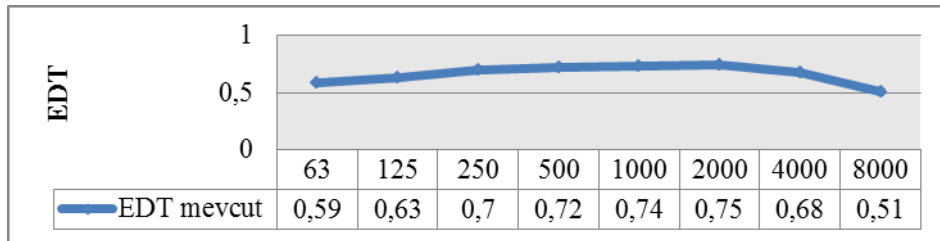
Hacim Akustiği Parametresi	Kimya Bölümü Analitik Kimya Lab.	Optimum (minimum)			Optimum (maximum)	
RT	Mevcut	0,65			0,91	
	Malzeme değişikliği	0,65			0,91	
EDT <sub>mid</sub>	Mevcut	0,515			0,801	
	Malzeme değişikliği	0,515			0,801	
D <sub>50</sub>	Her iki durum için	0,50 ≤				
STI	Her iki durum için	0-0.3	0.3-.45	0.45-0.6	0.6-0.75	0.75-1.0
		Kötü	Zayıf	Orta	İyi	Mükemmel

a. *Reverberasyon Süresi (RT)*: Analitik Kimya Laboratuvarının mevcut durumu için RT değeri 500 Hz’de (orta frekans bölgesi) 0,79 sn. olarak elde edilmiştir (Şekil 10). Büyük hacimli mekan kapsamında incelenen ve 728 m<sup>3</sup> hacme sahip olan laboratuvarın, orta frekans bölgesindeki optimum RT değeri 0,65 ile 0,91 sn. aralığındadır (Tablo 5). Belirtilen değer aralıklarına göre, RT değeri optimum düzeyde elde edilmiştir.



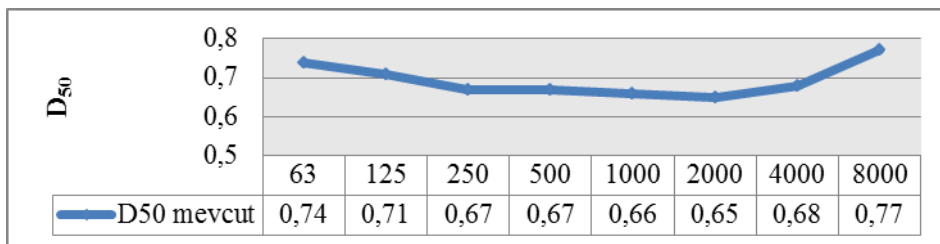
Şekil 10. Oktav band frekanslarda elde edilen RT değerleri

b. *Erken Düşme Süresi (EDT)*: Analitik Kimya Laboratuvarının mevcut durumu için EDT değeri 500 Hz'de (orta frekans bölgesi) 0,72 sn. olarak elde edilmiştir (Şekil 11). Optimum EDT değeri ise, orta frekans bölgesinde 0,515 ile 0,801 sn. aralığındadır (Tablo 5). Belirtilen değer aralığına göre, laboratuvarın mevcut durumu için EDT değeri, optimum düzeyde elde edilmiştir.



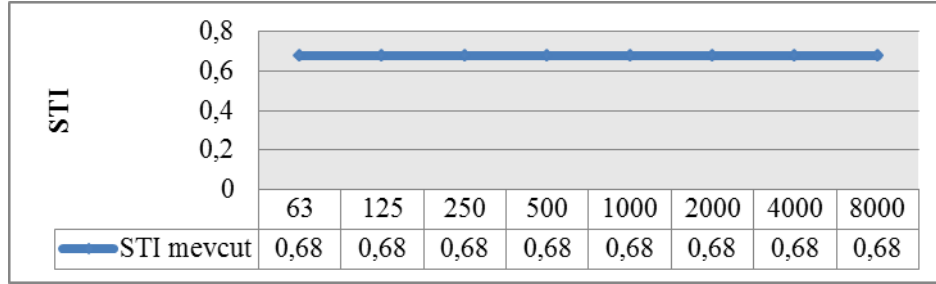
Şekil 11. Oktav band frekanslarda elde edilen EDT değerleri

c. *Ayrırt Edilebilirlik (D<sub>50</sub>)*: Analitik Kimya Laboratuvarının mevcut durumu için D<sub>50</sub> değeri 0,67 olarak elde edilmiştir (Şekil 12). Bu değer D<sub>50</sub> optimum alt sınır değerinin üzerindedir. Laboratuvarın mevcut durumu için %50'nin üzerinde olan D<sub>50</sub> parametresine göre, %90 konuşmanın belirginliğinin yeterli düzeyde olduğu belirlenmiştir.



Şekil 12. Oktav band frekanslarda elde edilen D50 değerleri

d. *Ses İletim İndeksi (STI)*: Analitik Kimya Laboratuvarının mevcut durumu için STI değeri 0,68 olarak elde edilmiştir (Şekil 13). Elde edilen STI değeri anlaşılabilirliğin iyi düzeyde olduğu 0,60 ile 0,75 aralığındadır (Tablo 5).



Şekil 13. Oktav band frekanslarda elde edilen STI değerleri

#### IV. SONUÇLAR

KTÜ Fizik Bölümü Bilgisayar Laboratuvarı ile Kimya Bölümü Analitik Kimya Laboratuvarı ODEON version10 ile sesin nesnel parametere değerlerine bağlı olarak akustik açıdan değerlendirilmiştir. Fizik Bölümü Bilgisayar Laboratuvarı için yapılan değerlendirmede EDT değeri optimum aralık dışında elde edilmiş ve mekan yüzeylerinde yapılan değişikliklerle bu parametre değeri optimum düzeyde edilmiştir. Bunun yanı sıra D50 ve STI parametre değerleri ise daha iyi düzeylerde elde edilmişlerdir. Kimya Bölümü Analitik Kimya Laboratuvarı için elde edilen sesin nesnel parametre değerlerine göre yapılan değerlendirmede ise tüm parametrelerin optimum düzeyde olduğu belirlenmiş ve herhangi bir değişikliğe gerek duyulmadığı belirlenmiştir.

#### TEŞEKKÜR:

Bu çalışma, 2009.120.001.1 No'lu Proje kapsamında KTÜ - BAP Birimi tarafından desteklenmiştir. Aynı zamanda, KTÜ Mimarlık Anabilim Dalında "Eğitim Yapılarındaki İç Mekanların Bilgisayar Simülasyon Yöntemi ile Akustik Açıdan İncelenmesi, Değerlendirilmesi ve Düzenlenmesi: KTÜ Örneği" isimli Yüksek Lisans Tezi kapsamında yapılmıştır.

#### KAYNAKLAR

- [1] Ertürk, S. (1972). Eğitim Program Geliştirme, Yelkentepe Yayını:4, Ankara.
- [2] Karaman, Ö.Y. ve Üçkaya, N.B. (2015). Eğitim Mekanlarında Akustik Konfor: Dokuz Eylül Üniversitesi Mimarlık Fakültesi Örneği. *Megaron*, 10(4), 503-521.
- [3] Atça, E., İlal, M.E., Başaran, T., Kazanasmaz, T., Arsan, Z.,D., (2013). Başarım Odaklı Tasarım: Tasarımın Erken Evrelerinde Benzetim Araçlarının Önemi, 11. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, Nisan, İzmir, Bildiriler Kitabı: 1411-1422.
- [4] Özçetin, Z., Demirel F., Pektaş S., Eminel M., 2015. Eğitim Yapılarında Sürdürülebilir Malzeme ve Akustik Konfor Koşullarının Sağlanmasına Yönelik Bir Çalışma, 2. International Sustainable Buildings Symposium, 28-30 Mayıs, Ankara, Bildiriler Kitabı: 314-317.
- [5] Long, M. (2006). Architectural acoustics. New York: Elsevier Inc.
- [6] ISO. (2009). Acoustics – Measurement of rooms acoustic parameters – Part 1:Performance spaces, BS EN ISO-3382-1.
- [7] Barron, M. (1993). Auditorium acoustics and architectural design. London: E & FN Spon.
- [8]. Wijngaarden S. V., Jan Verhave J., Steeneken H. (2012). The speech transmission index after four decades of development. *Acoustics Australia*, 138, Vol. 40, No. 2.

- [9] Odeon Room Acoustics Program, Version 10 malzeme kütüphanesi.
- [10] PTB (2011). *Sound Absorber Materials*. Physikalisch-Technische Bundesanstalt , Alman Ulusal Metroloji Enstitüsü. <http://www.ptb.de/en/org/1/16/163/datenbank.htm>, (15.12.2011).
- [11] Kavraz, M. (2012). The Effect of Sound Diffusers on the Objective Parameters of Sound: The Multipurpose Hall of Sultanbeyli Cultural Center, *American Journal of Scientific Research*, Issue 57, 37-46, 2012.
- [12] Sirel, Ş. (1981). Hacim akustiğinde yansım süresi. İstanbul: Yapı Fiziği Bilim Dalı Yayınları, İDMMA Basımevi.
- [13] Gade, A.C. (1989). Acoustical survey of eleven european concert halls. Denmark: The Acoustics Laboratory, Technical University of Denmark, Report No.44.
- [14] Kuttruff, H. (1991). Room Acoustics, Elsevier Science Publishing, New York.

*Araştırma Makalesi – Research Article*

## Weibull and Log-logistic yaşlanma modellerinin performansının *Saccharomyces cerevisiae* ömür verisi kullanılarak karşılaştırılması

Emine Güven<sup>1\*</sup>

*Geliş / Received: 02/08/2019*

*Reviz / Revised: 09/01/2020*

*Kabul / Accepted: 09/01/2020*

### ÖZ

Ampirik yaşam veri setleri genellikle yaşlanma için en uygun matematiksel modellerle incelenir. Bu çalışmada, dikkatimizi tomurcuklanan maya bakterisi *S. cerevisiae* ömrüne ve bu bakterilerin en uygun yaşlanma modelinin belirlenmesine verdik. Model seçiminin maya bakterisi ömür veri kümelerindeki etkisini ve iki parametrelili Weibull (WE) ve Log-logistic (LL) yaşlanma modellerinin uyum sonuçlarını araştırdık. Bu modellerin her ikisi de yaşlanma araştırmalarında yaygın olarak incelenmekte ve uygulanmaktadır. Bir sağkalım fonksiyonu olarak, zamanla artan ve sonra azalan mortalite oranlarına karşılık gelen benzer bir eğilim gösterirler. Şu ana kadar yapılan çalışmalar genellikle Akdeniz meyve sinekleri, meyve sinekleri, ev sinekleri, un böcekleri ve insanların ömür verisi üzerinde bu modellerle çalışmalar yapılmıştır. Önceki araştırmalardan farklı olarak, dikkatimizi sonuçların ve kalibrasyonların ampirik ömür veri örnekleri üzerindeki etkisine odakladık. Beklediği gibi her iki model de birbirlerinin yerine kullanılabilir. Bununla birlikte, WE modelinin maya ömür verilerine  $R^2=0.86$  ile LL modelinden önemli ölçüde daha iyi fit olduğunu gördük. Bu bulgu, tipik olarak hayatta kalma modelleri uygulandığından maya yaşlanma çalışmasında özellikle önemlidir ve bu nedenle hangi modelin maya verilerine daha uygun olduğunu öngörebilir. Bu makalede, karşılaştırmalarla geliştirilen bu yaklaşımın potansiyeli, laboratuvar BY4741 ve BY4742 değişime uğramamış referans suşlarının maya replikatif ömür veri setlerinin model karşılaştırması ile gösterilmiştir. Çalışmamız, deneysel ömürlerin model uyum sonuçlarının yorumlanmasının model seçimini dikkate alması ve sonuçlanan varyasyonu göz önünde bulundurulması gerektiğini vurgulamaktadır.

**Anahtar Kelimeler-** Weibull Model, Log-logistik Model, sağ-kalım analizi, yaşlanma ve maya bakterisi

\*Sorumlu yazar iletişim: [emine.guven@duzce.edu.tr](mailto:emine.guven@duzce.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0001-9324-0879>)

*Biyoenformatik Anabilim Dalı, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye*

## A comparison between the performance of Weibull and Log-logistic Aging Models on *Saccharomyces cerevisiae* lifespan data

### ABSTRACT

Empirical lifespan datasets are often studied with the best-fitted mathematical model for aging. In this study, we focus our attention to the budding yeast *S. cerevisiae* lifespan and the determination of the best-fitted model of aging. We investigate the influence of model selection in yeast lifespan datasets and the fitting outcomes of the two-parameter Weibull (WE) and Log-logistic (LL) models of aging. Both of these models are commonly studied and implemented in aging research. They show similar tendency as a survival function that they correspond to mortality rates that increase, and then decrease, with time. Studies so far has been usually done with medflies, *Drosophila*, house flies, flour beetles, and humans with these models. Different than previous research, we focus our attention on the influence of fitting results and calibrations on empirical lifespan data samples. As expected both of the models could be used as a substitute of each other. However, we also find WE model fits the yeast lifespan data significantly better than LL model with an  $R^2 = 0.86$ . This finding is especially important in yeast aging study because of typically survival models are applied and therefore one can see which model fits the yeast data better. In this article, comparisons are done and developed and the potential of the approach is demonstrated with a model comparison of yeast replicative lifespan datasets of the laboratory BY4741 and BY4742 wildtype reference strains. Our study highlights that interpreting model fitting results of experimental lifespans should take model selection and resulted variation into account.

**Keywords-** the Weibull Model, the Log-Logistic Model, Survival Analysis, Aging, Yeast



## I. INTRODUCTION

The Weibull (WE) and Log-logistic (LL) models are survival models mostly used in reliability theory of systems such as biological and machineries based on laws of mortality. The WE model of aging is frequently in use to predict a power law mortality rate where the systems of machinery more homogenous. Whereas, the LL model is continuous probability distribution and has a non-monotonic hazard function and is frequently suitable to model cancer survival data. The LL model is understudy for events whose rate exhibits an increase initially and decrease later. Log-logistic distribution is a probability density function of a random variable where its logarithm is a logistic function [1]. For instance, both of the models are frequently used in order to estimate values of cancer aging or related disease hazards from observations [2].

The key purpose of ageing-related research is to determine and analyze the nature of the inevitable and irreversible damage that contributes age-related health disparities and diseases. Selecting between the best-fitting distributions for a given lifespan (aging) data is a significant leverage tool that contributes to understand aging and related health disparities. This issue of selecting the correct model of the given lifespan dataset is still understudy [4, 5].

Previously, no research has been done to compare the WE and LL model fits on yeast lifespan data. Therefore, our goal here is to infer a deeper understanding of how these very similar models can be distinguished and how the model selection helps us to improve aging study.

There are two primary ways to measure lifespan of budding yeast. The replicative lifespan (RLS) assay of a cell is the number of generation can divide. The assay is performed with the necessary lab tools by separation of daughter cells from mother cells manually [6]. The other assay is chronological lifespan (CLS), which refers to the length of time a mother yeast cell culture can survive post-diauxic and stationary phase [7]. It has been shown that chronologically old yeast also have a shorter RLS which indicates RLS and CLS are related in sharing major mechanisms [8, 9]. RLS measurements based on individual cells are often subject to maximal likelihood analysis, which is a significant method of analyzing our study here [10].

Accordingly, the objective of this current study is to fit the yeast lifespan data with the WE and LL models to estimate parameters using maximum likelihood parameter estimation technique. In principle, the maximum likelihood estimates (MLE) of parameters of survival models could be found analytically by solving a set of equations involving first partial derivatives of the logarithm of the likelihood function which is called log-likelihoods or probable outcomes. This approach basically maximizes the likelihood function of the targeted parameter which also corresponds to the joint probability of the observed data over a parameters space of the distribution. Solving the resulting set of the logarithm of the likelihood equations would lead to the parameter estimates. Only in some simple cases, the maximum likelihood problem could reveal an analytical solution. One can write the maximum likelihood estimator explicitly as a function of a given data. However, in many cases there is no explicit solution [11–13]. In order to estimate numerical model parameters which are in one-dimensional space, the numerical technique of maximum likelihood is used.

## II. MATERIALS AND METHODS

### A. Weibull Distribution

Mortality rate, or failure rate, in machine aging typically follows a power law i.e. the Weibull model of aging. The Weibull model with a given PDF and CDF is defined as

$$f_{\theta,\gamma}(t) = \gamma\theta^\gamma t^{\gamma-1} \exp(-\theta t)^\gamma, \quad \text{and} \quad F_{\theta,\gamma}(t) = 1 - e^{-(\theta t)^\gamma},$$

respectively where  $t > 0$ ,  $\theta$  is the scale and  $\gamma$  is the shape parameter. Moreover, the survival and hazard functions are given by

$$s(t) = \exp(-\theta t)^\gamma, \text{ and } h(t) = \theta \gamma t^{\gamma-1} \text{ respectively.}$$

### B. Log-logistic Distribution

The log-logistic distribution is also a power law can be used as a suitable substitute for Weibull distribution. It can be used to model the lifetime of an object, the lifetime of an organism, or a service time [2]. The log-logistic model with a given PDF and CDF is defined as

$$f_{\lambda,\kappa}(t) = \frac{\lambda\kappa(\lambda t)^{\kappa-1}}{(1+(\lambda t)^\kappa)^2}, \text{ and } F_{\lambda,\kappa}(t) = \left(1 + \left(\frac{\lambda}{t}\right)^\kappa\right)^{-1},$$

respectively where  $\lambda$  is a scale and  $\kappa > 0$  is the shape parameter. Further, the survival and hazard functions of Log-logistic distribution is given by

$$S(t) = \frac{1}{1+\lambda t^\kappa}, \text{ and } h(t) = \frac{\lambda\kappa t^{\kappa-1}}{1+\lambda t^\kappa}, \text{ respectively.}$$

### C. Maximum Likelihood Estimation (MLE), AIC, and LogL values

One question rises up for MLE, unique identification of the parameters depending on the formulation of the model. Determining the unique parameters of a given model must be resolved before estimation can even be considered. Therefore, solving the maximum likelihood function analytically is tedious task for large samples [14]. Thus, an optimization procedure in R environment to obtain the MLEs of  $\theta$  and  $\gamma$  (or  $\lambda$  and  $\kappa$ ) is used. WE and LL models are compared by using AIC (Akaike Information Criterion) approach [15] to evaluate model fittings. AIC is defined as

$$AIC = -2 \text{LogL} + 2K,$$

where K is the number of model parameters, and LogL is a measure of model fit. The higher number LogL means the better fit a model reveals. As one can follow from the definition of AIC, the smaller AIC leads a better model choice [16]. For small sample sizes when  $n/K < \approx 40$ , the second-order AIC can be used. Since the RLS of the BY4742 strain was measured in a large size experiments, we do not prefer to use the second-order AIC. The definition of the second order AIC is as follows

$$AIC_c = -2\text{LogL} + 2K + (2K(K+1))/(n-K-1),$$

where n is the sample size.

The MLEs is performed on both of the aging models and compared AIC numbers and the maximum log-likelihood as an outcome of the yeast data. In Table 1, sample wild type genotype backgrounds; BY4742 and BY4741 and their fitting results are demonstrated. Population represents the number of yeast cells for the time duration given in minutes. Once we fit the yeast lifespan data with WE and LL aging models, we calculated the log-likelihood of these two models. We obtained the log-likelihood function of the Weibull distribution as

$$\log(L(\theta, \gamma|t_i)) = \text{LogL}(\theta, \gamma|t_i) = \sum_{i=1}^N \log[f_{\theta,\gamma}(t_i)]$$

$$\text{LogL}(\theta, \gamma|t_i) = \sum_{i=1}^N [\log(\gamma\theta^\gamma) - (\gamma - 1) \log(t_i) - (\theta t_i)^\gamma]$$

The log-likelihood function of the Log-logistic distribution can be derived as

$$\log(L(\lambda, \kappa | t_i)) = \text{Log}L(\lambda, \kappa | t_i) = \sum_{i=1}^N \log[f_{\lambda, \kappa}(t_i)]$$

$$\text{Log}L(\lambda, \kappa | t_i) = n \log \lambda - n \log \kappa + (\lambda - 1) \sum_{i=1}^N [\log t_i - n(\lambda - 1) \log \kappa - 2 \sum_{i=1}^N \log[1 + (t_i/\kappa)^\lambda]]$$

**Table 1.** Sample fitting results of WE and LL Models on the yeast RLS of BY4742 and BY4741 wild type genetic backgrounds.

Genotype	n	std <sub>LS</sub>	median <sub>LS</sub>	mean <sub>LS</sub>	WE <sub>AIC</sub>	WE <sub>LogL</sub>	LL <sub>AIC</sub>	LL <sub>LogL</sub>
BY4742	80	10.90	18	21.18	598.58	-297.29	594.16	-295.08
BY4741	80	9.75	24	28.7	592.48	-294.24	584.08	-290.04
BY4742	60	8.53	19	21.06	428.49	-212.24	433.47	-214.73
BY4741	60	9.47	25	25.2	443.29	-219.64	450.46	-223.23

#### D. Data Analysis and Code Availability

We conducted analysis and codes in the R statistical environment. Sample codes of to fit and analysing empirical data can be found at <https://github.com/emineguven/WEvsLLcomparison2019>. Maximum likelihood estimations were performed using the `flexsurvreg()` functions in the `flexsurv` package [17]. RLS of *S. Cereviasive* was shared by the Kaerberlein group (personal communication via e-mail). BY4742 and BY4741 WT genetic backgrounds are pooled from the empirical data since the most populated experiments were these two genetic backgrounds.

Given a genotype lifespan sequence, the data  $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$  has a random sample of size  $n$  from a known lifetime distribution function. The histogram in Fig.1 (A) presents the lifespan of WT BY4742 genotype. The RLS lifetime sequence for this single WT BY4742 is

18 43 11 22 29 42 18 44 30 22 31 8 13 28 20 24 24 40 44 24 33 22  
19 11 18 39 26 33 21 29 48 17 36 12 41 43 40 21 45 26 12 11 7 11  
14 9 16 13 19 12 17 8 17 16 17 16 20 11 10 15 12 11 25 21 16 12  
14 8 11 15 13 7 18 27 12 9 23 14 15 26

with a population size  $n=80$  in minutes.

The histogram in Fig.1 (B) presents the lifespan of WT BY4741 genotype. The RLS lifetime sequence for this single WT BY4741 is

34 47 39 25 25 6 52 19 21 27 23 26 22 28 38 30 21 32 46 53 22 25  
19 34 22 18 38 48 53 34 17 25 35 29 36 28 36 37 29 35 19 15 33 28  
18 22 24 13 21 21 27 19 24 40 22 19 24 18 29 24 20 24 14 15 7 26  
18 26 15 22 29 23 18 20 18 27 21 27 20 18

with a population size  $n=80$  in minutes.

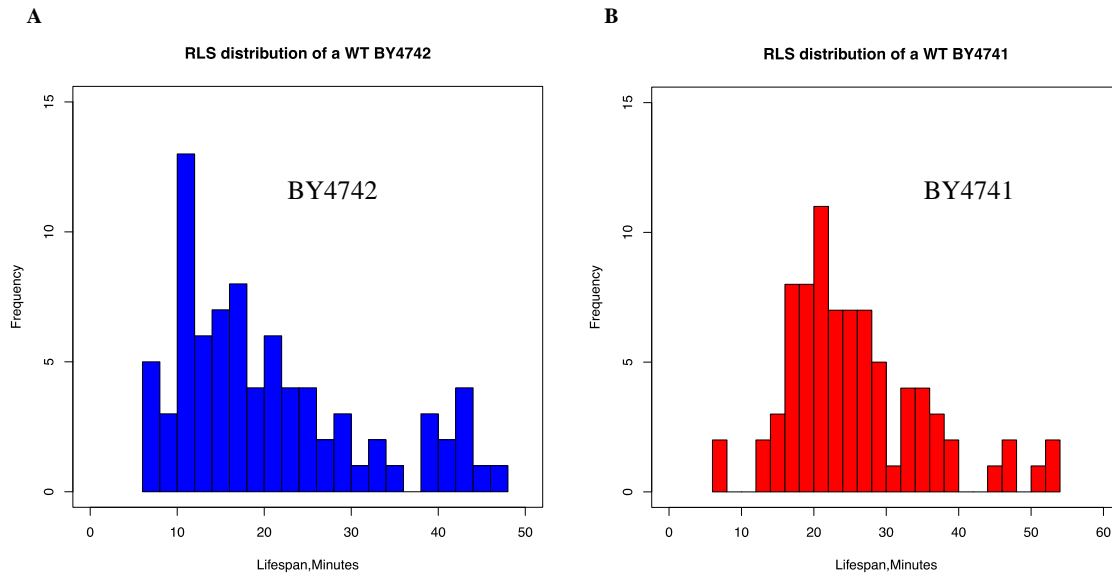
The RLS of the BY4742 strain was measured in 2108 experiments, and the RLS of BY4741 wild type strain was measured in 381 experiments. We had fit the empirical data with both of the models under study where estimated the model parameters using MLE method. We then compared fitted lifespan parameter outcomes with the empirical lifespan by using Linear Regression and Coefficients of Variations values.

### III.RESULTS

#### A.Comparison of RLS data of Initial Mortality by WE and LL Models

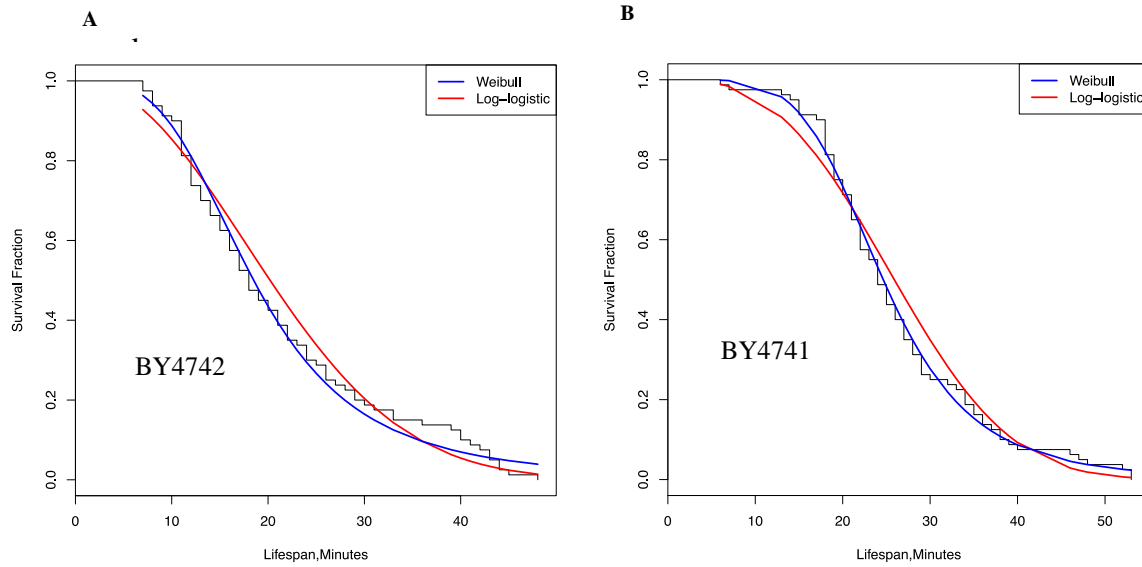
It is witnessed that the WE model fits the data using MLE method better than LL model. Previously, it has been found that this method of empirical data modeling under discrete sets of observations could describe the data well [1]. We further compared both models based on AIC and LogL fitting estimation values. There are two approaches to investigate the better model fit we used. In the first approach, we have compared the WE and LL models using the linear regression analysis of the LogL values model fits.

We find WE model fits the yeast lifespan data significantly better than LL model with an  $R^2 = 0.86$ . The other approach we performed is linear regression analysis between LogL and AIC of each of the model fits which reveals an  $R^2 > 0.90$ . Our results suggests that in contrast to the WE model, the LL model is more sensitive to variation in the initial mortality rate independently of aging-related mortality. This could be the reason for comparisons between wild type strains appear to support the intrinsic-causes such as the experimental procedure for especially yeast lifespan.



**Figure 1.** Distribution of (A) Replicative lifespan (RLS) of yeast data WT BY4742 genetic background. (B) Replicative lifespan (RLS) of yeast data WT BY4741 genetic background. Both of the histogram distribution follows a positive (left) skew. Thus, the WE and LL models are suitable models to fit the yeast lifespan data.

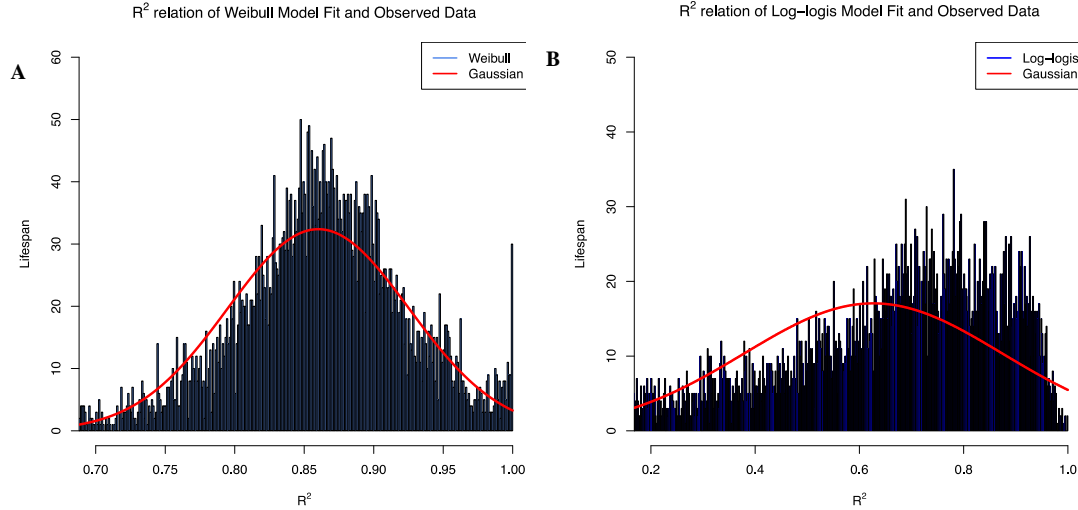
Fig. 2 demonstrates the lifetime of the yeast data for the genetic backgrounds BY4742 and BY4741 of the Kaplan Meier Survival curve in black. The results of the targeted lifespan datasets clearly show that both models recover values for initial mortality reasonably well regardless of whether the data were fitted by WE or LL models (Figs. 2A and 2B). However, as one can follow from the blue curve (WE) demonstrates a much better fit in contrast to the red curve (LL). In the initial mortality LL model under fits the data whereas in the late mortality survival fraction shows an over fit for the LL model (Fig. 2).



**Figure 2.** (A) Plot of Kaplan Meier Survival analysis (black) curve of lifespan of only one BY4742 wild type genetic background. Blue curve represents WE model fit of the same lifespan data whereas red curve represents the LL model fit. (B) Plot of Kaplan Meier Survival analysis (black) curve of only one lifespan of BY4741 wild type genetic background. Blue curve represents WE model fit of the same lifespan data whereas red curve represents the LL model fit.

### B. Comparison of Estimates of $R^2$ relation between both of the models and RLS

Fig.3 shows the  $R^2$  relation between both of the models and empirical data. The tendency to a Gaussian curve in Fig.3 A leads to a better fit of WE model on the yeast lifespan samples. Because the WE and LL rates of aging are comparable, we can decide whether either is biased when one equation is used to fit data produced by the other model. However, rates of aging estimated by the WE model tended to be less variable than those estimated by the LL model when the rate of aging was high (Figs. 2 and 3). As confirmed with the LogL value comparison of both models, the WE model is one of the most popular distributions in analyzing skewed data well (Fig.3).



**Figure 3.** (A) Histogram of  $R^2 \sim [70\%,100\%]$  between WE model and empirical lifespan of each RLS of all the genetic backgrounds in the data set. (B) Histogram of  $R^2 \sim [20\%,100\%]$  between Log-logis and lifespan of each RLS of all the genetic backgrounds in the same data set. This relation between the WE model and empirical data shows a tendency to a Gaussian curve which shows a better fit and model for the yeast lifespan samples.

### C. Retrieving Parameters From RLS Data Sets Generated by the WE and LL Models

The WE model retrieves RLS lifespan data using the following parameter fit space as follows; shape parameter  $\gamma = [0.78, 8.72]$ , scale parameter  $\theta = [11.3, 44.88]$ . Similarly, the LL model retrieves RLS lifespan data using the following parameter fit space; shape parameter  $\kappa = [1.02, 12.64]$ , and scale parameter  $\lambda = [6.24, 37]$ . Because both of the models generally in the literature used as a suitable alternative of each other, our estimation of fit parameter space also confirms this approach to WE and LL models after parameter estimations. However, on the other hand, these parameter space results suggests that the WE model is generally more tolerant to the experimental noises than the LL model.

## IV.DISCUSSION

One objective of our study was to determine how well the WE and LL models fit the same data sets. We found that both equations could be fitted reasonably well to RLS data. Thus, the two models of mortality-rates are roughly equivalent in their ability to characterize aging-related health issues. We also found that variation in the WE estimates for a given RLS lifespan i.e. BY4742 and BY4741 wild type strains was generally lower than that for LL estimates, regardless of the genetic backgrounds on target. However, alternative mortality indices for the WE and LL models could be defined in order to characterize aging dependent mortality resulting from intrinsic causes such as the noise during the experimental procedures.

Based on our fitting studies, one can argue that attention should be taken when determining which mortality model better describes the biological nature of the aging process. For the populations studied, random sampling approach could be used to determine which model fits the data best [17,18]. Of course, there is no known reason why a given dataset in survival analysis should be fit by any certain curve or why a model fitting of a biological population necessarily fit another part of lifespan well. Previous and earlier studies shows that mortality models explores the nature of underlying and extrinsic causes of aging [19,20].

This study had a limitation. Using only two genetic backgrounds is the main limitation of this study. Future studies involving more species from multiple genetic background are required to validate the best model of lifespan samples. In a future study, the intrinsic causes of aging can be investigated on different lifespan data sets with more biological species. Further, the loss of information due to censoring would be compared for these two distributions. The analysis of more datasets could be performed for illustrative purposes.

In this paper we have used mainly the method of maximum likelihood approach to choose among these two distributions. We have used the maximized likelihood method to discriminate the correct model and computed the asymptotic probability of correct selection.

#### REFERENCES

- [1] Bennet S., “Log-Logistic Regression Models for Survival Data Author ( s ): Steve Bennett Published by : Wiley for the Royal Statistical Society Stable URL : <http://www.jstor.org/stable/2347295> Log-logistic Regression Models for Survival Data,” *J. R. Stat. Soc. Ser. C*, vol. 32, no. 2, pp. 165–171, 1983.
- [2] Al-Shomrani A. A., Shawky A. I., Arif O. H., and Aslam M., “Log-logistic distribution for survival data analysis using MCMC,” *Springerplus*, vol. 5, no. 1, 2016.
- [3] Weitz J. S., and Fraser H. B., “Explaining mortality rate plateaus,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 98, no. 26, pp. 15383–15386, 2002.
- [4] D. Wei *et al.*, “Data Descriptor: Structural and functional brain scans from the cross-sectional Southwest University adult lifespan dataset,” *Sci. Data*, 2018.
- [5] Fire M. and Elovici Y., “Data Mining of Online Genealogy Datasets for Revealing Lifespan Patterns in Human Population,” *ACM Trans. Intell. Syst. Technol.*, 2015.
- [6] Longo V. D., Shadel G. S., Kaerberlein M., and Kennedy B., “Replicative and chronological aging in *saccharomyces cerevisiae*,” *Cell Metab.*, vol. 16, no. 1, pp. 18–31, 2012.
- [7] Carmona-Gutierrez S., Didac and Buttner, “The many ways to age for a single yeast cell,” *Yeast*, vol. 31, no. January, pp. 289–298, 2014.
- [8] P. Fabrizio *et al.*, “Superoxide is a mediator of an altruistic aging program in *Saccharomyces cerevisiae*,” *J. Cell Biol.*, vol. 166, no. 7, pp. 1055–1067, 2004.
- [9] Postnikoff S. D. L., Johnson J. E., and Tyler J. K., “The integrated stress response in budding yeast lifespan extension,” *Microb. Cell*, vol. 4, no. 11, pp. 368–375, 2017.
- [10] Korlakai Vinayak R., Kong W., Valiant G., Kakade S. M., and Allen †, “Maximum Likelihood Estimation for Learning Populations of Parameters,” 2019.
- [11] Lenart A., “The Gompertz distribution and Maximum Likelihood Estimation of its parameters - a revision,” *MPDIR Work. Pap.*, vol. 49, no. 0, pp. 0–19, 2012.
- [12] Odell P. M., Anderson K. M., and Agostino R. B. D., “Maximum Likelihood Estimation for Interval-Censored Data Using a Weibull- Based Accelerated Failure Time Model,” *Int. Biometric Soc.*, vol. 48, no. 3, pp. 951–959, 1992.
- [13] Rockette H., Antle C., and Klimko L. A., “Maximum likelihood estimation with the weibull model,” *J. Am. Stat. Assoc.*, vol. 69, no. 345, pp. 246–249, 1974.



- [14] Hill Carter T., and Fomby, *Maximum simulated likelihood methods and applications*. Emerald Group Publishing, 2010.
- [15] deLeeuw J., “Introduction to Akaike (1973) Information Theory and an Extension of the Maximum Likelihood Principle,” no. 1973, pp. 599–609, 2011.
- [16] Cole S. R., Chu H., and Greenland S., “Maximum likelihood, profile likelihood, and penalized likelihood: A primer,” *Am. J. Epidemiol.*, vol. 179, no. 2, pp. 252–260, 2014.
- [17] Jackson C. H., “flexsurv: a platform for flexible parametric survival modelling in R,” *J. Stat. Softw. (in Press.)*, no. Latimer 2013, 2015.
- [18] Wilson D. L., “A comparison of methods for estimating mortality parameters from survival data,” *Mech. Ageing Dev.*, vol. 66, no. 3, pp. 269–281, 1993.
- [19] Güven E., Akçay S., and Qin H., “The Effect of Gaussian Noise on Maximum Likelihood Fitting of Gompertz and Weibull Mortality Models with Yeast Lifespan Data,” *Exp. Aging Res.*, 2019.
- [20] Juckett D. A. and Rosenberg B., “Comparison of the Gompertz and Weibull functions as descriptors for human mortality distributions and their intersections,” *Mech. Ageing Dev.*, vol. 69, no. 1–2, pp. 1–31, 1993.
- [21] Lestienne R., “On the thermodynamical and biological interpretation of the Gompertzian mortality rate distribution,” *Mech. Ageing Dev.*, vol. 42, no. 3, pp. 197–214, Mar. 1988.

*Araştırma Makalesi - Research Article*

## Artırılmış Sosyal Öğrenme Tabanlı Diferansiyel Gelişim Algoritması

Serdar Özyön<sup>1\*</sup>

*Geliş / Received: 28/12/2019*

*Revize / Revised: 08/02/2020*

*Kabul / Accepted: 14/02/2020*

### ÖZ

Bu çalışmada, literatürde yer alan optimizasyon algoritmaları arasında çok güçlü bir yere sahip olan diferansiyel gelişim algoritmasının (DE) geliştirilmesi ve iyileştirilmesi üzerine çalışılmıştır. DE'ye daha önce farklı optimizasyon algoritmalarına uygulanan ve olumlu geri dönüşler alınan artırılmış sosyal öğrenme yapısı (ISL) farklı yaklaşımlarla entegre edilerek, algoritma iyileştirilmiştir. Yapılan bu iyileştirmelerde DE, belirlenen minimum sayıda bireyle aramaya başlatılmış, belirli adımlarda farklı yaklaşımlarla popülasyona yeni bireyler eklenmiş, belirlenen maksimum popülasyon sayısında birey ekleme işlemi sonlandırılmış ve durdurma kriteri sağlanana kadar bu popülasyon sayısı ile aramaya devam edilmiştir. DE'nin yeni bir versiyonu olarak ortaya çıkarılan iyileştirilmiş bu algoritmaya artırılmış diferansiyel gelişim algoritmasının (IDE) adı verilmiştir. Çalışmada öne çıkan diğer bir amaç ISL yapısında en iyi birey ekleme yönteminin belirlenmesidir. Bu amaçla, DE'ye birey ekleme işlemi beş farklı yaklaşımla yapılmıştır. DE ve bu çalışmada geliştirilen IDE algoritmalarıyla, 13 adet, 30 boyutlu unimodal ve multimodal test fonksiyonlarının çözümleri yapılmıştır. Elde edilen sayısal sonuçlar, grafikler ve istatistiksel analizler incelenerek, değerlendirmeler yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler-** *Diferansiyel gelişim algoritması (DE), Artırılmış sosyal öğrenme yapısı (ISL), Unimodal ve multimodal karşılaştırma fonksiyonları, Optimizasyon.*

\*Sorumlu yazar iletişim: [serdar.ozyon@dpu.edu.tr](mailto:serdar.ozyon@dpu.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0002-4469-3908>)  
Elektrik Elektronik Mühendisliği, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, 43100, Merkez, KÜTAHYA.

## Differential Evolution Algorithm with Incremental Social Learning

### ABSTRACT

In this study, the differential evolution algorithm (DE), which has a very strong place among the optimization algorithms in literature, has been tried to be improved and bettered. The algorithm has been bettered by integrating incremental social learning (ISL) structure, which was applied to different optimization algorithms previously with positive feedbacks, into DE. In this betterment, DE has been initiated to search with a number of determined individuals, new individuals have been added to the population with different approaches in certain levels, the process of adding individuals has been ended at the maximum population number determined and the search has been continued with this population number until the stopping criterion has been provided. This new bettered algorithm which has been revealed as a new version of DE has been called Incremental differential evolution algorithm (IDE). Another purpose that comes into prominence in the study is to determine the best method to add individuals in ISL structure. For this purpose, five different approaches have been used in the operation of adding individuals to DE. A set of 13 unimodal and multimodal test functions defined on a 30-dimensional space have been solved with DE and IDE algorithms improved in this study. Evaluations have been made by examining the obtained numerical results, graphics and statistical analyses.

**Keywords-** *Differential Evolution Algorithm (DE), Incremental social learnings (ISL), Unimodal and multimodal benchmark functions, Optimization.*

## I. INTRODUCTION

In today's extremely competitive world, people are trying to obtain maximum efficiency and profit from a limited amount of existing sources. For instance, in engineering design, the selection of the design variables with the possible lowest cost, which meet all the design requirements, is in question. Meantly the main purpose is to conform to the main standards and at the same time to obtain good economic results. The purpose of the optimization is this, as well.

As a definition, "optimization" expresses the study of the problems which want to decrease a function to the least or to carry it to the highest level (minimize or maximize a function) by choosing the values of the variables in a permitted set systematically. Many studies have been done in literature, in accordance with this definition, in order to develop more effective and efficient optimization algorithms. Among these studies, some optimization algorithms, which have gained a wide place in literature can be mentioned as the following: genetic algorithm [1], simulated annealing [2], differential evolution [3], particle swarm optimization [4], harmony search [5], artificial bee colony [6], ant colony optimization [7], gravitational search algorithm [8], bacterial foraging optimization algorithm [9], charged system search [10], colliding bodies optimization [11], big bang-big crunch method [12], black hole algorithm [13], water-wave optimization [14], the whale optimization algorithm [15], cuckoo optimization algorithm [16], moth-flame optimization algorithm [17], crow search algorithm [18], a sine cosine algorithm [19], optics inspired optimization [20], multi-verse optimizer [21], radial movement optimization [22], grey wolf optimizer [23] and symbiotic organisms search [24].

On the other hand, applying these developed algorithms to real world problems has become a focus point of many researches, as well. These algorithms have contributed to the solution of many problems in applied mathematics, engineering, medicine, economics and in different fields of other sciences. These methods are also widely used in the design of different systems in civil, mechanical, electrical and industrial engineering. Depending on the increase in the areas of usage, it has become necessary to change the present situation of the algorithms into a faster and more decisive structure. Therefore, improvements have been provided by integrating many different structures into algorithms. One of these methods is the use of incremental social learning (ISL) structure together with algorithm [25]. In population-based optimization algorithms, ISL structure is based on the basis of adding new individuals to the population in time. The algorithm with this structure, starts to search with a small number of individuals in the solution search space, new learning is aimed at by adding new individuals, which communicate with the already existing individuals, to the population. In the literature review, ISL structure has been used successfully in four different optimization algorithms. These are particle swarm optimization [26,27], ant colony optimization [28], artificial bee colony [29,30] and gravitational search [31] algorithms. When these studies are examined, it has been seen that ISL structure has created positive effects on the performances of the algorithms.

In this study, it is aimed to improve the performance of DE, which is shown among the best optimization algorithms in literature, by the use of it together with ISL structure and to change it into a faster and more decisive structure. For this reason, unlike other studies, ISL has been integrated into DE in five different ways. High dimensional unimodal and multimodal test functions have been solved with the created algorithms for each approach and the obtained results have been discussed.

## II. DIFFERENTIAL EVOLUTION ALGORITHM (DE)

DE, which is a genetic algorithm-based and population grounded optimization technique, was first proposed by Price and Storn in 1995. At the basis of the algorithm lies obtaining a new solution by subjecting the candidate solutions, each including a solution in itself, to the operators one by one. During these processes, mutation and crossover operators are used. If the fitness of the new individual, meantly its closeness to the solution is better than the old one, the new individual is transformed to the next population, otherwise the old individual is transformed [3,32].

The basic algorithm parameters used in DE are the size of the population ( $NP_{max}$ ), maximum iteration number ( $g_{max}$ ), crossover rate ( $CR$ ) and scaling factor ( $F$ ). The process steps of the algorithms can be defined as variable assignment and formation of the initial population, calculation of the fitness of the individuals,

selection, mutation, crossover and stopping of the algorithm. The flowchart belonging to the algorithm has been given in Figure 1 [3,32].

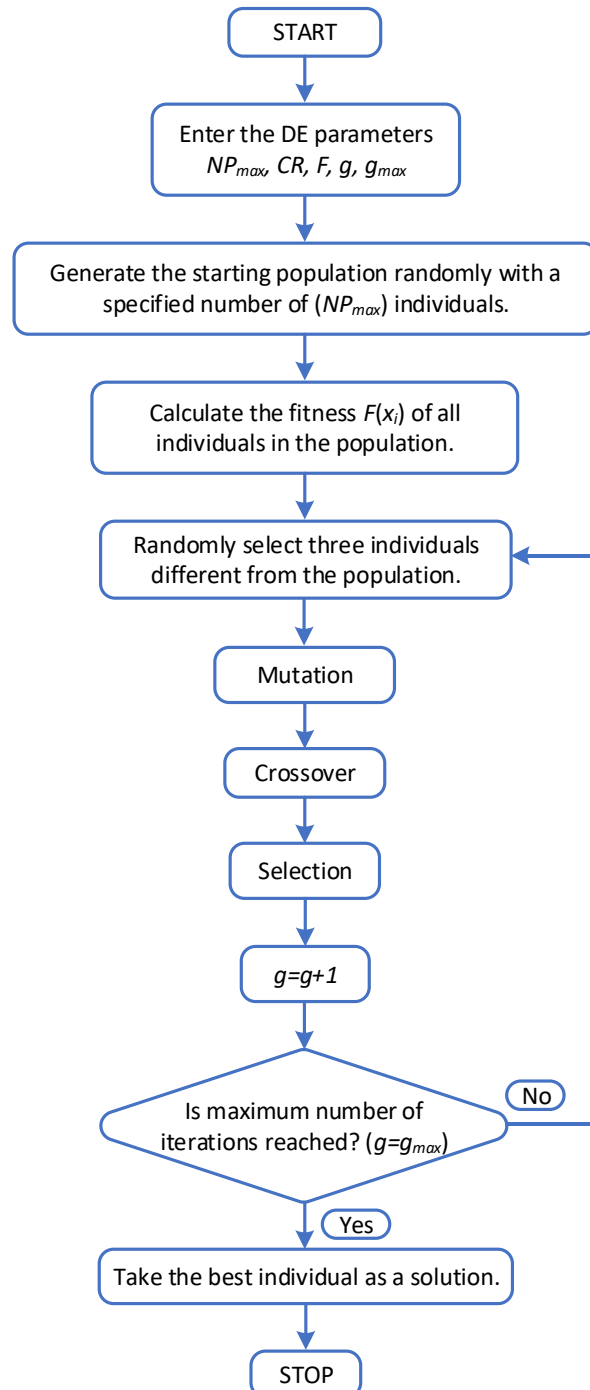


Figure 1. The flowchart of DE

Three candidate solutions are required in order to generate a new candidate solution in DE. The generation of the initial population formed of  $NP$  numbered,  $D$  dimensional candidate solutions is done from the equation below.

$$x_{j,i,g=0} = x_j^{(l)} + rand_j[0,1].(x_j^{(u)} - x_j^{(l)}) \quad (1)$$

$x_{j,i,g}$ , taking place where shows  $j$  parameter of  $i$  candidate solution in  $g$  population while  $(x_j^{(l)}, x_j^{(u)})$  shows the lower and upper limits belonging to the variables [3,32].

After the formation of the population, mutation process takes place. Mutation is to make random changes on the genes of the selected candidate solutions. Apart from the present candidate solution three candidate solutions different from each other are chosen for mutation process in the main structure of DE ( $r_1, r_2, r_3$ ). The difference of the first two is taken and multiplied with  $F$ .  $F$  is generally taken as a value changing between 0~2. Weighted difference candidate solution is summed up to the third candidate solutions. The mathematical expression of the mutation process applied in this study has been shown in equation (2). Different kinds of mutations are also present for DE in different studies [3,32,33].

$$n_{j,i,g+1} = x_{j,r_3,g} + F.(x_{j,r_1,g} - x_{j,r_2,g}) \quad (2)$$

where  $n_{j,i,g+1}$  shows the intermediate candidate solutions subjected to mutation and crossover,  $r_1, r_2, r_3$  show the randomly selected candidate solutions that will be used in the generation of new candidate solution  $r_{1,2,3} \in \{1, 2, 3, \dots, NP\}$ ,  $r_1 \neq r_2 \neq r_3 \neq i$ .

New candidate solution ( $u_{i,g+1}$ ) is generated by using the difference candidate solution obtained as a result of mutation and  $x_{i,g}$  candidate solution. The genes for the trial candidate solution are selected from difference candidate solution with  $CR$  probability and from the present candidate solution with  $(1-CR)$  probability.  $j=j_{rand}$  condition, is used to guarantee the removal of at least one gene from the newly generated candidate solution. A randomly selected gene at the point of  $j=j_{rand}$ , is selected from  $n_{j,i,g+1}$  without looking at  $CR$  value [3,32].

$$x_{j,u,g+1} = \begin{cases} x_{j,n,g+1} & \text{if } rand[0,1] \leq CR \text{ or } j = j_{rand} \\ x_{j,i,g} & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3)$$

A new candidate solution (trial) has been obtained by using three different candidate solutions together with the objective candidate solution and with the use of mutation and crossover operators. The candidate solution, which will be transferred to the new population ( $g=g+1$ ), is determined by looking at its fitness value. The fitness value of the objective candidate solution is already known. The candidate solution whose fitness is high among others is transferred to the new population. The iterations continue until it becomes ( $g=g_{max}$ ); when it becomes  $g_{max}$ , the best individual in the present population is taken as solution [3,32].

$$x_{i,g+1} = \begin{cases} x_{u,g+1} & \text{if } f(x_{u,g+1}) \leq f(x_{i,g+1}) \\ x_{i,g} & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4)$$

The purpose in algorithm is to obtain candidate solutions with better fitness values continuously and to catch the optimum value or to approximate this value. The circle is carried on until it becomes  $g=g_{max}$ . The stopping of the algorithm in the study depends on the defined iteration number.

### III. INCREMENTAL SOCIAL LEARNING (ISL)

The concept of social learning (SL) is generally used to be able to make the information transfer between individuals without genetic operators. The use of this concept is very suitable for the design of multi-

individual systems. The reason of this is that it enables the new individuals entering into the population get information from the other experienced individuals without letting them waste time to get information individually. Theoretical models and empirical studies have shown the result that depending only on socially obtained information is not always advantageous. Providing social learning with the individuals who are wanted to be explained here only with the population is not very effective on the algorithm. It has been found that it is more beneficial to relate randomly generated individuals to individuals providing learning in the population so far. For social learning to be useful, individuals need additional time, in order to learn individually or to make novelties. This approach, which is called incremental social learning, is formed of an increasing individual population, which learns socially when it becomes a part of the main population and learns individually when it becomes a part of the population. The roof of ISL, in individual systems learning multiple, is based on the basis of adding new individuals to the system in time. Algorithms having this structure start to search in the solution search space with small number of individuals and perform a fast learning process. In the next steps, the search is continued by adding new individuals, which are made to get into contact with the present individuals in various ways, to population. Increasing population strategy is based on the observation that newly born individuals in nature learn much more skills than the adult individuals surrounding them. The basic structure of Incremental social learning approach has been given in Figure 2 [25-31].

```
Incremental Social Learning (ISL) Algorithm

% Initialization
t=0;
%Initialize environment Et
%Initialize primogenial population of agents Xt

% Main loop
while Stopping criteria not met do
    if Agent addition Schedule or criterion is not met then
        Xt+1 → ilearn (Xt, Et) %Individual learning
    else
        Create new agent anew
        slern (anew, Xt) %Social learning
        Xt+1 ← Xt U {anew}
    end if
    Et+1 ← update (Et) %Update environment
    t ← t+1
end while
```

Figure 2. Incremental social learning (ISL) algorithm basic structure

#### IV. INCREMENTAL DIFFERENTIAL EVOLUTION ALGORITHM (IDE)

Population-based optimization algorithms generally start to search in the solution space with a certain number of individual populations formed randomly. Therefore, the location of the individuals of the firstly formed population, in the search space is very important to be able to obtain the best result. In a condition of the location of the individuals in the first randomly formed population, near local minimums, it is not possible to converge to the best result. Therefore, the risk of being caught by the local minimum points is decreased by integrating ISL structure to the algorithm doing multiple search and with adding new individuals to the system in time. The population is at first formed of a small number of individuals and a fast learning is performed. Later new individuals that get into contact with the present individuals are added to the population. An individual added to the population learns socially from the other individuals existing in the population for some time. This element of ISL is attractive, because through social learning the individuals obtain the information from more experienced individuals, without spending time to get the information individually. Thus, ISL achieves to save from the time which will be spent to teach new things to the new individuals. After adding a new individual to the population, the population needs to have a look at the new conditions again, but the individuals, which are a part of it, do not need to learn everything from the beginning [25-31].

In this study, Incremental differential evolution algorithm (IDE), which has been developed by adding ISL structure to Differential evolution algorithm (DE), is based on the principle of increasing the number of



individuals in the population at regular intervals. An individual at a defined iteration interval (number of steps,  $SS$ ) is added to the population in various ways, until the population reaches the defined maximum individual number ( $N_{max}$ ). In the previous ISL studies, either one way or at most three ways of individual adding approach were tried [30,31]. For the first time in this study, adding individuals to the population has been done with five different approaches. The purpose of using different approaches while adding individuals is to shed light on the following studies that will be done with ISL, about the best method of adding individual.

#### A. Case 1: IDE-1

In the first approach, the search in the solution space is started with the defined minimum number of individual. The number of the individuals is increased by adding another new individual, which is formed in the search space randomly at certain intervals, to the population as in equation (5). This process continues until the defined maximum individual number is completed.

$$x'_{j,New}(t) = x_{j,Rand}(t) \quad (5)$$

$x'_{j,New}(t)$   $j$ . taking place, where shows the individual newly added to the population in the iteration, and  $x_{j,Rand}(t)$   $j$ . shows an individual that has been formed randomly in the search space in the iteration.

#### B. Case 2: IDE-2

In this approach, the new individual that will be added to the population is selected randomly among the individuals in the population at that moment as in equation (6). This process continues with certain intervals until the maximum individual number is completed.

$$x'_{j,New}(t) = x_{j,Pop}(t) \quad (6)$$

Where  $x_{j,Pop}(t)$   $j$ . expresses a randomly selected individual from the population in the iteration.

#### C. Case 3: IDE-3

In this approach, the best individual taking place in the population at that moment is added to the population as in equation (7) and number of individuals is increased. This process continues with certain intervals until the maximum individual number is completed.

$$x'_{j,New}(t) = x_{j,Best}(t) \quad (7)$$

where  $x_{j,Best}(t)$   $j$ . expresses the best individual in the population in the iteration.

#### D. Case 4: IDE-4

In the fourth approach, the new individual that will be added to the population, is determined by getting an individual, randomly selected from the population, into contact with the individual having the best solution as in equation (8). This process continues with certain intervals until the maximum individual number is completed.

$$x'_{j,New}(t) = x_{j,Pop}(t) + rand[0,1][x_{j,Best}(t) - x_{j,Pop}(t)] \quad (8)$$

where  $rand [0,1]$  expresses a randomly assigned number at  $0-1$  interval.

#### E. Case 5: IDE-5

In the fifth approach, the individual that will get into contact with the best individual in the population is formed randomly in the search space and added to the population according to equation (9). This process continues with certain intervals until the maximum individual number is completed.

$$x'_{j,New}(t) = x_{j,Rand}(t) + rand[0,1][x_{j,Best}(t) - x_{j,Rand}(t)] \quad (9)$$

According to the previous studies, in another innovation in this study, the sentence is done in 5 different ways and determining the most suitable individual addition method. The flowchart for the IDE algorithms that have been defined in the previous parts has been given in Figure 3. In the diagram, the parameter and process differences of IDE algorithm from DE algorithm, whose flowchart has been given in Figure 1, have been shown in red.

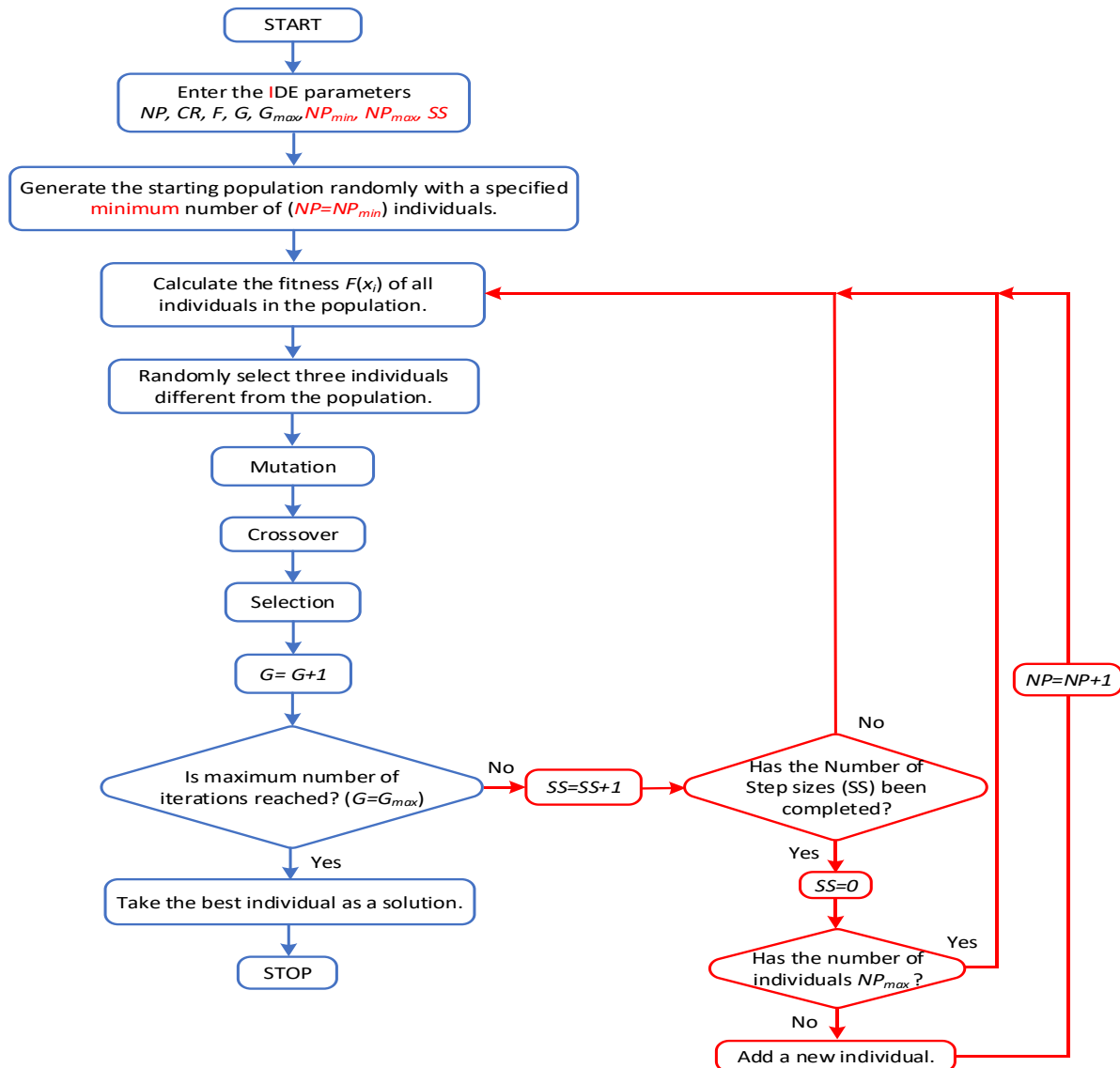


Figure 2. The flowchart of IDE

## V. UNIMODAL AND MULTIMODAL TEST FUNCTIONS

The developed algorithms (IDE) have been applied to 13, 30 dimensional unimodal and multimodal test functions, which were solved with different algorithms in literature previously, in order to evaluate the performance of them. These functions have been given in Table 1 and 2 as two groups.

**Table 1.** Unimodal test functions

Formulation	Function Name	D (n)	Range (S)	f <sub>min</sub>
$f_1(x) = \sum_{i=1}^n x_i^2$	Sphere	30	[-100,100] <sup>n</sup>	0
$f_2(x) = \sum_{i=1}^n  x_i  + \prod_{i=1}^n  x_i $	Schwefel 2.22	30	[-10,10] <sup>n</sup>	0
$f_3(x) = \sum_{i=1}^n \left( \sum_{j=1}^i x_j \right)^2$	Schwefel 1.22	30	[-100,100] <sup>n</sup>	0
$f_4(x) = \max \{  x_i , 1 \leq i \leq n \}$	Maximization	30	[-100,100] <sup>n</sup>	0
$f_5(x) = \sum_{i=1}^{n-1} \left[ 100(x_{i+1} - x_i^2)^2 + (x_i - 1)^2 \right]$	Rosenbrock	30	[-30,30] <sup>n</sup>	0
$f_6(x) = \sum_{i=1}^n ([x_i + 0.5])^2$	Step	30	[-100,100] <sup>n</sup>	0
$f_7(x) = \sum_{i=1}^n ix_i^4 + random[0,1)$	Quartic noise	30	[-1.28,1.28] <sup>n</sup>	0

**Table 2.** Multimodal test functions

Formulation	Function Name	D (n)	Range (S)	f <sub>min</sub>
$f_8(x) = \sum_{i=1}^n -x_i \sin(\sqrt{ x_i })$	Schwefel	30	[-500,500] <sup>n</sup>	-418.9829.n
$f_9(x) = \sum_{i=1}^n [x_i^2 - 10 \cos(2\pi x_i) + 10]$	Rastrigin	30	[-5.12,5.12] <sup>n</sup>	0
$f_{10}(x) = -20 \exp \left( -0.2 \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2} \right) - \exp \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \cos(2\pi x_i) \right) + 20 + e$	Ackley	30	[-32,32] <sup>n</sup>	0
$f_{11}(x) = \frac{1}{4000} \sum_{i=1}^n x_i^2 - \prod_{i=1}^n \cos \left( \frac{x_i}{\sqrt{i}} \right) + 1$	Generalized Griewank	30	[-600,600] <sup>n</sup>	0
$f_{12}(x) = \frac{\pi}{n} \left\{ 10 \sin(\pi y_1) + \sum_{i=1}^{n-1} (y_i - 1)^2 [1 + 10 \sin^2(\pi y_{i+1})] \right\} + \sum_{i=1}^{n-1} u(x_i, a, k, m)$ $y_i = 1 + \frac{x_i + 1}{4}, a = 10, k = 100, m = 4$ $u(x_i, a, k, m) = \begin{cases} k(x_i - a)^m & x_i > a \\ 0 & -a < x_i < a \\ k(-x_i - a)^m & x_i < -a \end{cases}$	Penalized1	30	[-50,50] <sup>n</sup>	0
$f_{13}(x) = 0.1 \left\{ \sin^2(3\pi x_1) + \sum_{i=1}^n (x_i - 1)^2 [1 + \sin^2(3\pi x_i + 1)] + (x_n - 1)^2 [1 + \sin^2(2\pi x_n)] \right\}$ $\dots + \sum_{i=1}^n u(x_i, a, k, m), a = 5, k = 100, m = 4$	Penalized2	30	[-50,50] <sup>n</sup>	0

In the tables D shows the dimension of the functions, (S) search ranges, and fmin shows the minimum values of the functions. The functions taking place in the tables are high dimensional functions or functions with

wide search space. Functions in Table 1 are unimodal functions with only one minimum point, and functions in Table 2 are multimodal functions with a lot of local minimum points.

## VI. NUMERICAL RESULTS

In the study, the solutions of the test functions in Table 1 and 2 have been done with DE and IDE approaches under the same circumstances with the same sizes and parameters in order to be able to make an accurate comparison of the algorithms in terms of performance. IDE parameters given in Figure 3 the calculation of the minimum agent number ( $N_{min}$ ), and the maximum agent number ( $N_{max}$ ) according to step number ( $SS$ ) have been done with the subprogram the code of which is given in Figure 4, in order that all algorithms can be able to search with an equal number of function calls ( $fCall$ ) [31]. After these calculations DE and IDE parameter values, which have been used for the solution of all functions in the study have been given in Table 3. In this study the solution of the test functions have been done in MATLAB R2015b by using a workstation with Intel Xeon E5-2637 v4 3.50 GHz processor and 128 GB RAM memory.

```
clear, clc
IteN = 1000;
PopSize = 50;
fCall = (IteN+1)*PopSize;
StepSize = 10;
PopSizeMin = 20;
rand = PopSizeMin;
sum = rand;
for Ite = 1 : IteN
    topl = sum + rand;
    if mod(Ite,StepSize) == 0
        rand = rand + 1;
        if sum + rand*(IteN-Ite+1) > fCall
            break
        end
    end
end
PopSizeMax = rand;
```

Figure 3. The flowchart of IDE

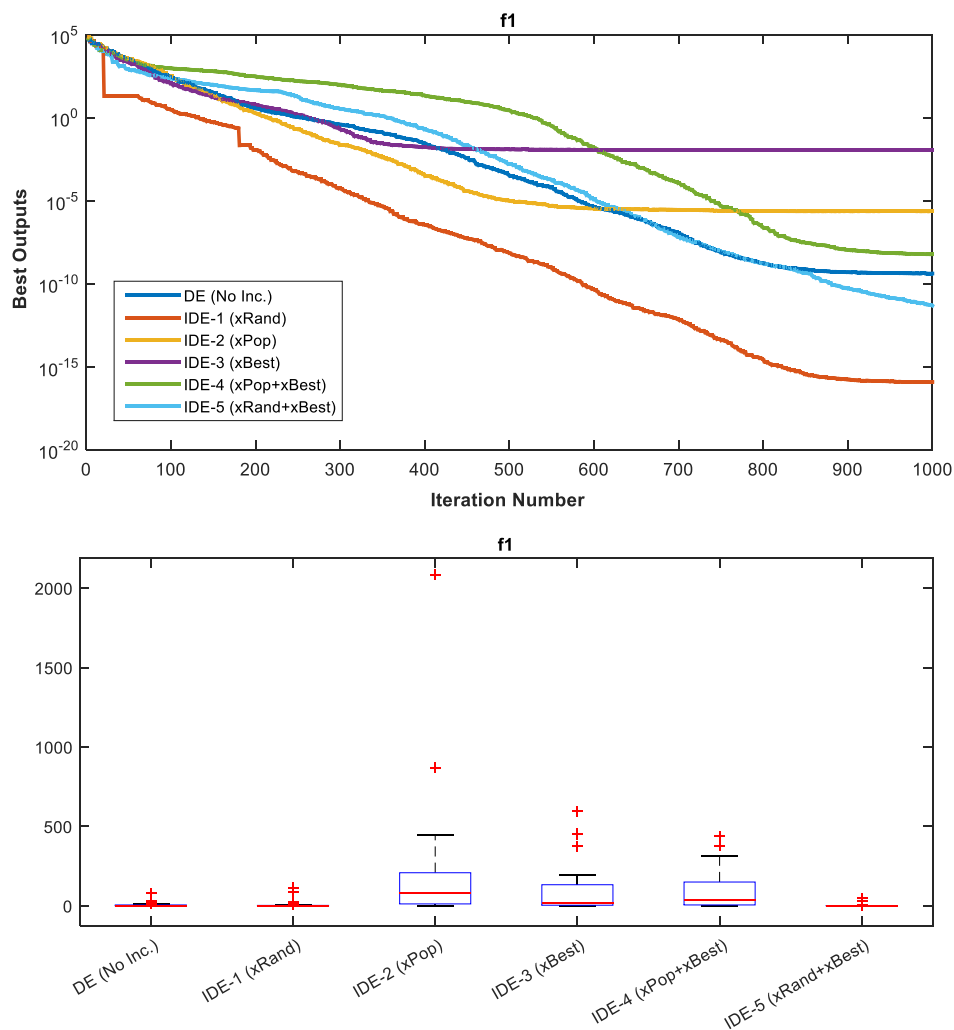
Table 3. DE and IDE parameter values

Algorithm	(IteN)	(N)	(fCall)	(SS)	( $N_{min}$ )	( $N_{max}$ )	(F)	(CR)
DE		-		10	20	57		
IDE	1000	50	50000	-	-	-	0.8	0.4

The solution values obtained for f1 function in 30 runs have been given in Table 4, the convergence graphics belonging to the best solution and the box plots of 30 solutions have been given in Figure 5. The horizontal axis in the boxplots shows the algorithms designed according to the method of adding different individuals, and the vertical axis shows the best values obtained from 30 runs with these algorithms.

**Table 4.** The data obtained for  $f_1$  in 30 runs

	DE	IDE-1	IDE-2	IDE-3	IDE-4	IDE-5
Worst	7.895269e+01	1.120197e+02	2.084092e+03	5.950562e+02	4.375338e+02	4.739850e+01
Average	6.667563e+00	8.448470e+00	2.043370e+02	1.025429e+02	9.867740e+01	3.064280e+00
$f_1$ Best	<b>4.045985e-10</b>	<b>1.158922e-16</b>	<b>2.256063e-06</b>	<b>1.186912e-02</b>	<b>5.818730e-09</b>	<b>4.639050e-12</b>
StdDev	1.591462e+01	2.483063e+01	3.949446e+02	1.561219e+02	1.249312e+02	9.711994e+00
Time (s)	0.752927	0.766698	0.803277	0.728116	0.629542	0.792631

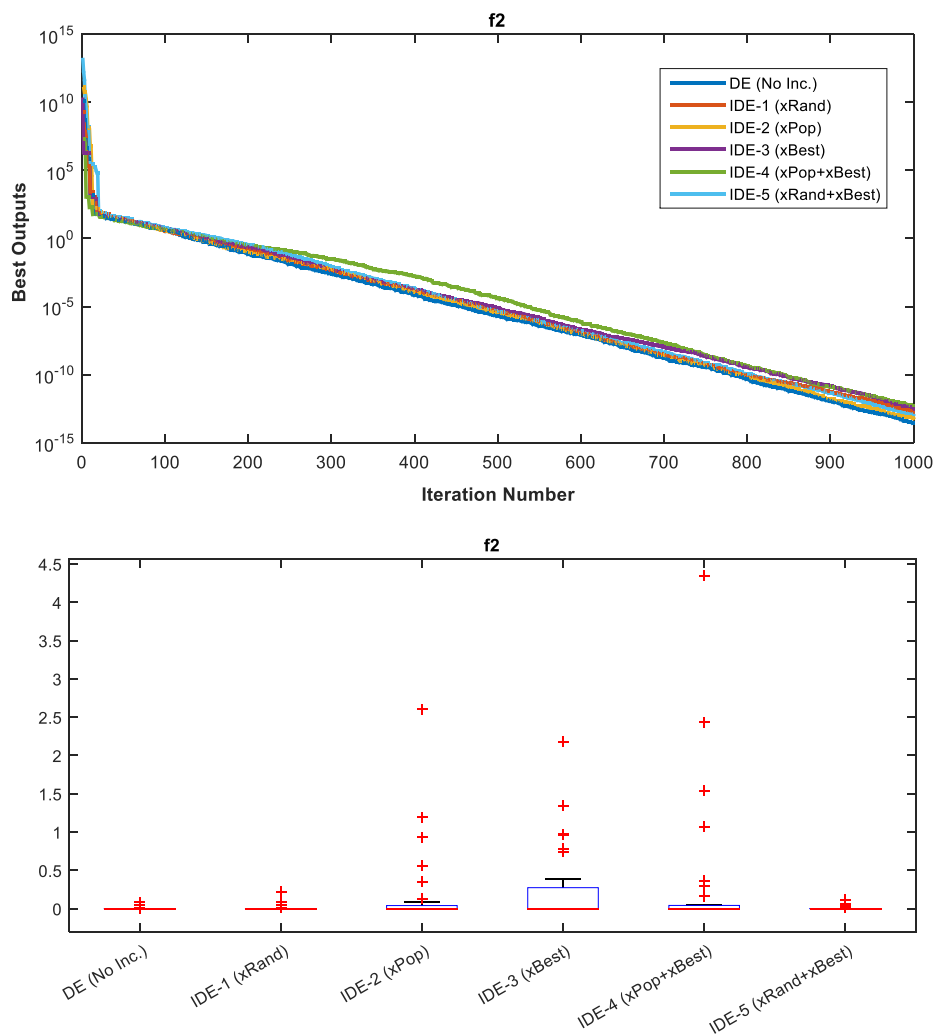


**Figure 5.** Convergence curves belonging to the best solutions obtained for  $f_1$  and box plots

The solution values obtained for  $f_2$  function in 30 runs have been given in Table 5, the convergence graphics belonging to the best solution and the box plots of 30 solutions have been given in Figure 6.

**Table 5.** The data obtained for  $f_2$  in 30 runs

	<i>DE</i>	<i>IDE-1</i>	<i>IDE-2</i>	<i>IDE-3</i>	<i>IDE-4</i>	<i>IDE-5</i>
Worst	8.110202e-02	2.239161e-01	2.601727e+00	2.175808e+00	4.349010e+00	1.111909e-01
Average	4.557457e-03	2.010232e-02	1.978296e-01	2.699080e-01	3.424235e-01	1.262814e-02
$f_2$ Best	<b>2.792387e-14</b>	<b>1.905085e-13</b>	<b>6.010706e-14</b>	<b>3.168919e-13</b>	<b>5.027868e-13</b>	<b>9.676711e-14</b>
StdDev	1.668503e-02	4.727482e-02	5.273186e-01	5.046467e-01	9.138557e-01	3.005535e-02
Time (s)	0.778302	0.741528	0.756089	0.934507	0.705511	0.775784

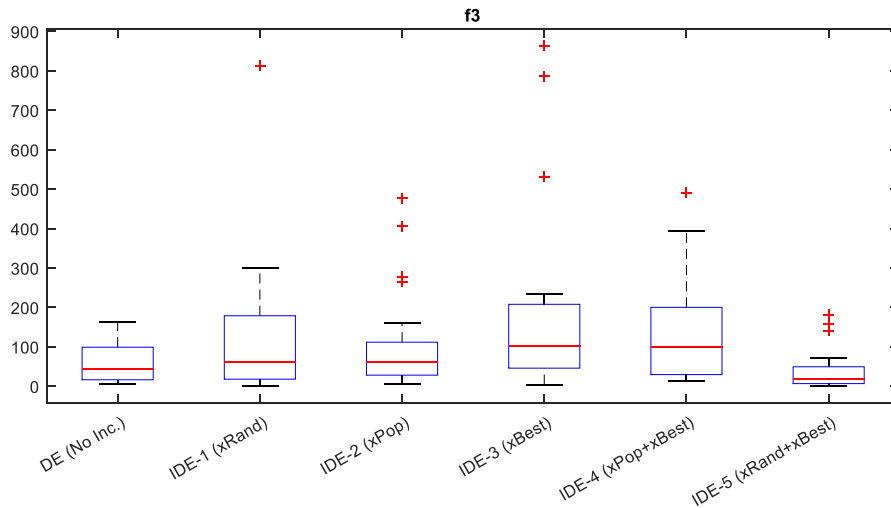
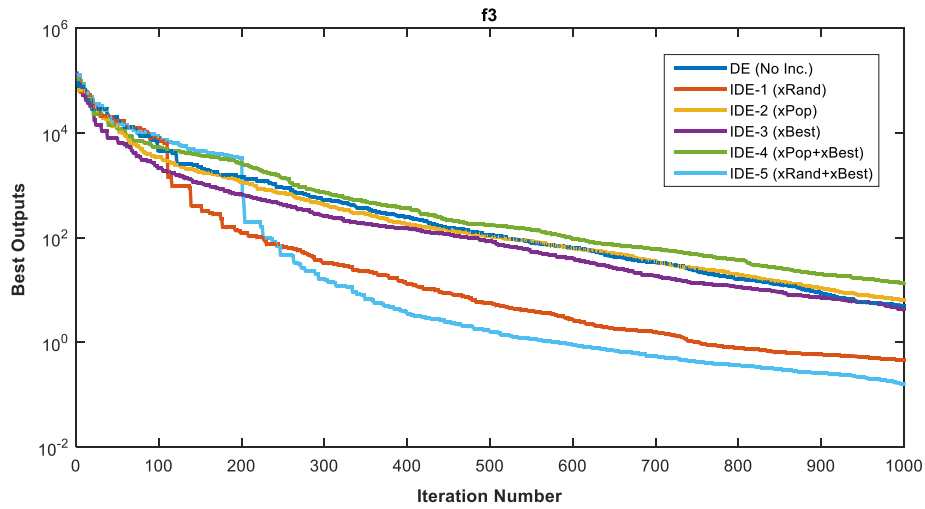


**Figure 6.** Convergence curves belonging to the best solutions obtained for  $f_2$  and box plots

The solution values obtained for  $f_3$  function in 30 runs have been given in Table 6, the convergence graphics belonging to the best solution and the box plots of 30 solutions have been given in Figure 7.

**Table 6.** The data obtained for  $f_3$  in 30 runs

	DE	IDE-1	IDE-2	IDE-3	IDE-4	IDE-5
Worst	1.638607e+02	8.124286e+02	4.764001e+02	8.636771e+02	4.899177e+02	1.813013e+02
Average	5.803431e+01	1.091745e+02	9.668953e+01	1.611516e+02	1.334539e+02	3.763740e+01
$f_3$ Best	<b>4.964794e+00</b>	<b>4.600735e-01</b>	<b>6.438934e+00</b>	<b>4.275265e+00</b>	<b>1.335751e+01</b>	<b>1.608066e-01</b>
StdDev	4.734902e+01	1.539593e+02	1.128960e+02	2.059239e+02	1.231330e+02	4.616183e+01
Time (s)	1.26910	1.19874	1.37447	1.20555	1.14752	1.20784



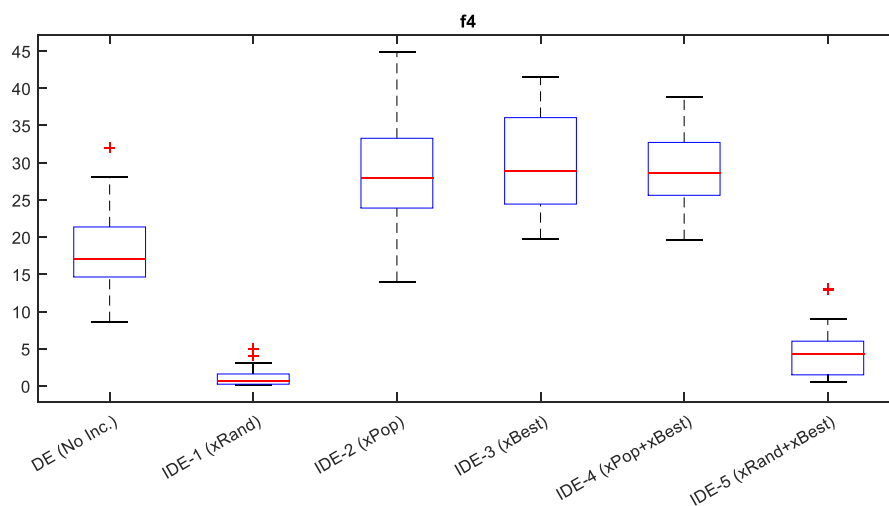
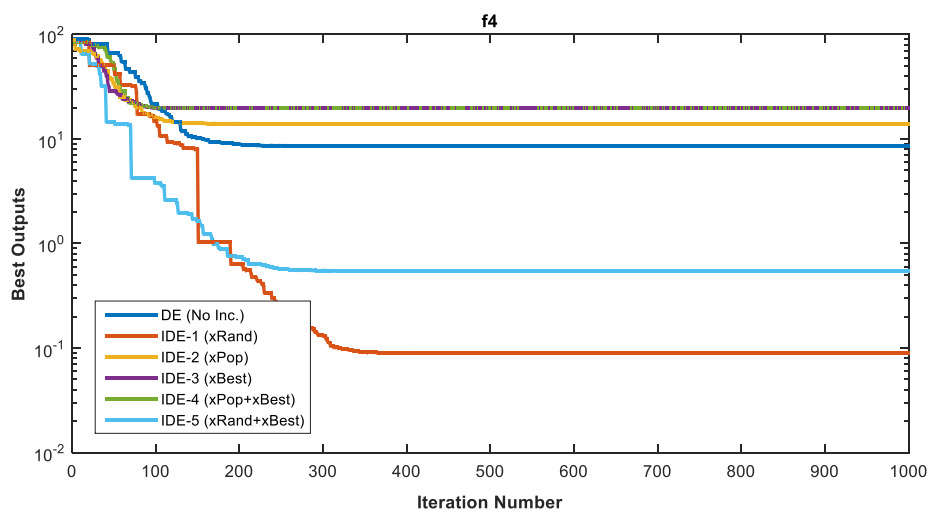
**Figure 7.** Convergence curves belonging to the best solutions obtained for  $f_3$  and box plots

The solution values obtained for  $f_4$  function in 30 runs have been given in Table 7, the convergence graphics belonging to the best solution and the box plots of 30 solutions have been given in Figure 8.



**Table 7.** The data obtained for  $f_4$  in 30 runs

	DE	IDE-1	IDE-2	IDE-3	IDE-4	IDE-5
Worst	3.198005e+01	4.993991e+00	4.493794e+01	4.148497e+01	3.879976e+01	1.305153e+01
Average	1.822735e+01	1.225950e+00	2.825640e+01	3.035258e+01	2.885066e+01	4.481389e+00
$f_4$ Best	<b>8.624887e+00</b>	<b>8.907015e-02</b>	<b>1.401598e+01</b>	<b>1.976942e+01</b>	<b>1.963110e+01</b>	<b>5.488168e-01</b>
StdDev	5.148633e+00	1.275734e+00	7.232352e+00	6.082331e+00	4.847329e+00	3.388408e+00
Time (s)	0.80825	0.644425	0.607807	0.541807	0.615551	0.74039

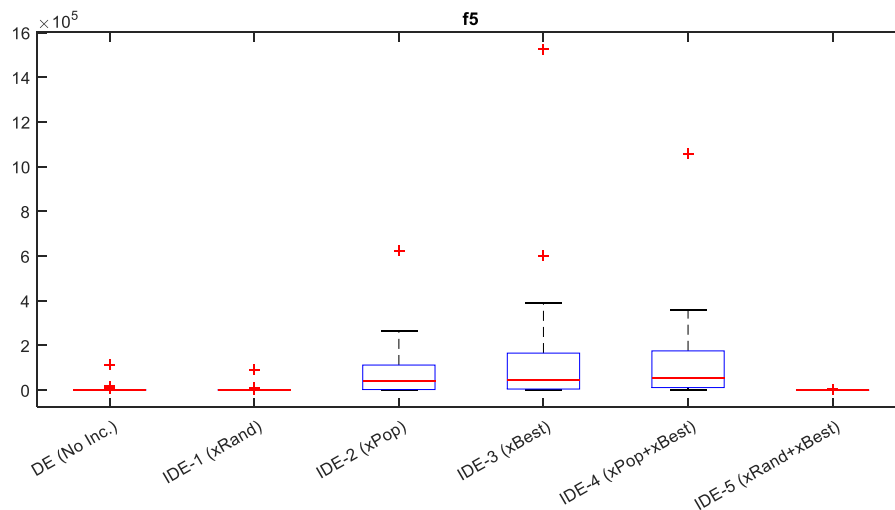
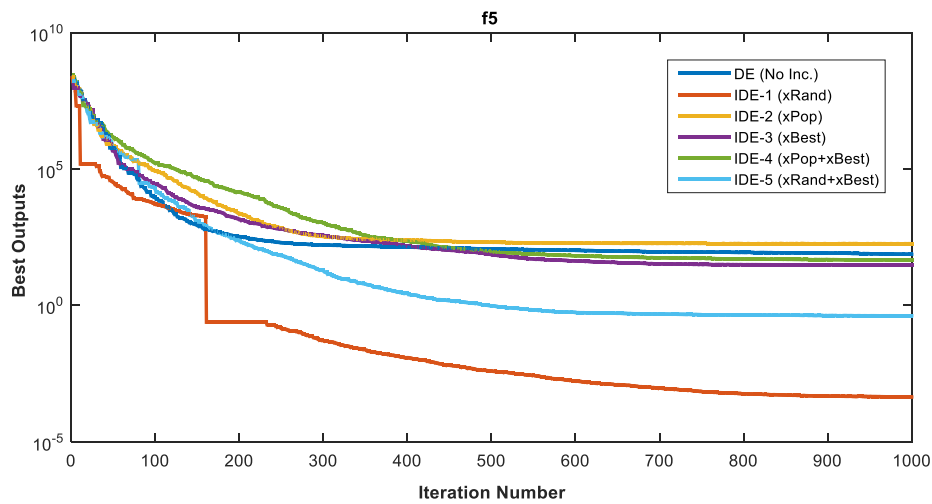


**Figure 8.** Convergence curves belonging to the best solutions obtained for  $f_4$  and box plots

The solution values obtained for  $f_5$  function in 30 runs have been given in Table 8, the convergence graphics belonging to the best solution and the box plots of 30 solutions have been given in Figure 9.

**Table 8.** The data obtained for  $f_5$  in 30 runs

	<i>DE</i>	<i>IDE-1</i>	<i>IDE-2</i>	<i>IDE-3</i>	<i>IDE-4</i>	<i>IDE-5</i>
Worst	1.122019e+05	9.054479e+04	6.225016e+05	1.525480e+06	1.056515e+06	3.027526e+03
Average	5.436665e+03	3.666579e+03	7.711894e+04	1.619871e+05	1.192129e+05	1.822529e+02
$f_5$ Best	<b>7.489714e+01</b>	<b>4.424396e-04</b>	<b>1.851854e+02</b>	<b>3.106745e+01</b>	<b>4.676806e+01</b>	<b>4.217009e-01</b>
StdDev	2.017236e+04	1.627054e+04	1.216888e+05	2.965701e+05	1.999756e+05	5.366513e+02
Time (s)	1.28787	1.30343	1.07696	1.06979	1.63529	1.14717

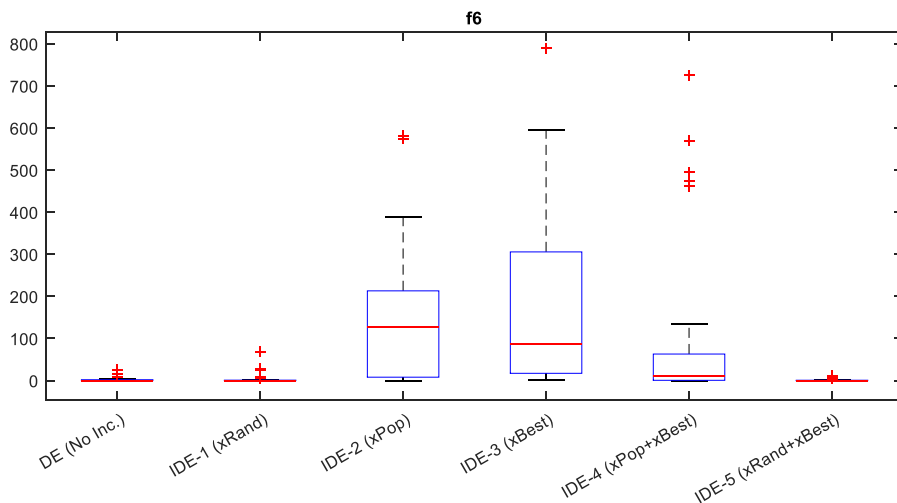
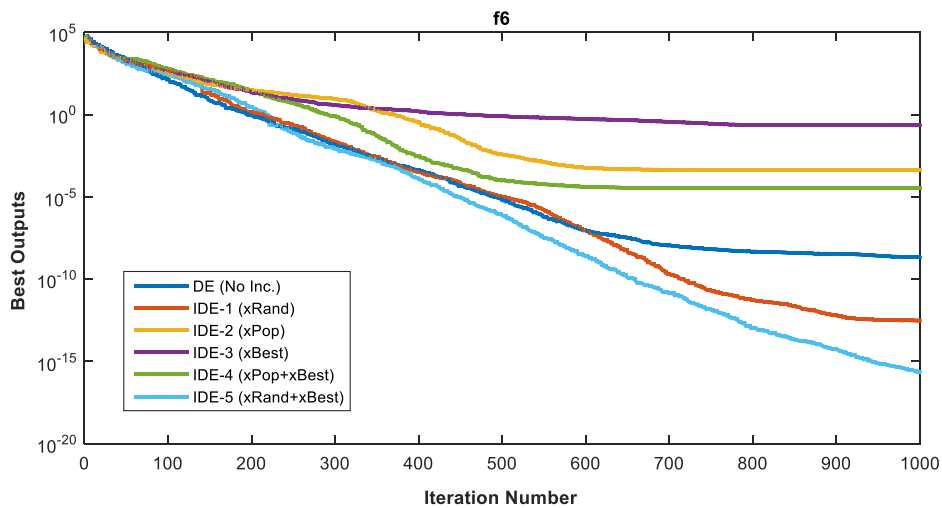


**Figure 9.** Convergence curves belonging to the best solutions obtained for  $f_5$  and box plots

The solution values obtained for  $f_6$  function in 30 runs have been given in Table 9, the convergence graphics belonging to the best solution and the box plots of 30 solutions have been given in Figure10.

**Table 9.** The data obtained for  $f_6$  in 30 runs

	DE	IDE-1	IDE-2	IDE-3	IDE-4	IDE-5
Worst	2.626854e+01	6.784331e+01	5.813306e+02	7.891160e+02	7.250097e+02	1.184192e+01
Average	3.108625e+00	4.741635e+00	1.467613e+02	1.678964e+02	1.113373e+02	1.818560e+00
$f_6$ Best	<b>2.135783e-09</b>	<b>3.033633e-13</b>	<b>4.358477e-04</b>	<b>2.264365e-01</b>	<b>3.428679e-05</b>	<b>2.188572e-16</b>
StdDev	6.875922e+00	1.352288e+01	1.565836e+02	1.986455e+02	2.002316e+02	3.603355e+00
Time (s)	0.722924	0.827855	0.642239	0.921612	0.651291	0.771961

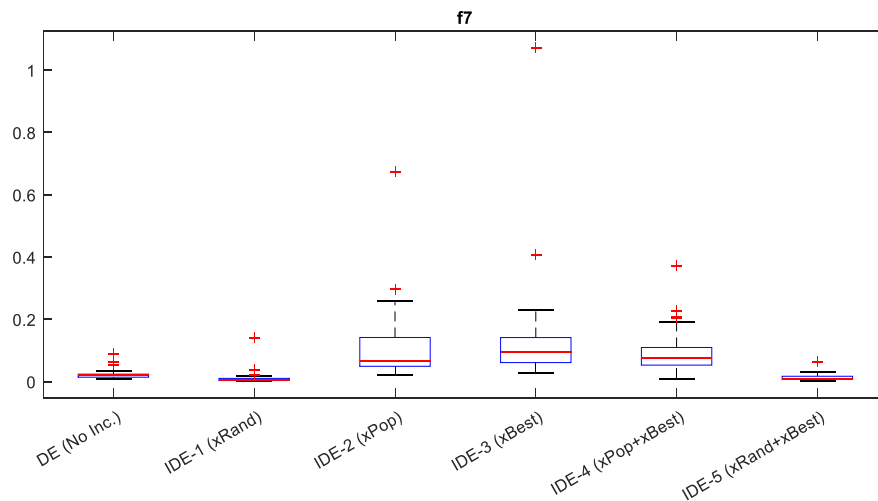
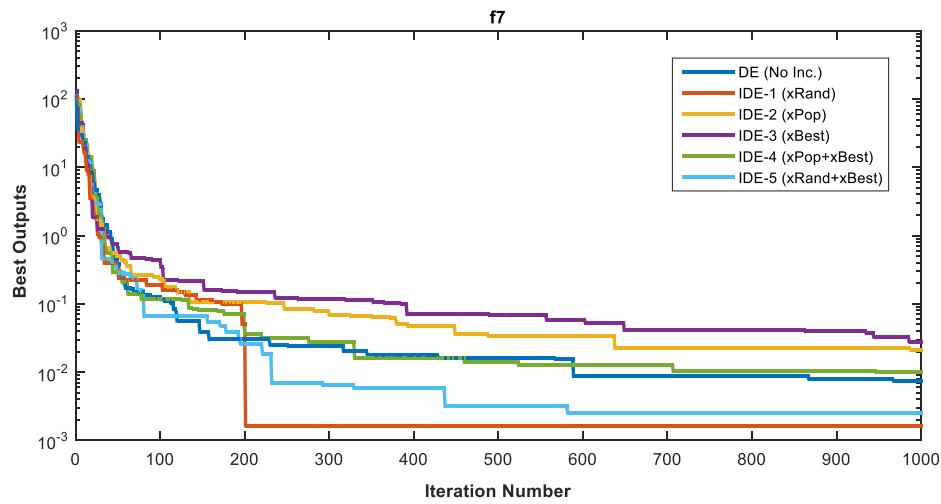


**Figure 10.** Convergence curves belonging to the best solutions obtained for  $f_6$  and box plots

The solution values obtained for  $f_7$  function in 30 runs have been given in Table 10, the convergence graphics belonging to the best solution and the box plots of 30 solutions have been given in Figure 11.

**Table 10.** The data obtained for  $f_7$  in 30 runs

	<i>DE</i>	<i>IDE-1</i>	<i>IDE-2</i>	<i>IDE-3</i>	<i>IDE-4</i>	<i>IDE-5</i>
Worst	8.877953e-02	1.413352e-01	6.722697e-01	1.071769e+00	3.714188e-01	6.300501e-02
Average	2.425526e-02	1.241549e-02	1.146539e-01	1.419781e-01	9.902071e-02	1.271798e-02
$f_7$ Best	<b>7.533943e-03</b>	<b>1.642350e-03</b>	<b>2.143434e-02</b>	<b>2.792598e-02</b>	<b>9.983995e-03</b>	<b>2.521398e-03</b>
StdDev	1.715194e-02	2.504053e-02	1.244443e-01	1.870474e-01	7.538662e-02	1.124675e-02
Time (s)	1.65652	1.37859	1.44075	1.39828	1.8012	1.84728



**Figure 11.** Convergence curves belonging to the best solutions obtained for  $f_7$  and box plots

Evaluations below have been done respectively by examining the tables, graphics and figures obtained for unimodal test functions separately for each function.

- In Table 4 respectively IDE-1, IDE-5 and DE algorithms have given the first best three values for  $f_1$  function in 30 runs. When considered in terms of decisiveness, IDE-5 algorithm has been the approach whose standard deviation and the worst value are the lowest. When the convergence curves in Figure 5 are considered it has been clearly seen that IDE-1 approach is better than the other approaches. As for the boxplots, it is seen that IDE-2, IDE-3 and IDE-4 approaches have more indecisive structures compared with the other three approaches.

- In Table 5 respectively DE, IDE-2 and IDE-5 are the first three algorithms which obtain the best three values for  $f_2$  function in 30 runs. Although IDE-2 approach has caught a better result value than IDE-5 algorithm, standard deviation and the worst values of IDE-2 are higher than the other algorithm. Therefore, DE, IDE-5 and IDE-2 order reveals in terms of decisiveness. When Figure 6 is examined, it is seen that in terms of convergence, all approaches have the same level of convergence speed. As for the boxplots, although IDE-2, IDE-3 and IDE-4 approaches have many divergent values, DE, IDE-1 and IDE-5 approaches have done more decisive searches.

- In Table 6, IDE-1 and IDE-5 algorithms have been the approaches which have obtained the nearest two values to minimum value for  $f_3$  function in 30 runs. The other four approaches have been caught by the local minimums at various values. When these two approaches have been considered in terms of decisiveness, IDE-5 algorithm, whose standard deviation value is lower, has been seen to do a more decisive search. When the convergence curves that take place in Figure 7 are examined, it is seen that IDE-1 and IDE-5 approaches have shown a faster convergence compared to the other approaches. The contributions of the individuals that have been added to the population at about 100th iteration in IDE-1 approach and at about 200th iteration in IDE-5 approach are seen clearly. As for the boxplots, it is seen that IDE-5 approach has a more decisive structure compared to the other approaches.

- In Table 7 respectively IDE-1, IDE-5 and DE algorithms have given the first best three values for  $f_4$  function in 30 runs. IDE-2, IDE-3 and IDE-4 approaches have stopped their searches at values which are very distant from the minimum point. When considered in terms of decisiveness, IDE-2 algorithm has been the approach whose standard deviation and the worst value are the lowest. When the convergence curves and boxplots in Figure 8 are examined, it is clearly seen that IDE-1 and IDE-5 approaches are superior compared with other approaches. The contribution of ISL structure to DE algorithm is seen at about 80th iteration in IDE-5 approach, and at about 160th iteration in IDE-1 approach at the point of escaping from local minimums.

- In Table 8 two approaches have obtained the nearest values to the minimum value for  $f_5$  function in 30 runs. These approaches are IDE-1 and IDE-5. The other four algorithms have been caught by the local values which are very distant from the minimum value. When considered in terms of decisiveness, IDE-5 algorithm has been the approach whose standard deviation and the worst value are the lowest again. When the convergence curves in Table 9 are examined, it has been defined that although DE, IDE-2, IDE-3 and IDE-4 algorithms have the same convergence curves, IDE-1 and IDE-5 approaches have obtained faster convergences. In the graphic it is obvious that especially the sharp fall at about 160th iteration in IDE-1 approach has been provided owing to ISL. As for the boxplots, it is seen that DE, IDE-1 and IDE-5 approaches have a more decisive structure compared with other three approaches.

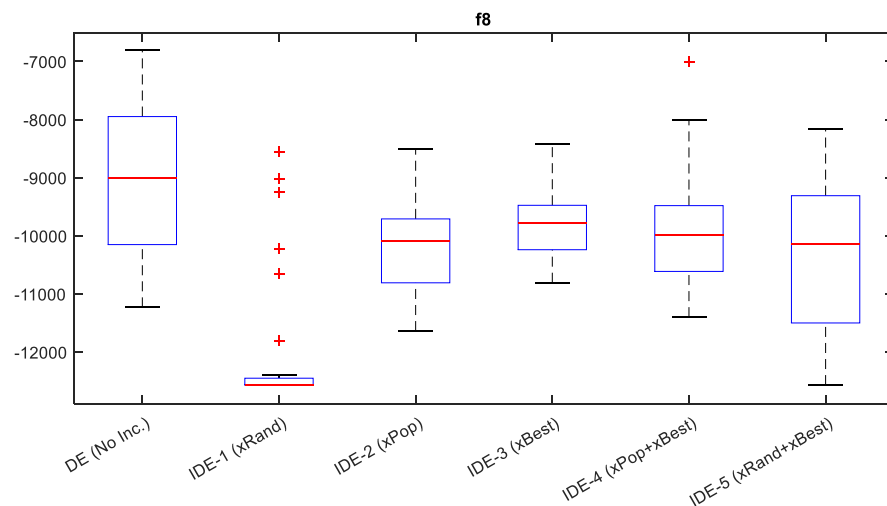
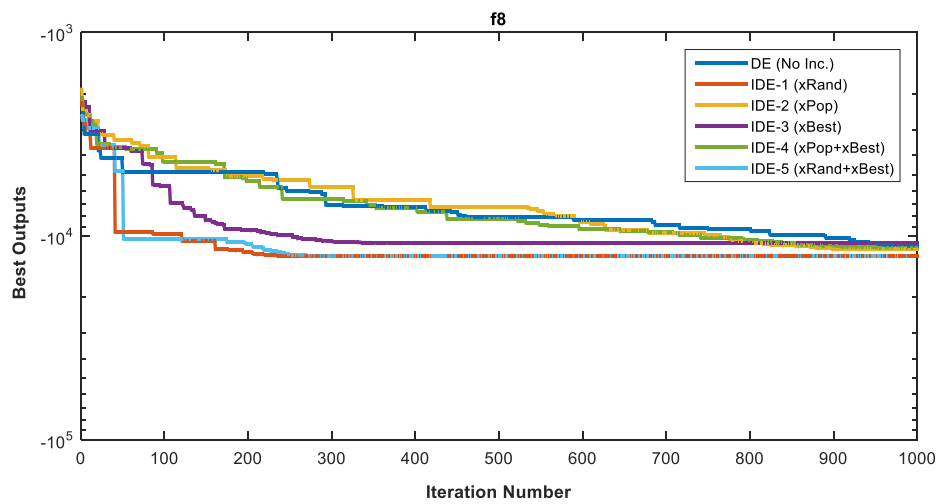
- In Table 9 the approaches that have obtained the best values for  $f_6$  function in 30 runs are IDE-5, IDE-1 and DE. When examined in terms of decisiveness, these three approaches come forward. It is seen clearly from the graphics in Figure 10 that these three algorithms are better compared with the other approaches.

- In Table 10 all approaches have converged to similar values for  $f_7$  function in 30 runs in terms of the best values, standard deviation and the worst values in the study. When examined in terms of decisiveness, it is seen from the graphics in Figure 11 that IDE-1 approach has shown better convergence.

The solution values obtained for  $f_8$  function in 30 runs have been given in Table 11, the convergence graphics belonging to the best solution and the boxplots of 30 solutions have been given in Figure 12.

**Table 11.** the data obtained for  $f_8$  in 30 runs

	<i>DE</i>	<i>IDE-1</i>	<i>IDE-2</i>	<i>IDE-3</i>	<i>IDE-4</i>	<i>IDE-5</i>
Worst	-6.796539e+03	-8.562988e+03	-8.503304e+03	-8.427373e+03	-7.010822e+03	-8.171506e+03
Average	-8.998276e+03	-1.202530e+04	-1.014058e+04	-9.739935e+03	-9.793629e+03	-1.043249e+04
$f_8$ Best	<b>-1.123238e+04</b>	<b>-1.256949e+04</b>	<b>-1.164021e+04</b>	<b>-1.080810e+04</b>	<b>-1.140094e+04</b>	<b>-1.256949e+04</b>
StdDev	1.296953e+03	1.163158e+03	8.377739e+02	5.982086e+02	1.069396e+03	1.384873e+03
Time (s)	0.76927	0.686985	0.748539	0.748264	0.760597	0.750523

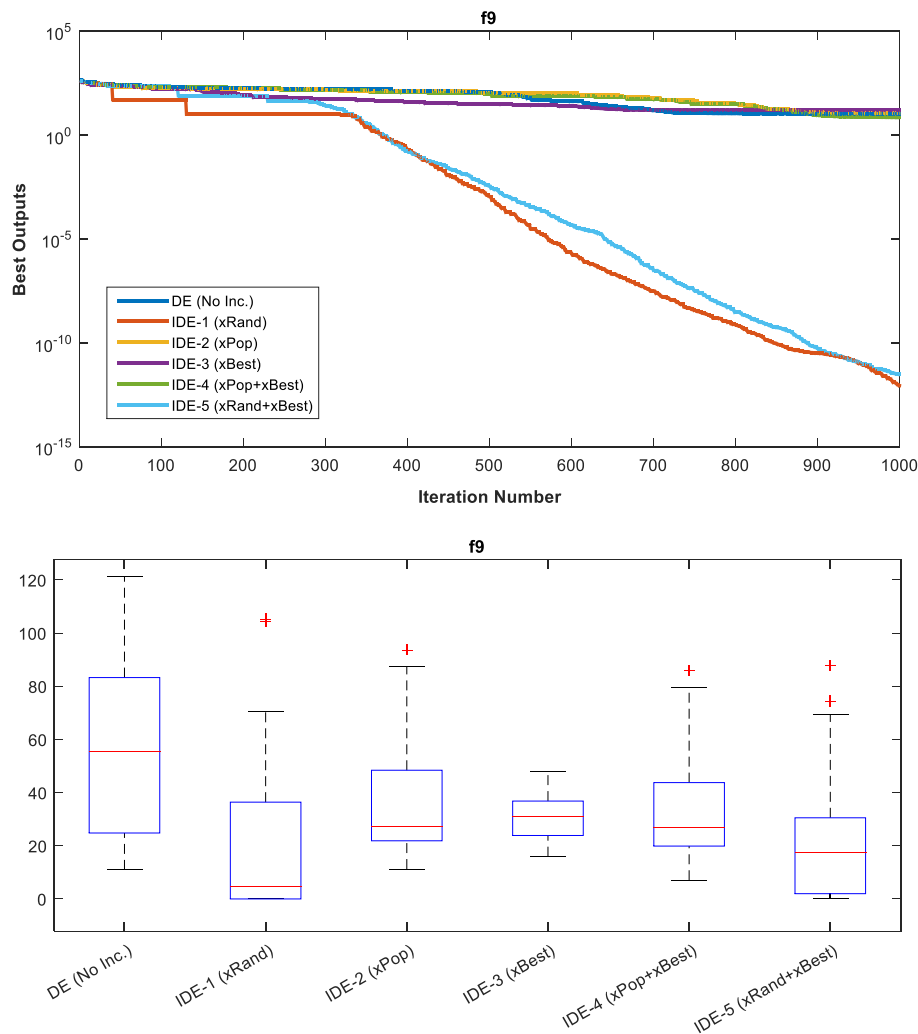


**Figure 12.** Convergence curves belonging to the best solutions obtained for  $f_8$  and box plots

The solution values obtained for  $f_9$  function in 30 runs have been given in Table 12, the convergence graphics belonging to the best solution and the boxplots of 30 solutions have been given in Figure 13.

**Table 12.** The data obtained for  $f_9$  in 30 runs

	DE	IDE-1	IDE-2	IDE-3	IDE-4	IDE-5
Worst	1.212181e+02	1.052979e+02	9.366062e+01	4.804935e+01	8.594638e+01	8.769251e+01
Average	5.829819e+01	2.258200e+01	3.624535e+01	3.014927e+01	3.376546e+01	2.540379e+01
$f_9$ Best	<b>1.094552e+01</b>	<b>8.704149e-13</b>	<b>1.126551e+01</b>	<b>1.591939e+01</b>	<b>7.055246e+00</b>	<b>3.048228e-12</b>
StdDev	3.475307e+01	2.949824e+01	2.126818e+01	8.034975e+00	2.003706e+01	2.591818e+01
Time (s)	0.76669	0.768553	0.721411	0.801338	0.771556	0.926197



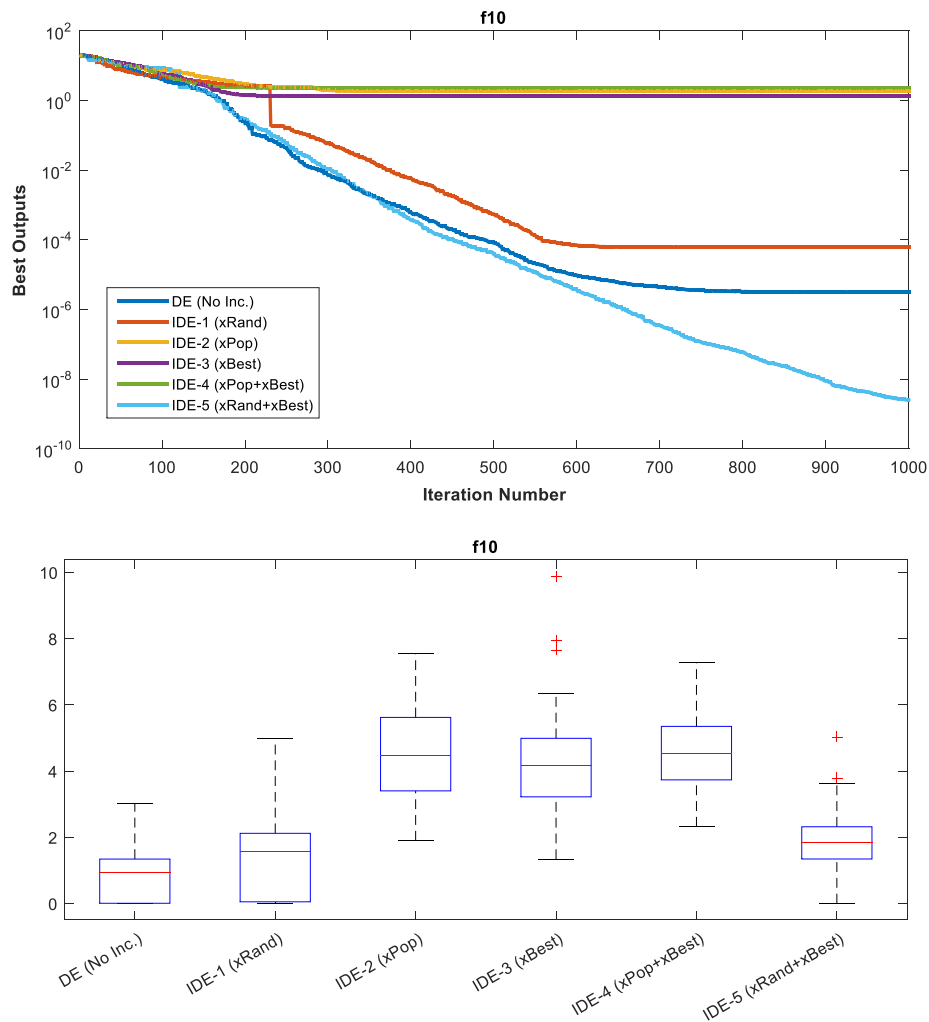
**Figure 13.** Convergence curves belonging to the best solutions obtained for  $f_9$  and box plots

The solution values obtained for  $f_{10}$  function in 30 runs have been given in Table 13, the convergence graphics belonging to the best solution and the boxplots of 30 solutions have been given in Figure 14.



**Table13.** the data obtained for  $f_{10}$  in 30 runs

	DE	IDE-1	IDE-2	IDE-3	IDE-4	IDE-5
Worst	3.021926e+00	4.993275e+00	7.545862e+00	9.879745e+00	7.274809e+00	5.021525e+00
Average	9.446775e-01	1.617744e+00	4.507077e+00	4.448833e+00	4.667268e+00	1.943843e+00
$f_{10}$ Best	<b>3.168088e-06</b>	<b>6.120604e-05</b>	<b>1.897755e+00</b>	<b>1.340487e+00</b>	<b>2.318628e+00</b>	<b>2.530642e-09</b>
StdDev	8.856640e-01	1.389251e+00	1.552781e+00	1.799597e+00	1.246186e+00	1.072517e+00
Time (s)	0.894278	0.832662	0.817743	0.959147	0.914213	0.840819

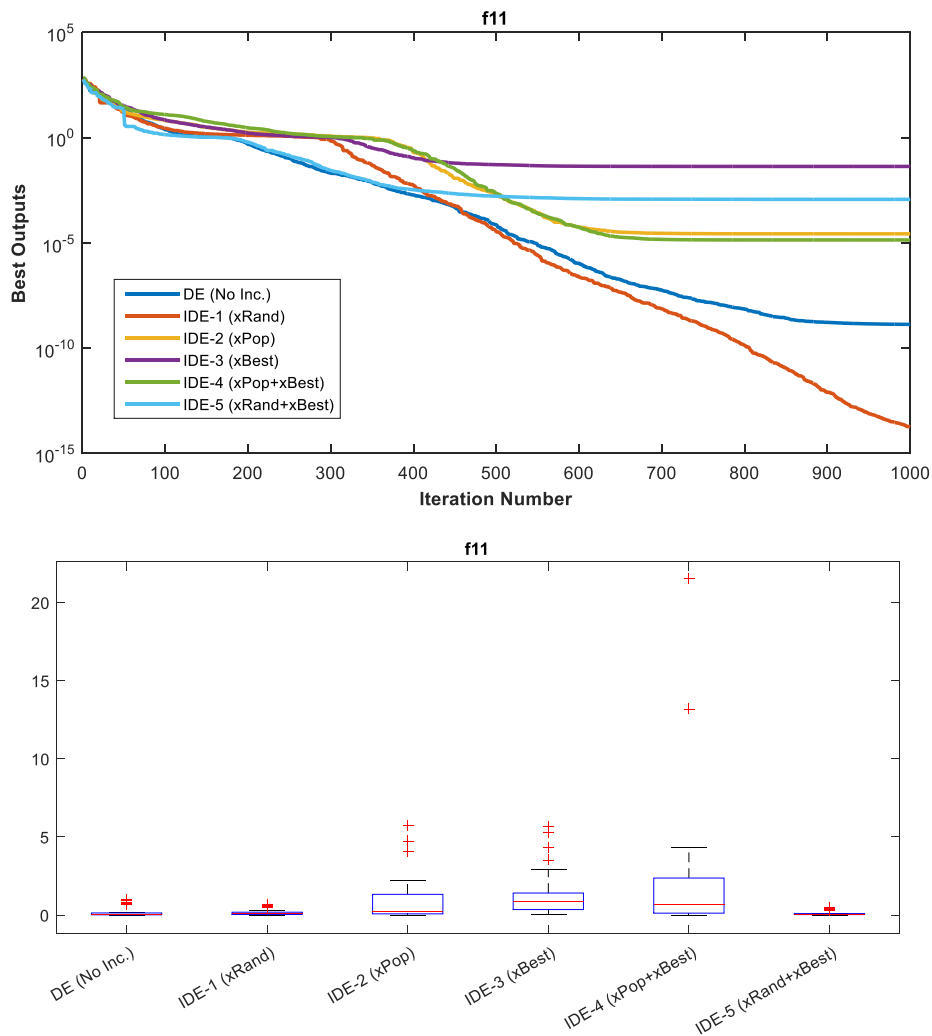


**Figure 14.** Convergence curves belonging to the best solutions obtained for  $f_{10}$  and box plots

The solution values obtained for  $f_{11}$  function in 30 runs have been given in Table 14, the convergence graphics belonging to the best solution and the boxplots of 30 solutions have been given in Figure 15.

**Table 14.** the data obtained for  $f_{11}$  in 30 runs

	DE	IDE-1	IDE-2	IDE-3	IDE-4	IDE-5
Worst	9.708580e-01	6.542805e-01	5.736150e+00	5.648756e+00	2.151101e+01	4.500133e-01
Average	1.824174e-01	1.603784e-01	9.644444e-01	1.364234e+00	2.266231e+00	1.030523e-01
$f_{11}$ Best	<b>1.338109e-09</b>	<b>1.809664e-14</b>	<b>2.680374e-05</b>	<b>4.262582e-02</b>	<b>1.369290e-05</b>	<b>1.164519e-03</b>
StdDev	2.903695e-01	1.904481e-01	1.468703e+00	1.500082e+00	4.387078e+00	1.199627e-01
Time (s)	1.55979	1.46017	1.95016	2.0309	1.64218	1.81484

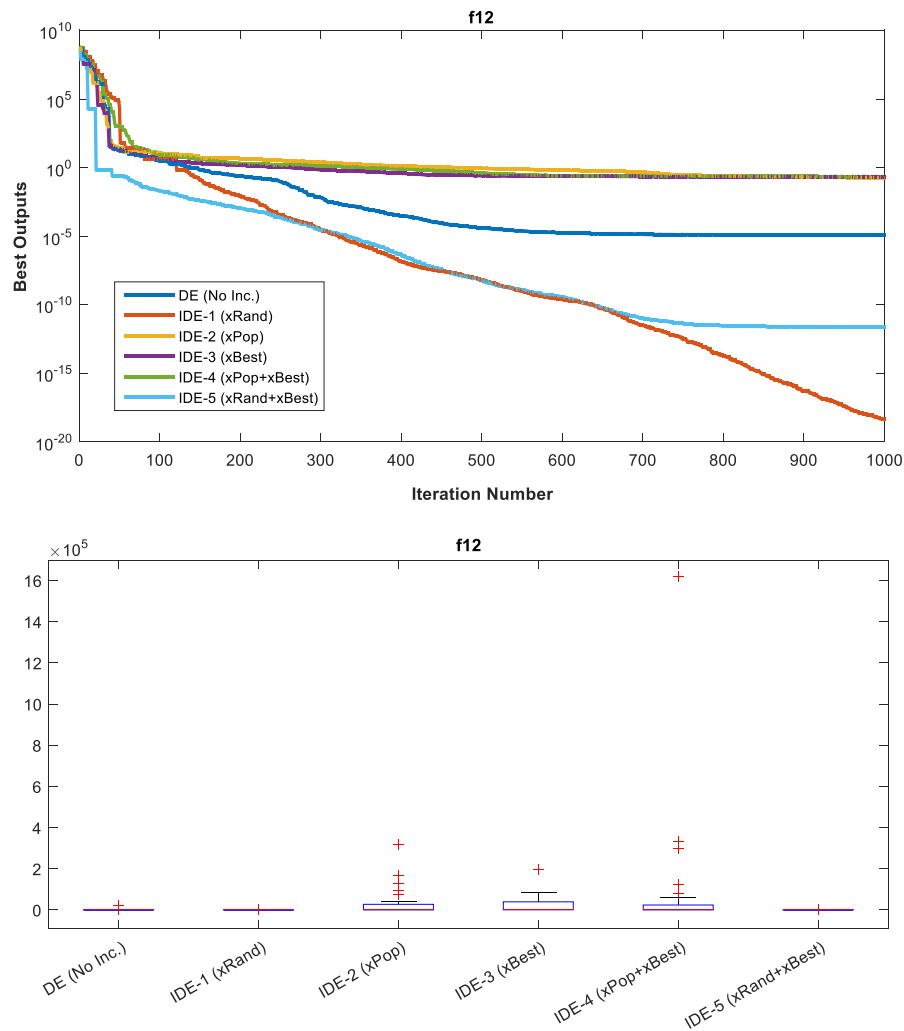


**Figure 15.** Convergence curves belonging to the best solutions obtained for  $f_{11}$  and box plots

The solution values obtained for  $f_{12}$  function in 30 runs have been given in Table 15, the convergence graphics belonging to the best solution and the boxplots of 30 solutions have been given in Figure 16.

**Table 15.** the data obtained for  $f_{12}$  in 30 runs

	<i>DE</i>	<i>IDE-1</i>	<i>IDE-2</i>	<i>IDE-3</i>	<i>IDE-4</i>	<i>IDE-5</i>
Worst	1.982748e+04	7.927713e-01	3.163830e+05	1.951086e+05	1.617129e+06	1.486512e+00
Average	7.005461e+02	1.125793e-01	3.157557e+04	2.245001e+04	9.631363e+04	1.834235e-01
$f_{12}$ Best	<b>1.289552e-05</b>	<b>4.418280e-19</b>	<b>1.800711e-01</b>	<b>2.157739e-01</b>	<b>2.219964e-01</b>	<b>2.358232e-12</b>
StdDev	3.556012e+03	2.025242e-01	6.670107e+04	3.934061e+04	2.972117e+05	3.320445e-01
Time (s)	1.58601	1.3418	1.57745	1.86265	1.2059	1.27823

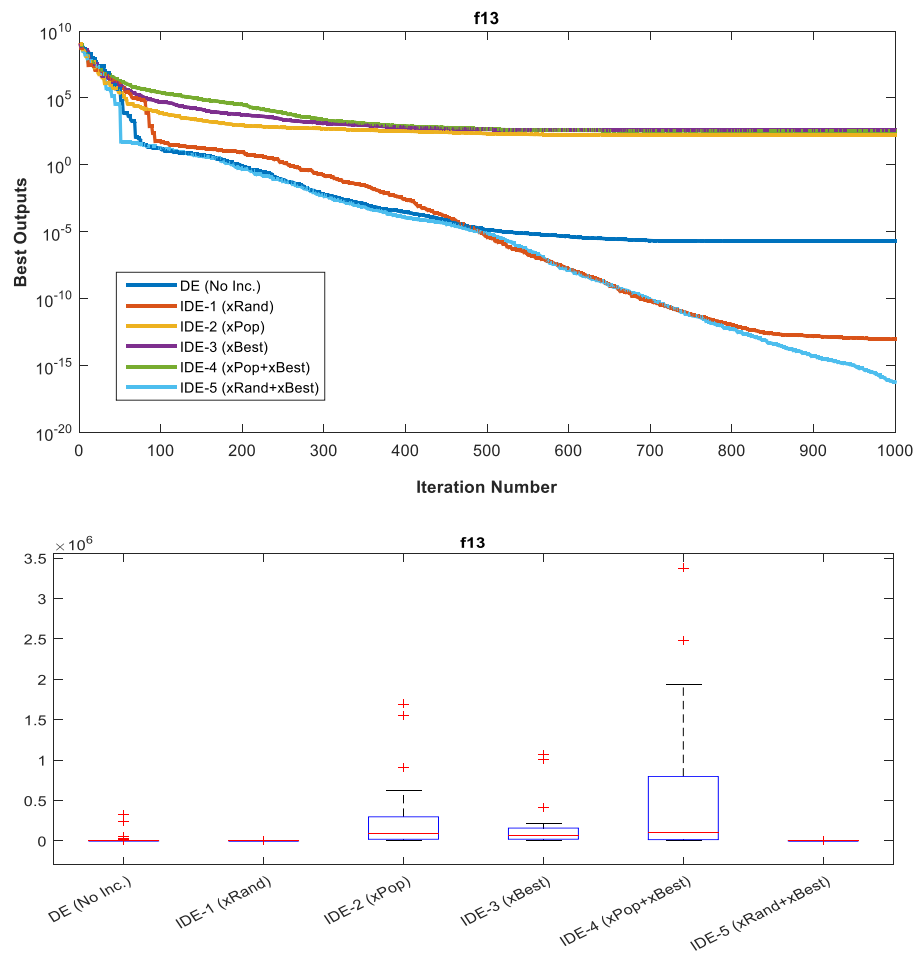


**Figure 16.** Convergence curves belonging to the best solutions obtained for  $f_{12}$  and box plots

The solution values obtained for  $f_{13}$  function in 30 runs have been given in Table 16, the convergence graphics belonging to the best solution and the boxplots of 30 solutions have been given in Figure 17.

**Table 16.** The data obtained for  $f_{13}$  in 30 runs

	DE	IDE-1	IDE-2	IDE-3	IDE-4	IDE-5
Worst	3.227348e+05	3.730840e+02	1.692360e+06	1.072748e+06	3.377417e+06	5.952325e+01
Average	2.247515e+04	1.332750e+01	2.694764e+05	1.464427e+05	5.041378e+05	4.654292e+00
$f_{13}$ Best	<b>2.011482e-06</b>	<b>9.271036e-14</b>	<b>1.799356e+02</b>	<b>4.153683e+02</b>	<b>3.512990e+02</b>	<b>5.872728e-17</b>
StdDev	7.114362e+04	6.681811e+01	4.198266e+05	2.547988e+05	8.322234e+05	1.183245e+01
Time (s)	1.38509	1.11911	1.09131	0.958642	1.26606	1.06049



**Figure 17.** Convergence curves belonging to the best solutions obtained for  $f_{13}$  and box plots

Evaluations below have been done respectively by examining the tables, graphics and figures obtained for multimodal test functions separately for each function.

- In Table 11 the first best three values for  $f_8$  function in 30 runs have been obtained respectively by IDE-1, IDE-5 and IDE-2 algorithms. When considered in terms of decisiveness, IDE-1 algorithm has been the approach whose standard deviation and the worst value are the lowest. When the convergence curves in Figure

12 are considered it is clearly seen that IDE-1 and IDE-5 approaches are better than the other approaches. As for the boxplots, although there are six divergent values in IDE-1, it is seen that IDE-1 has a more decisive structure compared with the other approaches.

- In Table 12 two approaches have obtained the best values for  $f_9$  function in 30 runs are respectively IDE-1, IDE-5 algorithms. Apart from these two approaches, all the other approaches have been caught at the local minimum points and haven't been able to converge. Although IDE-1 approach has caught a better result value than IDE-5, its standard deviation and the worst values are higher. Therefore, in terms of decisiveness, IDE-5 algorithm is better. When Figure 13 is examined, it is seen that in terms of convergence, DE, IDE-2, IDE-3 and IDE-4 have the same level of convergence speed and they have been caught by similar local minimums. Despite this, it attracts attention that IDE-1 and IDE-5 algorithms have been saved from local minimum at about 320th iteration with the contribution of ISL and have shown a fast convergence.

- In Table 13, the approaches that have obtained the nearest three values to the minimum value for  $f_{10}$  function in 30 runs are respectively IDE-5, DE and IDE-1 algorithms. The other three approaches have been caught by the local minimums. When the convergence curves in Table 14 are examined, it is seen that IDE-5 approach has shown a faster convergence compared with the other approaches.

- In Table 14 the best values for  $f_{11}$  function in 30 runs have been obtained with by IDE-1 and DE algorithms. When considered in terms of decisiveness, IDE-1 algorithm has been the approach whose standard deviation and the worst value are lower. IDE-1 approach has obtained a great superiority over the other approaches for this function. When the convergence curves and boxplots in Figure 15 are examined it is clearly seen that IDE-1, DE and IDE-5 approaches are superior compared to the other approaches. The contribution of ISL structure to DE algorithm is seen at about 300th iteration in IDE-1 approach.

- In Table 15 two approaches have obtained the nearest values to the minimum value for  $f_{12}$  function in 30 runs. These approaches are IDE-1 and IDE-5. The other four algorithms have been caught by the local values which are very distant from the minimum value. When considered in terms of decisiveness, IDE-1 algorithm has been the approach whose standard deviation and the worst value are the lowest. When the convergence curves in Table 16 are examined, it has been defined that although IDE-2, IDE-3 and IDE-4 algorithms have the same convergence curves, IDE-1 and IDE-5 approaches have obtained faster convergences. In the graphic it is obvious that especially the sharp fall at about 120th iteration in IDE-1 approach has been provided owing to ISL. As for the boxplots, it is seen that IDE-1, IDE-5 and DE approaches have a more decisive structure compared with other three approaches.

- In Table 16 the approaches that have obtained the best values for  $f_{13}$  function in 30 runs are IDE-5, IDE-1 and DE. When examined in terms of decisiveness, these three approaches come forward. The other three approaches have completed their convergence at very distant points from the minimum point. It is seen clearly from the graphics in Figure 17 that these three algorithms are better compared with the other approaches.

Generally, the order for unimodal and multimodal test functions has been as IDE-1, IDE-5 and DE. The positive effects of ISL structure on the algorithm have been proved again for IDE-1 and IDE-5 approaches in a very clear way with the obtained values and graphics.

## VII. STATISTICAL ANALYSIS

Generally, in order to compare these kinds of studies statistically Wilcoxon tests are applied in literature. [34-36]. In the case of small number of data more sensitive and accurate result is obtained by applying non-parametric Wilcoxon tests. Therefore, in this study, the obtained values belonging to DE, IDE-1, 2, 3, 4 and 5 algorithms that belong to 13 different test functions in 30 runs have been subjected to statistical evaluation tests called Wilcoxon signed rank [37], Wilcoxon rank sum [38] and sign test [39] respectively and the obtained results have been given in Table 17. In the analysis of the data, the level of significance has been taken as  $p=0.05$ .

**Table 17.** The statistical analysis of the results obtained with the algorithms in 30 runs

		<i>DE - IDE-1</i>	<i>DE - IDE-2</i>	<i>DE - IDE-3</i>	<i>DE - IDE-4</i>	<i>DE - IDE-5</i>
<i>f<sub>1</sub></i>	signrank	0.9754	4.0715e-05	2.0515e-04	3.7243e-05	0.3286
	ranksom	0.2905	3.5201e-07	2.3168e-06	1.4298e-05	0.2170
	signtest	0.5847	3.2491e-04	5.9476e-05	3.2491e-04	0.3616
<i>f<sub>2</sub></i>	signrank	0.2802	0.1109	0.0125	0.1109	0.4653
	ranksom	0.2973	0.5011	0.0064	0.4035	0.6204
	signtest	0.3616	0.3616	0.2005	0.2005	0.5847
<i>f<sub>3</sub></i>	signrank	0.0978	0.1650	0.0175	0.0111	0.1306
	ranksom	0.4204	0.2519	0.0199	0.0095	0.0303
	signtest	0.2005	0.3616	0.5847	0.0428	0.3616
<i>f<sub>4</sub></i>	signrank	1.7344e-06	2.3704e-05	7.6909e-06	2.3534e-06	1.9209e-06
	ranksom	3.0199e-11	8.8411e-07	4.9980e-09	1.2023e-08	1.0937e-10
	signtest	1.8626e-09	5.9476e-05	8.4303e-06	5.7742e-08	5.7742e-08
<i>f<sub>5</sub></i>	signrank	0.0077	6.3198e-05	9.7110e-05	4.2857e-06	1.3595e-04
	ranksom	4.1178e-06	5.1857e-07	4.8011e-07	6.2828e-06	3.5201e-07
	signtest	3.2491e-04	8.4303e-06	5.9476e-05	8.4303e-06	5.9476e-05
<i>f<sub>6</sub></i>	signrank	0.7499	1.9729e-05	1.9209e-06	0.0014	0.7813
	ranksom	0.7172	1.2541e-07	1.6947e-09	1.8682e-05	0.3112
	signtest	0.8555	5.9476e-05	5.7742e-08	0.0161	1
<i>f<sub>7</sub></i>	signrank	2.6134e-04	1.0246e-05	1.9209e-06	4.7292e-06	5.7064e-04
	ranksom	9.5332e-07	2.6015e-08	9.7555e-10	2.8314e-08	2.5974e-05
	signtest	5.9476e-05	8.4303e-06	5.7742e-08	8.6799e-07	5.9476e-05
<i>f<sub>8</sub></i>	signrank	5.7517e-06	0.0013	0.0157	0.0082	4.5336e-04
	ranksom	7.1186e-09	9.0307e-04	0.0292	0.0170	5.5611e-04
	signtest	8.6799e-07	0.0052	0.0428	0.0428	0.0014
<i>f<sub>9</sub></i>	signrank	2.2248e-04	0.0125	0.0016	0.0093	3.0650e-04
	ranksom	8.6634e-05	0.0271	0.0087	0.0083	1.4067e-04
	signtest	3.2491e-04	0.3616	0.0428	0.0428	3.2491e-04
<i>f<sub>10</sub></i>	signrank	0.0545	1.7344e-06	2.1266e-06	1.7344e-06	0.0014
	ranksom	0.0281	2.1544e-10	1.7769e-10	4.5043e-11	4.4592e-04
	signtest	0.0987	1.8626e-09	5.7742e-08	1.8626e-09	0.0987
<i>f<sub>11</sub></i>	signrank	0.8130	0.0047	2.5967e-05	7.5137e-05	0.7189
	ranksom	0.4733	0.0064	8.1975e-07	3.1573e-05	0.9000
	signtest	0.8555	0.0161	8.4303e-06	3.2491e-04	0.8555
<i>f<sub>12</sub></i>	signrank	2.2248e-04	1.6394e-05	3.1123e-05	1.6394e-05	1.6046e-04
	ranksom	3.0939e-06	3.0103e-07	7.7725e-09	3.9648e-08	1.1058e-04
	signtest	3.2491e-04	8.6799e-07	5.9476e-05	8.6799e-07	5.9476e-05
<i>f<sub>13</sub></i>	signrank	1.9209e-06	1.7988e-05	2.2248e-04	3.4053e-05	7.6909e-06
	ranksom	2.4386e-09	6.0104e-08	2.3768e-07	6.0104e-08	1.3111e-08
	signtest	5.7742e-08	8.6799e-07	8.6799e-07	8.4303e-06	8.6799e-07

According to the  $p$  values given in Table 17, it is seen that the IDE algorithms developed in the study have significant differences from DE algorithm.

## VIII. CONCLUSION

In the study IDE-1, 2, 3, 4 and 5 algorithms have been developed by integrating incremental social learning structure (ISL) to DE algorithm with five different approaches. In the first approach (IDE-1), the number of individuals has been increased by adding another individual randomly formed in the search space with certain intervals, to the population. In the second approach (IDE-2) the number of individuals has been increased by adding another individual selected from the population randomly at that moment with certain intervals, to the population. In the third approach (IDE-3) the number of populations is increased with the best individual taking place in the population. In the fourth approach (IDE-4) the new individual that will be added to the population, has been added to the population by defining between the best individual and a randomly selected individual taking place in the population at that moment. As for the fifth and the last approach (IDE-5), the new individual that will be added to the population, has been added to the population by defining between the best individual and an individual that is formed in the search space randomly. 13 unimodal and multimodal test functions have been solved with each of the five approaches. All these developed IDE-1 and IDE-5, as is seen from the obtained results and graphics, have given better results than DE algorithm. When a comparison is made among these five approaches, it has been seen that IDE-1 and IDE-5 approaches are better compared with other approaches in terms of fitness, decisiveness and time.

The basic logic in incremental social learning structure is to add difference to the individuals in the population that resemble each other by time. While doing this process, learning in the population must not be eliminated until the step in which the adding will be done.

In the IDE-2, 3 and 4 algorithms handled in the study, the added agents are defined with the individuals present in the population. Although these steps are a good preference to reach the best result, if the individual selected to be added to the population or the best individual is caught by local minimum in the aforementioned step, it is difficult for the algorithm to catch the general minimum. In the IDE-1 and IDE-5 approaches, in which more best results have been obtained, the randomly formed individual adds variety to the search, while the contact of this individual with the best individual in the population, makes it easy to be saved from local minimums. This process also enables to transfer the learning obtained in the population until that step, to the new individual added to the population. It has been seen from the obtained results that this situation is the most suitable step to the logic of the algorithm. One of the important aims in ISL is the transfer of the present learning in the population to the new individual. Therefore, since the added individual is selected from the present population in IDE-2, IDE-3 and IDE-4 approaches, the variety decreases although learning materializes. However, in IDE-1 and IDE-5 approaches, the contact of an individual taken from outside with the best individual in the population enables both variety and the transfer of the learning in the population until that moment, to the new individual. Generally, the order of success of the algorithms for unimodal and multimodal test functions has been as IDE-1, IDE-5 and DE. The positive effects of ISL structure on the algorithm have been proved for IDE-1 and IDE-5 approaches in a very clear way with the obtained values and graphics. The IDE approaches proposed in the study have some disadvantages as well as advantages. These disadvantages can be identified as the calculation complexity of the initial parameter values and the length of the solution period which is longer compared to the pure algorithm. The solution of the real-world engineering problems with the algorithms developed in this study is being planned to take place in our future studies. The application of the ISL approaches developed in the study, to other optimization algorithms in literature is also proposed to the researchers.



#### REFERENCES

- [1] Goldberg, D.E. (1989). *Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning*, Addison-Wesley Publishing Company.
- [2] Kirkpatrick, S., Gelatt, C.D., & Vecchi, M.P. (1983). Optimisation by simulated annealing, *Science*, 220, 671-680.
- [3] Storn, R., & Price, K. (1997). Differential evolution-A simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces, *Journal of Global Optimization*, 11, 341-359.
- [4] Kennedy, J. & Eberhart, R. (1995). Particle Swarm Optimization, *Proceedings of IEEE International Conference on Neural Networks*, 6, 1942-1948.
- [5] Geem, Z.W., Kim, J.H., & Loganathan, G.V. (2001). A new heuristic optimization algorithm: Harmony search, *Simulation*, 76 (2), 60-68.
- [6] Karaboğa, D., & Baştürk, B. (2007). A powerful and efficient algorithm for numerical function optimization: Artificial bee colony (ABC) algorithm, *Journal of Global Optimization*, 39 (3), 459-471.
- [7] Dorigo, M., & Di Caro, G. (1999). *The Ant Colony Optimization Meta-heuristic*, *New Ideas in Optimization*, McGraw-Hill Ltd., UK, Maidenhead, UK, England, 11-32.
- [8] Rashedi, E., Nezamabadi-pour, H., & Saryazdi, S. (2009). GSA: A gravitational search algorithm, *Information Science*, 179 (13), 2232-2248.
- [9] Das, S., Biswas, A., Dasgupta, S., & Abraham, A. (2009). Bacterial foraging optimization algorithm: Theoretical foundations, analysis, and applications, *Foundations of Computational Intelligence 3, Global Optimization*, 23-55.
- [10] Kaveh, A., & Talahatari, S. (2010). A novel heuristic optimization method: Charged system search, *Acta Mechanica*, 213 (3-4), 267-289.
- [11] Kaveh, A., & Mahdavi, V.R. (2014). Colliding bodies optimization: A novel meta - heuristic method, *Computers & Structures*, 139, 18-27.
- [12] Erol, O.K., & Eksin, I. (2006). A new optimization method: Big Bang–Big Crunch, *Advances in Engineering Software*, 37 (2), 106-111.
- [13] Hatamlou, A. (2013). Black hole: A new heuristic optimization approach for data clustering, *Information Science*, 222, 175-184.
- [14] Zheng, Y.J. (2015). Water wave optimization: A new nature-inspired metaheuristic, *Computers & Operations Research*, 55, 1-11.
- [15] Mirjalili, S., & Lewis, A. (2016). The whale optimization algorithm, *Advances in Engineering Software*, 95, 51-67.
- [16] Rajabioun, R. (2011). Cuckoo optimization algorithm, *Applied Soft Computing*, 11, 5508-5518.
- [17] Mirjalili, S. (2015). Moth-flame optimization algorithm: A novel nature-inspired heuristic paradigm, *Knowledge-Based Systems*, 89, 228-249.
- [18] Askarzadeh, A. (2016). A novel metaheuristic method for solving constrained engineering optimization problems: Crow search algorithm, *Computers & Structures*, 169, 1-12.

- [19] Mirjalili, S. (2016). SCA: A sine cosine algorithm for solving optimization problems, *Knowledge-Based Systems*, 96, 120-133.
- [20] Kashan, A.H. (2015). A new metaheuristic for optimization: Optics inspired optimization (OIO), *Computers & Operations Research*, 55, 99-125.
- [21] Mirjalili, S., Mirjalili, S.M., & Hatamlou, A. (2016). Multi-verse optimizer: A nature -inspired algorithm for global optimization, *Neural Computing and Applications*, 27 (2), 495-513.
- [22] Rahmani, R., & Yusof, R. (2014). A new simple, fast and efficient algorithm for global optimization over continuous search-space problems: Radial movement optimization, *Applied Mathematics and Computation*, 248, 287-300.
- [23] Mirjalili, S., Mirjalili, S.M., & Lewis, A. (2014). Grey wolf optimizer, *Advances in Engineering Software*, 69, 46-61.
- [24] Cheng, M.Y., & Prayogo, D. (2014). Symbiotic organisms search: A new metaheuristic optimization algorithm, *Computers & Structures*, 139, 98-112.
- [25] Montes de Oca, M.A., & Stützle, T. (2008). Towards incremental social learning in optimization and multiagent systems. In W. Rand et al., editors, *ECoMASS Workshop of the Genetic and Evolutionary Computation Conference (GECCO'08)*, 1939-1944, ACM Press, New York.
- [26] Montes de Oca, M.A., Stützle, T., Van den Eenden, K., & Dorigo, M. (2011). Incremental social learning in particle swarms, *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics, Part B*, 41 (2), 368-384.
- [27] Montes de Oca, M.A., Aydın, D., & Stützle, T. (2011). An incremental particle swarm for large-scale optimization problems: An example of tuning-in-the-loop (re)design of optimization algorithms, *Soft Computing*, 15, 2233-2255.
- [28] Liao, T., Montes de Oca, M.A., Aydın, D., Stützle, T., & Dorigo, M. (2011). An incremental ant colony algorithm with local search for continuous optimization problems, *In: Proceeding of Genetic and Evolutionary Computation Conference (GECCO'11)*, 125-132.
- [29] Aydın, D., Liao, T., Montes de Oca, M., & Stützle, T. (2011). Improving performance via population growth and local search: The case of the artificial bee colony algorithm. *In: Proceedings of Artificial Evolutionary (EA'11)*, 131-142.
- [30] Özyön, S., & Aydın, D. (2013). Incremental artificial bee colony with local search to economic dispatch problem with ramp rate limits and prohibited operating zones, *Energy Conversion and Management*, 65, 397-407.
- [31] Özyön, S., Yaşar, C., & Temurtaş, H. (2019). Incremental gravitational search algorithm for high-dimensional benchmark functions, *Neural Computing and Applications*, 31 (8), 3779-3803.
- [32] Brest, J., Greiner, S., Boskovic, B., Mernik, M., & Zumer, V. (2006). Self-adapting control parameters in differential evolution: a comparative study on numerical benchmark problems, *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 10 (6), 646-657.
- [33] <https://pablormier.github.io/2017/09/05/a-tutorial-on-differential-evolution-with-python/#> (20.12.2019)
- [34] García, S., Molina, D., Lozano, M., & Herrera, F. (2009). A study on the use of non-parametric tests for analyzing the evolutionary algorithms' behaviour: a case study on the CEC'2005 Special Session on Real Parameter Optimization, *Journal of Heuristics*, 15, 617-644.

- [35] Gibbons, J.D., & Chakraborti, S. (2011). *Nonparametric Statistical Inference*, 5th Ed. Boca Raton, FL: Chapman & Hall/CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [36] Hollander, M., & Wolfe, D.A. (1999). *Nonparametric Statistical Methods*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc.
- [37] <https://www.mathworks.com/help/stats/signrank.html> (20.12.2019)
- [38] <https://www.mathworks.com/help/stats/ranksum.html> (20.12.2019)
- [39] <https://www.mathworks.com/help/stats/signtest.html> (20.12.2019)

*Araştırma Makalesi- Research Article*

## **Petrol-Su Ayrışma Sistemlerindeki Birleştirilmiş Plakaların Ayrışma Verimliliği Üzerindeki Etkisinin Deneysel Olarak İncelenmesi**

Mehmet Oruç<sup>1</sup>, Sedat Yayla<sup>2\*</sup>

*Geliş / Received: 11/12/2019*

*Revize / Revised: 10/02/2020*

*Kabul / Accepted: 11/02/2020*

### **ÖZ**

Petrol-su ayrışma sistemleri, sudan arındırılmış petrol elde edilmesi açısından önem taşımakla birlikte suya olan ihtiyacın arttığı günümüz koşullarında ayrışmış suyun da elde edilmesi önem taşımaktadır. Bu çalışma, petrol-su karışımlarının ayrıştırılması sistemlerinde yaygın olarak kullanılan delikli birleştirilmiş plakalar ile gerçekleştirilen bir dizi çalışma içermektedir. Farklı özelliklere sahip petrol-su karışımları üç farklı petrol sahasından alınarak ayrışma sistemine farklı hız değerlerinde (0.5, 0.7, 0.9 m/s) pompalanmıştır. Deneysel olarak yapılan bu çalışmada ölçümler 25 °C'de gerçekleştirilmiştir. Deney sonucunda elde edilen ayrışmış suyun içindeki petrol oranı ölçülerek ayrışma verimlilik değerleri belirlenmiştir ve her bir numunenin üç farklı Re sayısı için petrol-su karışımının ayrışma verimliliği incelenmiştir. Elde edilen ayrışma verimlilik değerleri ile karışımın sisteme pompalanma hızı arasındaki ilişki irdelenip yorumlanmıştır. Yapılan deneyler ve analizler sonucu elde edilen ayrışma verimlilik değerinin Re sayısı ile orantılı olarak belli bir noktaya kadar arttığı daha sonra ise akış karakteristiklerinden ve uygulanan birleştirilmiş plaka geometrisinden dolayı düştüğü gözlemlenmiştir. En iyi ayrışma verimlilik değeri 2660,76 Re sayısında, başlangıçta %11 petrol içeren petrol-su karışımının kullanılmasıyla; ayrışan suda %0.5 petrol oranının ölçülmesi ile elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler-** Petrol-Su Ayrıştırılması, Delikli Birleştirilmiş Plakalar, Stokes Kanunu, Yerçekimsel Ayrışma, Atık Suyun Ayrıştırılması

<sup>1</sup> [mehmetoruc@yyu.edu.tr](mailto:mehmetoruc@yyu.edu.tr) (ORCID: 0000-0001-7497-7613)

Makine Mühendisliği, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, 65080, Kampüs / VAN

<sup>2\*</sup> Sorumlu Yazar Sedat YAYLA: [syayla@yyu.edu.tr](mailto:syayla@yyu.edu.tr) (ORCID: 0000-0001-6640-6511)

Makine Mühendisliği, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, 65080, Kampüs / VAN

## Experimental Investigation of Effect on Coalescing Plates in Oil-Water Separation Systems on Separation Efficiency

### ABSTRACT

Despite oil-water separation systems are important for obtaining separated oil from water, it is also important to obtain decomposed water in today's conditions where the need for water increases. This study includes a series of studies performed with corrugated coalescing plates commonly used in the separation of oil-water mixtures. Oil-water mixtures with different properties were taken from three different oil fields and pumped to the separation system at different speed values (0.5, 0.7, 0.9 m / s). In this experimental study, measurements were performed at 25 °C. The separation efficiency values were determined by measuring the oil content in the dissolved water obtained from the experiment and the decomposition efficiency of the oil-water mixture was examined for three different Re numbers of each sample. The relationship between the separation efficiency values obtained and the pumping rate of the mixture into the system was examined and interpreted. It was observed that the separation efficiency value obtained as a result of the experiments and analyzes increased up to a certain point in proportion with the number of Re, and then decreased due to the flow characteristics and the coalescing plate geometry applied. The best separation efficiency value is 2660.76 Re, using an oil-water mixture initially containing 11% oil; It was obtained by measuring the 0.5% oil content in the separated water.

**Keywords-** Oil-Water Separation, Corrugated Coalescing Plates, Stokes Law, Gravitational Separation, Waste Water Treatment

## I. GİRİŞ

Yer altından çıkarılan kuyu akışkanları genelde temiz su, petrol ve gaz bileşenlerinin karışımı olup bu akışkanların her birinin ait olduğu sektörde kullanılabilmesi için belli işlemlerden geçirilmesi gerekmektedir. Ham petrol veya gaz; yeraltı suyu, çamur, katı parçacıklar ve bir miktar da çıkarılan kayacın özelliklerine göre değişiklik gösterebilen kimyasal madde içerir. Bahsedilen bu maddelerin karışımı halinde yeryüzüne çıkarılan ürünlerin kullanılabilmesi için ilk olarak ayrıştırma sürecinden geçirilmesi gerekmektedir. Petrol elde edilme endüstrisinde; üretilen su, atık akışkanlarının en büyük kısmını oluşturur ve suyun petrole oranı yaklaşık olarak 3: 1'dir [1]. Petrol ve gazın yeraltı haznesinden üretilmesinin bir sonucu olarak atık su (yeraltı suyu) sorunu meydana gelir [2]. Dünyada üretilen suyun ortalama olarak 200 milyon varil/gün civarında olduğu değerlendirilir [3]. Petrol üretim işlemi sırasında çıkarılan su aşırı bir şekilde artar ve petrol üretimi boyunca bu artış sabit kalmaz. Bu durum, su ve petrol üretimi arasında negatif bir korelasyon olduğunu destekler [4]. Uzun süredir üretim yapılan petrol sahalarında su oranı %90'dan fazla olabilir [1, 3]. Küreselleşmeyle birlikte, son günlerde su üretim miktarında artış beklenmektedir ve bu suyun ekosistemde yer almasının ciddi bir endişe oluşturacağı belirtilmektedir [1].

Üretilen ve yeryüzüne çıkartılan su; gaz ve ham petrol içerdiği için kirlidir bu yüzden de içme ve sulama için kullanılamaz ve petrol üretim sürecinde de en büyük atık genellikle sudur [4-6]. Bu atık akışkan karışımı ya gazlı hidrokarbon ya da yerleşmiş kum veya kil maddeleri içerir [7]. Yeryüzüne çıkartılan sudaki yüksek toksin miktarı ve çözünürlüğünden dolayı insanlık için ciddi bir çevresel sorun teşkil eder [8]. Hidrokarbonların kanser ve diğer ciddi rahatsızlıkların riskini artırdığı U.S. çevre koruma derneği uyarınca belirtilmiştir [9]. Bu yüzden ilgili materyallere maruz kalmayı en aza indirmek, insan ve sudaki hayatı korumak için büyük önem taşımaktadır [10].

Üretilen sudan petrolün ayrıştırılması için çeşitli ayrıştırma yöntemleri bulunmaktadır. Yerçekimsel ayrıştırma da bu yöntemlerden biri olup uzun zamandan beri kullanılmaktadır [11]. Çeşitli çalışmalar ile savunulan bu sistem yerçekimi etkisi ile farklı yoğunluklara sahip malzemelerin ayrıştırılmasını içeren tüm uygun faz ayrıştırma tekniklerini tanımlar. Yerçekimi etkisiyle kullanılan petrol üretim metodu kapsamında üretilen suyun ayrıştırılması için geniş ve çeşitli uygulamalar mevcuttur. Yerçekimi sistemi ekonomik olarak faydalıdır ve yer çekimi tekniği petrolün ayrıştırılması için en çok kullanılan tekniktir [11-14].

Morrison, birleştirilmiş plaka kullanılarak yapılan ayrıştırma sisteminin faydalarını; API sistemi içermesinin yanı sıra, petrol ayrıştırmasını arttırmak, plakalar içinde laminar akış sağlamak, verimli akış dağılımı, kendi kendini temizleyebilme, petrol çamurunu rahat bir şekilde yeryüzüne çıkarma, sıkıştırılabilir özellikte ve düşük maliyetli olması olarak belirtmiştir [15]. Bu sistemin zayıf yönü ise tıkanabilmesi ve levhaların üzerinden petrol veya su akma potansiyelinin olmasıdır.

Kok ve Marson, delikli plaka ayrıştırıcısı hacminin, daha fazla yerçekimi sistemine olan ihtiyacını azaltıp petrol damlacık hareketlerini önlemek için bu hacmin azaltılması gerektiğini açıklamışlardır [16]. Hacim azaltılmasının ise sisteme daha fazla delikli levha yerleştirilmesi ile mümkün olacağını belirtmişlerdir. Mohr, sistemin katı parçacıklarla tıkanması ve delikli plaka önleyicileri gibi konularda iyileştirmeler yapmak için farklı tasarımların geliştirildiğini açıklamıştır ve kendi yaptığı çalışmalarda da tasarımı farklı birleştirilmiş levhaları kullanmıştır [17]. Kullanılan bu tip ayrıştırma sistemi sayesinde düşük Reynolds sayısı ile elde edilecek laminar akışla düşük yoğunluklu petrol ayrıştırılıp sistemden dışarıya su akışı elde edilebilmektedir.

Kuyudan çıkartılan karışımın ilk olarak barındırdığı katı parçacıklardan ayrıştırılması için I. Proses denilen ayrıştırma işlemine tabi tutulur. Barındırdığı katı parçacıklardan arındırılan karışım II. Proses tabi tutulup içerdiği sudan ayrıştırılır. Ham petrolün içindeki suyun ayrıştırılması için geliştirilen çeşitli yöntemler mevcuttur. Petrolün sudan ayrıştırılmasının en kolay yollarından biri yerçekimi kuralına göre daha ağır olan akışkanın dibinde birikeceği bir tank kullanmaktır. Yoğunluğu petrolden daha ağır olan su, tankın daha alt kısmına çökerken petrol tankın üst kısmında kalmaktadır. Bu nedenle petrol daha fazla işleme tabi tutulmadan ya ayrıştırılır ya da rezervuar tankına gönderilir. Sonuç olarak petrolün boru hattına gönderilmeden önce suyun petrolden çıkarılma işlemi gerekli ve önemlidir [18]. Petrol endüstrisinde suyun petrolden ayrıştırılma süreci çeşitli sorunlar içermektedir. Petrol üretimini arttırmak amacıyla gaz ve petrol şirketleri karışımdaki su miktarını

azaltmak için sürekli daha etkili yöntemler arayışında olmuşlardır. 18. Yüzyıldan bu yana yeraltı suyu, su ve petrol karışımı olarak üretilmektedir. Sonraki yıllarda daha büyük ve yeni su arıtma tesisleri inşa edilirken; stok rezervuar montajı, petROLSÜZ ÇUKUR, petrol varil ayrımı gibi farklı ayırıştırma metotları geliştirilmiştir. Geçmişte, petrol ve gazın ayırıştırılması amacıyla akışkanlar ayırıştırma tankına aktarılırdı ve kalan suyun daha fazla ayırıştırılması için su, arıtma tesisinden bütün süreç boyunca geçirilirdi. Escobar ve Guerin, yapmış oldukları çalışmalarda birleştirilmiş delikli plaka ayırıştırıcısının gravite ayırıştırma sisteminin ana oluşumlarından biri olduğunu belirtmişlerdir [19,20]. Bu aparatlar, farklı yoğunluktaki petrol ve suyu standart ayırıştırma metodu biçiminde ayırıştırma için kullanılır. Birleştirilmiş plaka sistemli ayırıştırmanın prensibi; petrol kabarcıklarının yukarı doğru çıkıp birleşmesine, daha büyük hacim değerlerine ulaşmasına ve bu büyük hacimli petrol damlacıklarının daha kolay bir şekilde ayırıştırılmasına olanak sağlamaktır. Birleştirilmiş delikli plaka sisteminin ayırıştırma performansı uygun bir dizayn ile daha da geliştirilebilir. Simetrik delikli plaka sistemi olarak tasarlanan bir ayırıştırıcı, geçmişte de kullanılan bir gravite ayırıştırıcı tekniği ile benzerlik göstermektedir. Bu sistemin etkinliği, separator havza büyüklüğünü arttırmaya gerek kalmadan sistemin içine paralel levhaların yerleştirilmesiyle artırılabilir. Sedat Yayla ve ark., petrol ve suyun ayırıştırılması üzerine birleştirilmiş plakalar kullanarak sayısal bir çalışma yapmışlardır [21]. Yaptıkları çalışmada yatay birleştirilmiş plaka kullanarak plakalar arası mesafe ve petrol-su karışımının sisteme giriş hızlarını değiştirerek optimum verimi analizleri yapmışlardır.

Bu çalışma kapsamında da Adıyaman, Batman ve Diyarbakır illerindeki tesislerden temin edilen, I. Prosesten geçirilmiş ham petrol numuneleri (içindeki katı partikül ve suyun bir kısmından ayırıştırılan ham petrol) farklı hız değerlerinde ayırıştırma sistemine aktarılıp ayırıştırma verimliliği deneysel olarak incelenmiştir. 3 farklı numuneye ait yoğunluk, viskozite değerleri göz önünde bulundurularak petrol-su karışımının sisteme giriş hızı arasındaki değişim ile ayırıştırma verimliliği arasındaki bağlantı deneysel olarak irdelenmiştir.

## II. MATERYAL ve METOD

Ayırıştırma verimliliği ve petrol-su karışımının ayırıştırma sistemine pompalanma hızı arasındaki ilişki deneysel olarak incelenmiş olup, sisteme giren ve sistemden ayrılmış bir şekilde çıkan tüm akışkanların reolojik özellikleri de ölçülüp ilgili hesaplamalarda kullanılmıştır. Adıyaman, Batman ve Diyarbakır'daki petrol sahalarından temin edilen; I. Prosesten geçirilmiş petrol-su karışım numunelerinin viskozitesi, yoğunluğu ve petrol oranı ölçülüp tablo 1'de belirtilmiştir.

**Tablo 1.** Petrol-Su karışımlarının özellikleri.

Numune No	Karışımdaki Petrol Oranı (%)	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	Viskozite (Pa.s)
Numune 1	9	785	6.4 x 10 <sup>3</sup>
Numune 2	10	805	6.1 x 10 <sup>3</sup>
Numune 3	11	853	5.7 x 10 <sup>3</sup>

Petrol-su karışımının viskozitesi sıcaklık kontrollü viskozimetre ve yoğunluğu ise el tipi yoğunluk ölçer ile ölçülmüştür. İlgili ölçüm cihazları şekil 1'de gösterilmektedir. Karışımı sisteme aktaran boruların iç çapı 1 parmak (inç) olup 25.4 mm'dir. İlgili Reynolds sayısının hesaplanmasında boru iç çapı 25.4 mm olarak ele alınmıştır. Akışkan karışımının ayırıştırma sistemine girmeden önceki ve girdikten sonraki yoğunluk değerleri ölçülüp karışım yoğunluğunun değişimi de irdelenmiştir. Karışımın petrol/su oranı ise sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı ile hesaplanmıştır. 55C°'ye kadar ısıtılan numuneler 1000 rpm değerinde 5 dakika boyunca döndürülmüştür. Bu süre içinde belli bir sıcaklık değerine ulaşan petrol damlacıkları uygulanan döndürme kuvveti sayesinde birbirine yapışmakta olup hacmi artan petrol damlacıkları da yoğunluk farkından dolayı karışımın yüzeyine çıkmıştır. 100 ml'lik mezürde yapılan bu işlem sonucunda petrolde bulunan tüm petrol damlacıkları yüzeyde birikip sudan ayrılmıştır. Mezürdeki petrol ve su oranı gözle görülecek seviyeye geldiğinden ilgili değer okunup yazılmıştır.



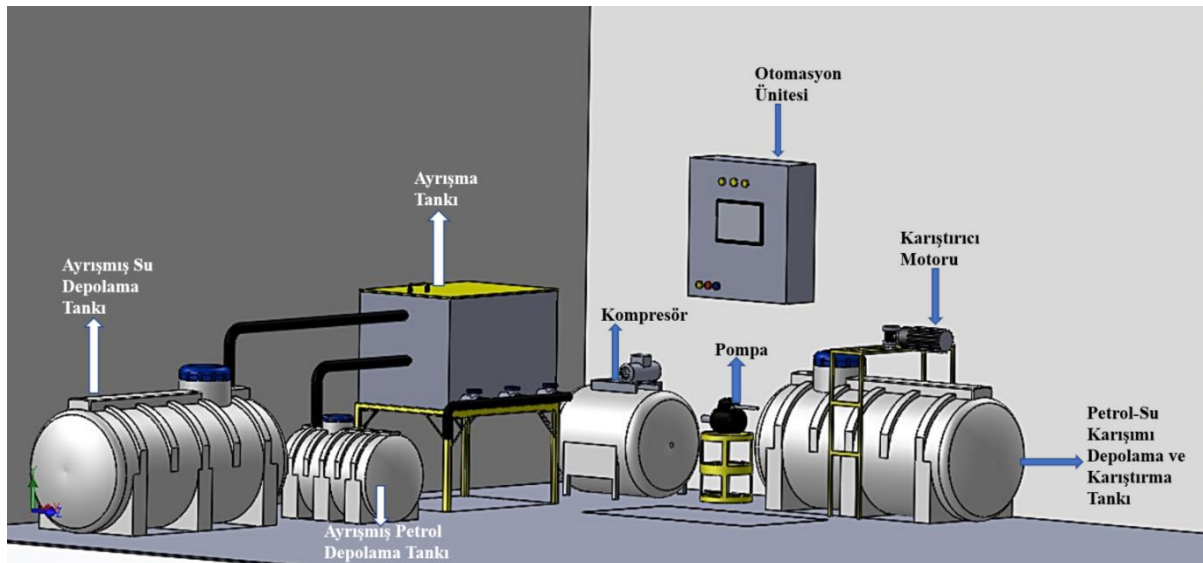


Şekil 1 a

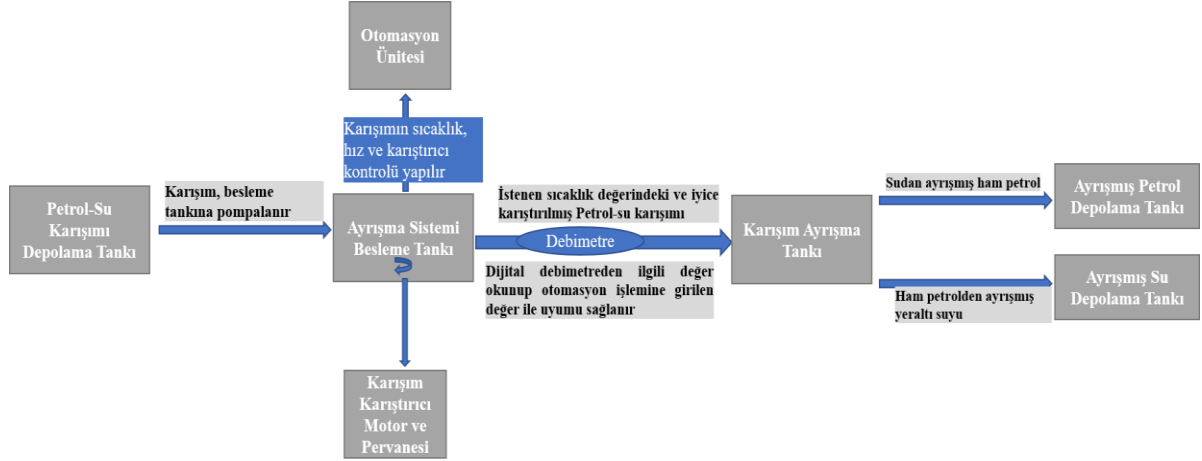
Şekil 1 b

Şekil 1. Ölçümlerde kullanılan Viskozimetre ve El Tipi Yoğunluk Ölçer; **1a:** Sıcaklık Kontrollü Viskozimetre **1b:** El tipi yoğunluk ölçer

Adıyaman, Batman ve Diyarbakır'da bulunan sahalardan alınan petrol-su karışımının viskozitesi LAMY RM 100 viskozimetre kullanılarak ölçülmüştür. Sıcaklık kontrollü viskozimetre ile, hangi sıcaklık değerinde deneyler gerçekleştirilmişse alınan numuneler de aynı sıcaklık değerinde tutulup viskozite ölçümü yapılmıştır. Çalışma kapsamında kullanılacak petrol numuneleri temin edilip reolojik özellikleri belirlendikten sonra ilgili deneyler yapılmaya başlanmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan ayırma sistemi şekil 2a'da ayırma süreci boyunca gerçekleşen tüm adımların iş akış diyagramı ise şekil 2b'de gösterilmektedir.



Şekil 2a. Deney Düzenek Şeklinin Genel Hali



Şekil 2b. İş Akış Diyagramı

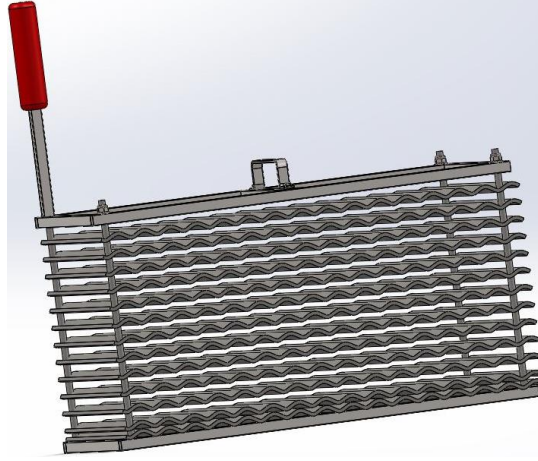
Şekil 1.'de görüldüğü gibi petrol-su karışımı bir pompa yardımıyla ayırıştırma sistemine aktarılmaktadır. Sisteme girecek olan karışımın hızı da kademeli pompa ile ayarlanıp istenilen hızlarda sisteme akışkan pompalanmaktadır. Sistemde HP10 Metalik Gövdeli Diyaframlı Pompa kullanılmış olup otomasyon ünitesinden debi kontrolü yapılmıştır. Sistemin çıkışında debimetre bulunmaktadır ve böylece karışımın sistemden çıkış hız değerleri de ölçülebilmektedir. Birleştirilmiş plakalardan geçirilen ve bu sürede de ayrılan petrol, yoğunluğunun sudan daha düşük olması sebebiyle petrol-su karışımının üstünde bir tabaka olarak (film şeklinde) birikecek olup bu petrol tabakası da ayırıştırılmış petrol tahliye vanası ile tahliye edilecektir. İçinde kısmen de olsa petrol bulunan su ise su tahliye vanası ile tahliye edilecektir.

Deneylerde kullanılan ayırıştırma sistemi besleme tankı, 2000 litre kapasitede olup Polietilenden üretilmiştir. Aynı zamanda yüksek sıcaklık değerlerine ve darbelere karşı dayanıklıdır. İlk olarak petrol-su karışımı besleme tankında 30 dakika süreyle karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Yapılan bu karıştırma işlemi sayesinde karışımın homojenliği sağlanmış olup ayırıştırma sistemine pompalanmaya hazır hale gelmiştir. Diyaframlı pompa-Kompresör (4000 lt kapasiteli) setinin çalışması ve kurulan otomasyon ünitesi ile karışımın hızı ayarlanıp istenilen hız değerlerinde karışım sisteme pompalanmıştır. İlgili tüm deneylerde karışımın sıcaklığı da aynı şekilde kurulan otomasyon sistemi ile sabit tutulup 25 °C'de gerçekleştirilmiştir. Tüm deneylerin 25 °C'de yapılmasının nedeni; sahada II. Proses kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar 20-30 °C aralığında değişen sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilmektedir. Sıcaklık bandının biraz geniş olmasının nedeni yaz-kış mevsiminde farklılık göstermesidir. Gerçekleştirilen çalışmaların sahadaki gerçek verilerle uygunluk gösterebilmesi için sıcaklık değeri 25 °C'de sabit tutulmuştur.

Deney düzeneğinde kullanılan ayırıştırma tankı metal olup paslanmaması için kaplanıp boyanmıştır. Kapasitesi 2500 litre olan ayırıştırma tankının dibinde; çöken katı parçacıkların tahliyesi için vanalar bulunurken, alt tarafında ise ayrılmış su tahliye vanası bulunmaktadır. İlgili tankın üst noktalarına monte edilen vana sayesinde de ayrışıp yüze biriken ham petrol tahliyesi sağlanmıştır. Ayrılan su ve ham petrol bu tahliye vanaları aracılığıyla ayrılmış su ve ayrılmış petrol depolarına tahliye edilmiştir. Ayrılmış su depolama tankı 2000 litre kapasitede iken ayrılmış petrol depolama tankı 500 litre kapasiteye sahiptir. Ayırıştırma sisteminde kullanılan birleştirilmiş plakaların özellikleri tablo 2'de verilmiştir ve özellikleri belirtilen delikli birleştirilmiş plakalar kullanılarak kurulan setler aracılığıyla ayırıştırma sağlanmış olup ilgili tüm deneyler gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2. Deneylerde kullanılan birleştirilmiş plakaların özellikleri.

Birleştirilmiş Plaka Uzunluğu (mm)	800 mm
Birleştirilmiş Plaka Delik Çapı (mm)	11 mm
Birleştirilmiş Plakalar Arası Mesafe (mm)	24 mm



Şekil 3. Ayrıştırma sisteminde kullanılan birleştirilmiş plakalar seti

Şekil 3'de de görüldüğü üzere ayrıştırma sistemine pompalanan petrol-su karışımı; delikli birleştirilmiş plakalardan oluşan setlerden geçirilerek ayrıştırma sağlanmaktadır. Delikli birleştirilmiş plakalardan geçirilen karışımın içinde bulunan petrol damlacıkları birbirine yapışıp yüzeyde film şeridi gibi toplanmaktadır. Ham petrolün yoğunluğu suyun yoğunluğundan daha düşük olduğundan ayrılan su da ayrıştırma tankının dibinde toplanmaktadır. Birbiri içinde çözünmeyen akışkanların yoğunluk farkından faydalanarak ayrıştırılması ve yoğunluğu düşük olan petrol damlacıklarının yüzeyde birikmesi Stokes Kanunu'na göre meydana gelmiştir.

Petrol kürecikleri Stokes yasasının laminer akış şartlarına bağlı olarak yukarı doğru hareket etmeye devam edecektir. Parçacıkların boyutunun artışı laminer akış hızının yükselmesine yol açar. Ayrıştırıcıların gerekli boyutlarını hesaplayabilmek için petrol kabarcıklarının hız artışını bilmek büyük önem taşır. Petrol ayrıştırma sisteminin boyutları hesaplanırken, petrol kabarcıklarının serbest hale gelebilmesi için, birbirine bağlı iki sistemden birinin çıkışının diğer sistemin girişine uygun olması göz önünde bulundurulur. Suyun petrol küreciklerini sistemin diğer tarafına itmesinden önce petrol küreciklerinin en dipten yüzeye hareket edebilmeleri için yeterli zaman verilmelidir.

Aşağıdaki denklem Stokes yasasını tanımlamaktadır [22].

$$V_p = \left( \frac{G}{18 \cdot \mu} \right) * (d_p - d_c) * D^2 \quad (1)$$

Bu denklemde

$V_p$  = hız, cm/sec.

$G$  = yerçekim ivmesi, 980 cm/sec<sup>2</sup>.

$\mu$  = bulk fazının viskozitesi.

$d_c$  = bulk fazının yoğunluğu, gm/cm<sup>3</sup>.

$d_p$  = kürecik fazının yoğunluğu, gm/cm<sup>3</sup>.

$D$  = kürecik çapı, cm.

Tüm ölçümleri yapılan petrol numunelerinin Reynolds Sayıları hesaplanmış olup Re sayısı ile ayırma verimliliği arasındaki ilişki bu çalışma kapsamında irdelenmiştir.

$$Re = \frac{\rho \cdot U_1 \cdot D}{\mu} \quad (2)$$

Re: Reynolds Sayısı

$\rho$  : Petrol-su karışımının yoğunluğu(kg/m<sup>3</sup>)

$U_1$ : Petrol-su karışımının ayırma sistemine giriş hızı (m/s)

D: Petrol-su karışımını ayırma sistemine taşıyan borunun çapı (m)

$\mu$ : Petrol-su karışımının dinamik viskozite değeri (kg/m.s)

Reynolds Sayısı hesaplamaları ve çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneyler tablo 3'de görülmekte olup ayırma verimliliği ile Reynolds sayısı arasındaki ilişki incelenip tüm veriler bu doğrultuda sentezlenmiştir.

**Tablo 3.** Re Sayısı hesaplamasında kullanılan değerler.

	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	Hız (m/s)	Boru Çapı (m)	Viskozite (Pa.s)	Re Sayısı
Numune 1	785	0.5	0.0254	6.4 x 10 <sup>-3</sup>	1557,73
		0.7			2180,82
		0.9			2803,92
Numune 2	805	0.5	0.0254	6.1 x 10 <sup>-3</sup>	1675,98
		0.7			2346,37
		0.9			3016,77
Numune 3	853	0.5	0.0254	5.7 x 10 <sup>-3</sup>	1900,54
		0.7			2660,76
		0.9			3420,97

### III. BULGULAR ve TARTIŞMA

İlgili deneyler 800 mm uzunluğuna, 11 mm delik çapına ve 24 mm plaklar arası mesafeye sahip birleştirilmiş plakalardan oluşan set ile gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen tüm deneyler sırasında sıcaklık sabit ve 25 °C'de iken gerçekleştirilmiştir. Deney boyunca sıcaklık değeri otomasyon kontrol ünitesinden kontrol edilerek sabit tutulmuştur.

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneylerde ayırılmış su depolama tankına su akışı başladıktan sonra her 15 dakikada bir 100 ml numune alınıp ilgili deney sonuna kadar toplanan tüm numunenin sonucuna göre ayırma verimlilik değeri bulunmuştur. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneyler tablo 5'de gösterilmiştir.

**Tablo 4.** Gerçekleştirilen deneyler.

Numune No	Re <sub>1</sub>	Re <sub>2</sub>	Re <sub>3</sub>
Numune 1	1557,73	2180,82	2803,92
Numune 2	1675,98	2346,37	3016,77
Numune 3	1900,54	2660,76	3420,97

Deney süresince alınan her bir numune, deney sonrasında 55 °C'ye kadar ısıtılıp 1000 rpm devrinde 5 dakika boyunca döndürme kuvvetine maruz bırakılmıştır. Ağız kapalı karışım kabında uygulanan bu karıştırma işlemi ile numune içinde bulunan petrol damlacıkları birbiri ile çarpıştırılıp yapışması sağlanmıştır. Birbirine yapışan bu damlacıkların hacmi kütesine göre daha çok arttığında yoğunluğu azalmış ve suyun yüzeyinde birikmeye başlamıştır. 5 dakikalık karıştırma işleminden sonra her bir numune 18 saat boyunca dinlendirilmiştir.

Bu işlem sonucunda da suyun içinde bulunan tüm petrol damlacıklarının yüzeye çıkıp suyun da tamamen dibe çökmesi sağlanmış olup daha sonra mezürdeki ilgili değer ölçülmüştür. Numunenin ayrışma sistemine girmeden önceki petrol/su oranı ile ayrışma sonrası petrol/su oranı karşılaştırılıp ayrışma verimlilik değeri hesaplanmıştır. Manyetik karıştırıcı ile yapılan çalışma sonucu ölçülen değerlerin bir örneği şekil 4'de gösterilmiştir.



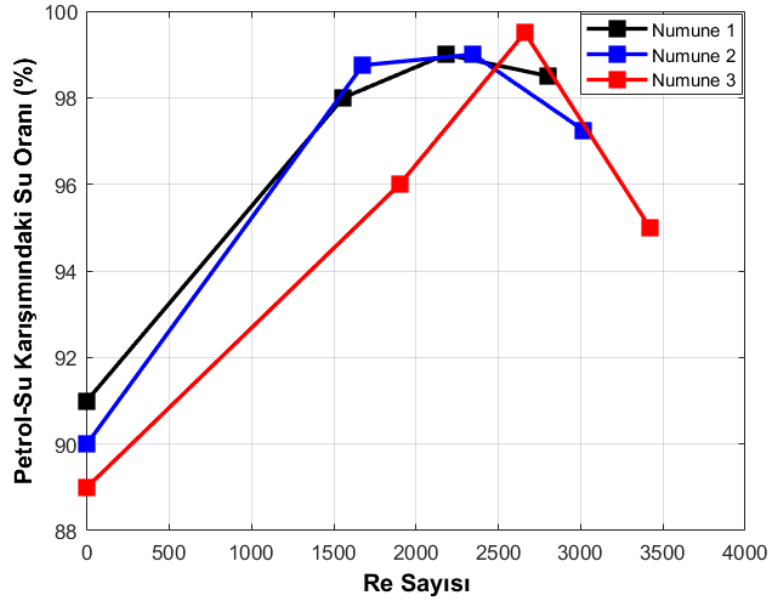
Şekil 4. Ayrışma sonucu yapılan ölçüm örneği

Şekil 4'de de görüldüğü üzere daha önce bahsedilen işlemlerden geçirilen petrol-su karışımındaki su, tamamen dibe çöküp içindeki tüm petrol damlacıkları da yüzeyde toplanmaktadır. Numune 1 kullanılarak bu yöntemle yapılan ölçümler neticesinde elde edilen ayrışma verimlilik değerleri ve Re sayısı ile karşılaştırılması şekil 5'de verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere başlangıçta (Re=0) %91 su içeren petrol-su karışımının ayrışma sistemine 3 farklı Re sayısı (1557.73, 2180.82, 2803.92) için elde edilen ayrışma verimlilik değerleri incelendiğinde Re sayısının 2180.82 olduğu durumda en yüksek ayrışma verimliliği sağlandığı görülmektedir. Re sayısının 2803,92 ( $v=0.9$  m/s) olması durumu için yapılan ölçüm sonucunda da %98,5 oranında su içerdiği görülmüş olup Re sayısının artması ile ayrışma verimliliğinin düştüğü gözlemlenmiştir.

Numune 2 için yapılan analiz sonuçları şekil 5'de görülmektedir. Başlangıçta %90 su içeren petrol-su karışımı 3 farklı hız değerinde (0.5, 0.7, 0.9 m/s) ayrışma sistemine pompalandığında en yüksek ayrışma verimliliğinin 0.7 m/s hız ve 2346,37 Re sayısı değerinde elde edildiği görülmektedir. Petrol-su karışımının hızı 0.9 m/s olarak ayarlandığında ayrışma verimlilik değerinde düşüş gözlenmiş olup ayrışma sonucu elde edilen karışımın içindeki petrol-su oranı % 97,75 olarak ölçülmüştür. Bunun sonucunda da Re sayısı arttıkça laminer akıştan türbülanslı akışa doğru geçiş olurken ayrışma verimlilik değerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Ayrışmada kullanılan delikli birleştirilmiş plaka setlerinin uzunluğu 800 mm olduğundan belli bir hız değerine kadar ayrışma sağlanırken hız değerinin yükseltilmesi ayrışma verimliliğinde düşüşe sebep olmaktadır.

En az su içeren (%89) ve viskozitesi en düşük ( $5.7 \times 10^{-3}$ ) olan Numune 3 için yapılan ayrışma sonucu elde edilen ayrışma verimlilik değerleri şekil 5'de görülmekte olup Re sayısı-karışımındaki su oranı arasındaki ilişki irdelenmektedir. Tüm numuneler arasında en yüksek Re sayısı (3420,97) değerine sahip numune 3 için yapılan analizlerde en düşük ayrışma verimlilik değeri (%95 su) elde edildiği görülmüştür. Bu analiz sonuçlarına bakılarak karışımın hızı arttıkça Re sayısı da artmaktadır ve bununla birlikte ise akışkan karışımının türbülanslılık özelliği artmakta olup ayrışma verimliliği de buna bağlı olarak düşmektedir. Tasarlanan deney düzeneğinde 800 mm uzunluğundaki birleştirilmiş plakalar kullanıldığından hız değeri ile ayrışma verimlilik değeri arasında belli bir hız değerine kadar doğru orantı olmakla birlikte hız değerinin sürekli artırılmasının sonucunda ayrışma verimlilik değerinde de düşüş gözlemlenmektedir.





Şekil 5. Kullanılan bütün numunelere ait ayırma verimlilik değerlerinin karşılaştırılması

Yapılan deneylerden elde edilen tüm ayırma verimlilik sonuçları şekil 5’de gösterilmektedir. İlgili şekilden de görüleceği üzere en yüksek ayırma verimlilik değeri %11 oranında petrol içeren Numune 3 ve 0.7 m/s pompalanma hızında, % 99.5 olarak ölçülmüştür. Ayrıca ilgili şekilden de görüleceği üzere en düşük ayırma verimlilik değeri de numune için 0.9 m/s pompalanma hızında %95 olarak elde edilmiştir. En yüksek ve en düşük ayırma verimlilik değerinin en yüksek oranda petrol içeren karışımdan elde edilmesi ayırma için en uygun hız değerinin ne kadar önemli olduğunu ortaya koymaktadır. Birleştirilmiş plaka kullanılarak gerçekleştirilen ayırma sistemlerinde en önemli nokta, pompalanan akışkanı mümkün olduğunca birleştirilmiş plakalar ile temas ettirmek ve akış yapısında değişiklik meydana getirip birleştirilmiş plakadaki delikler etrafında akış ayrılma noktaları oluşturmaktır. Birleştirilmiş plakaların delikleri etrafında akış yapısı değişmekte olup delikler etrafında ayrılma noktaları (separation point) oluşmaktadır. Oluşan bu ayrılma noktaları sayesinde de petrol damlacıkları birbiriyle daha fazla etkileşime geçip damlacıkların birbirine yapışma ihtimali artmaktadır. Birbirine yapışan damlacıklar da yüzeye rahatça çıkabilmektedir.

Gerçekleştirilen bir dizi çalışma neticesinde ham petrol ve ayrılmış yeraltı suyu elde edilmiştir. Elde edilen ham petrol, rafinerilerde bir dizi ön işlemde geçirilip ayrımsal damıtma sürecine tabi tutulur. Ayrımsal damıtma neticesinde ise, ham petrolün çıkarıldığı bölgeye göre farklılık göstermekle beraber asfalt, fuel-oil, mazot, benzin elde edilmektedir. Ham petrolden ayrılan su ise içerdiği mineraller (kükürt ve türevleri) bakımından tarımda veya herhangi bir sektörde kullanılamamaktadır. Ham petrolün üretildiği bölgede yer altından ham petrol ve su çekildiği için ilgili bölgede yer altında ciddi boşluklar meydana gelmektedir. Oluşan bu boşluklar da ilerleyen zamanlarda toprak çökmelerine neden olmaktadır. Bu nedenle elde edilen ayrılmış su, petrol sondajının yapıldığı bölgede özel olarak sondajı yapılan enjeksiyon kuyuları vasıtasıyla tekrar yer altına basılmaktadır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından FOA-2019-7591 numaralı proje ile desteklenmiştir.

#### IV. SONUÇLAR

İlgili çalışma kapsamında Adıyaman-Batman ve Diyarbakır'da bulunan petrol sahalarından alınan farklı özelliklere sahip petrol numuneleri 3 farklı hız değerinde ayırma sistemine pompalanıp her bir numune için ayırma verimliliği irdelenmiştir. Gerçekleştirilen tüm deneylerde farklı ayırma verimlilik değerleri elde edilmiş olup bu ayırma verimlilik değerlerine bakılarak ulaşılan sonuçlar;

- Akışkan karışımının hızı arttıkça karışımın ayırma verimliliği de belli bir noktaya kadar artarken daha yüksek hız değerlerinde ayırma verimlilik değerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüşün de sisteme giren karışımın; hızının artmasından dolayı daha kısa sürede sistemi terk etmesinden ve delikli birleştirilmiş plakalar ile etkileşime girememesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Karışımın hızının yüksek olmasından dolayı akışkanın büyük bir kısmı birleştirilmiş plaka yüzeyi ile temas etmemekte olup birleştirilmiş plakalarda bulunan kavislerin, deliklerin akışkan karakteristikleri üzerindeki etkisi azalıp ayırma verimliliği de düşmektedir.
- Ayırma sistemine yüksek hızda giren akışkan karışımının; birleştirilmiş plakalar ile temas ettiği noktadan itibaren ayırma başlamakta olup birbirine yapışan petrol damlacıkları da deliklerden yukarı doğru hareket etmektedir. Yüksek hızdaki karışım, bu petrol damlacıklarının yüzeye doğru çıkma süresini geciktirmekte olup ayırma sisteminin çıkış noktasına doğru sürüklemektedir. Sistemin çıkış noktasına gelen akışkan karışımının içinde bulunan petrol damlacıkları birbirine yapışmış olsa bile yüksek hızdan doğan kuvvetin etkisiyle yüzeye çıkamamakta ve ayrılmış su ile birlikte tahliye olmaktadır.
- Ayırma sistemine pompalanan karışımın ayırma verimliliğini etkileyen parametrelerden biri de kullanılan petrol-su karışımının yoğunluğudur. İçinde %89 su bulunan karışımın sisteme yollanmasıyla yapılan tüm deneyler arasında en yüksek ayırma verimlilik değerinin (%99,5) elde edildiği görülmüştür. Karışımın petrol oranı yüksek olduğundan petrol damlacıkları daha hızlı bir şekilde etkileşime geçip birbirine kolayca yapışabilmektedir. Ancak diğer taraftan 0.9 m/s hız ile sisteme pompalanan aynı numuneye bakıldığında tüm deneyler arasından en düşük ayırma verimlilik değerinin %95 olarak elde edildiği görülmüştür. Yüksek oranda petrol içeren (%11) karışımın kullanılıp sisteme 0.9 m/s hız değerinde pompalanması sırasında petrol damlacıklarının birleştirilmiş plakaların yarısından (400mm) sonra yüzeye çıktığı görülmüştür.

Sonuç olarak ayırma verimlilik değerinin akışkanın sisteme pompalanma hızı ve karışımındaki petrol oranına bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Akış karakteristiklerinden ve karışımın birleştirilmiş plakalar ile etkileşime geçebilmesinden dolayı ayırma verimliliği değişmektedir. Ayırma verimliliği ve karışımın sisteme pompalanma hızı arasındaki optimum bağlantı belirlenmiş olup buna bağlı olarak maksimum ayırma verimlilik değeri belirlenmiştir.

#### KAYNAKÇA

- [1] Hashim, R., Abdolhamid, A., Mars, E. (2009). *Evaluation of Bio-Surfactants Enhancement on Bioremediation Process Efficiency for Crude Oil Contaminated Soil at Oilfield*. Strategic Study, 20, 25-30.
- [2] John, A., Veil, Markus G., Puder, Elcock D., Robert J., Redweik, J. (2004). *A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil. Natural Gas and Coal Bed Methane produced water*, P0401pdf.



- [3] Zhaohui, X., Ashok, M., Wilfred, C. (2003). *Detection of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes (BTEX) Using Toluene Dioxygenase-Peroxidase Coupling Reactions*. Biotechnology Progress, 19(6), 1812-1815.
- [4] Agency USEP. (1998). *National Center for Environmental Assessment–Washington Office of Research and Development. Carcinogenic Effects of Benzene: An Update*, Washington DC., 57.
- [5] Reusser, DE., Field, JA. (2002). *Determination of Benzyl Succinic acid in Gasoline-Contaminated Ground Water by Solid-Phase Extraction Coupled with Gas Chromatography*. Mass Spectrometry, 953, 215-225.
- [6] Gu, Y. (2001). *Separation of Produced Petroleum Fluids Using a Coalescer Column*. Research Proposal Submitted to Petroleum Technology Research Centre (PTRC).
- [7] Rao, TC., Patil, DP. (1998). *Developments in Gravity Separation*, J. Mines Metals & Fuels, 46, 383.
- [8] Ruiz, MC., Padilla, R. (1996). *Separation of Liquid-Liquid Dispersion in a Deep-Layer American Chemical Society Gravity Settler, Part II Mathematical Modeling of the Settler*, Hydrometallurgy, 42, 281.
- [9] Kenawy, FA., Kandil, ME., Aboarab, TW. (1997). *Produced Water Treatment Technology-A Study of Oil/Water Separation in Gravity-type Cross flow Pack Separators for Qualitative Separation*, SPE Prod. & Facilities, 12, 112.
- [10] Morrison, J. (1970). *Tilted Plate Separators for Refinery Wastewater*, Oil and Gas Journal, 68(50), 80-86.
- [11] Kok, DF., Marson, HW. (1978). *Tanker Ballast Water Meets Through Treating Specs*, Oil and Gas Journal, 76(49), 7-92.
- [12] Mohr, KS. (1993). *A New Type of High Efficiency Oil-Water Separator for Better Water Quality Management*, Submitted to The Faculty of The Graduate College of The Oklahoma State University in Partial Fulfillment of The Requirements for The Degree of Master of Science. December, 1993.
- [13] Algifri, AH., Bhardwaj, RK., Rao, YVN. (1988). *Turbulence Measurements in Decaying Swirl Flow in A Pipe*. Applied Scientific Research, January 1988, 45, 233-250.
- [14] Escobar, OM. (2005). *The Graduate School Performance Evaluation of Modified Liquid-Liquid Cylindrical Cyclone*. Petroleum Engineering the Graduate School the University of Tulsa.
- [15] Guerin, TF. (2002). *Heavy Equipment Maintenance Wastes and Environmental Management in The Mining Industry*. J. Environ. Manage, 66, 185–199.
- [16] Yayla, S., Olcay, A.B., Ibrahim, S.S. (2017). *Numerical Investigation of Coalescing Plate System to Understand the Separation of Water and Oil in Water Treatment Plant of Petroleum Industry*, Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics, 11(1), 184-192.
- [17] Perry JH, Perry RH, Chilton CH, Kirkpatrick SD. (1963). *Chemical Engineers Handbook (4 Ed.)*, McGraw-Hill Book Company, New York, NY.

*Araştırma Makalesi - Research Article*

## 1-Naftalen-2-il-etanon-o-propil-oksimin Kuantum Kimyasal Çalışmaları

İlhan Küçük, Yunus Kaya<sup>1\*</sup>

*Geliş / Received: 12/10/2019*

*Revize / Revised: 10/12/2019*

*Kabul / Accepted: 23/12/2019*

### ÖZ

Bu çalışmada, biyolojik aktif özellik gösterebilen 1-naftalen-2-il-etanon-O-propil-oksim (NEOPO) molekülünün kuantum kimyasal özellikleri, yapısal, spektroskopik, elektronik ve moleküler yerleştirme olarak sunulmuştur. Tüm kuantum kimyasal çalışmalar B3LYP / 6-311 ++ G (d, p) yöntem ve temel seti ile yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile gerçekleştirilmiştir. Spektroskopik özellikleri, atom yükleri, HOMO-LUMO moleküler orbitalleri, kimyasal reaktivite ve moleküler elektrostatik potansiyeli (MEP) teorik olarak araştırılmıştır. Spektroskopik özellikler deneysel olarak desteklenmiştir. Ayrıca, moleküler yerleştirme çalışmaları için Autodock / Vina programı kullanılmış ve bağlanma serbest enerjileri DNA-molekül ve protein-molekül etkileşimleri için sırasıyla -27.20 ve -34.73 kJ / mol olarak hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler-** *Oksim Eter, Kuantum Kimyasal Hesaplama, IR, NMR ve UV-Gör. Bölge Spektrumları, Moleküler Yerleştirme*

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: yunus.kaya@btu.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0001-7228-2340>)  
*Department of Chemistry, Bursa Technical University University, Bursa, Turkey.*  
iletişim: ilhankucuk91@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-1712-0063>)  
*Department of Chemistry, Bursa Technical University University, Bursa, Turkey.*

## Quantum Chemical Studies of 1-Naphthalen-2-yl- ethanone-o-propyl-oxime

### ABSTRACT

In this work, quantum chemical properties of 1-naphthalen-2-yl-ethanone-O-propyl-oxime (NEOPO) molecule which may be biologically active have been presented as a structural, spectroscopic, electronic and molecular docking. All quantum chemical studies were performed by density functional theory (DFT) with the B3LYP / 6-311++G(d,p) method and basis set. The spectroscopic properties, atomic charges, HOMO-LUMO molecular orbitals, chemical reactivity and molecular electrostatic potential (MEP) were investigated as theoretically. The spectroscopic properties have been supported as experimentally. In addition, the Autodock/Vina program was used for molecular docking studies and the binding free energies were calculated as -27.20 and -34.73 kJ/mol for DNA-molecule and protein-molecule interactions, respectively.

**Keywords-** Oxime Ether, Quantum Chemical Calculation, IR, NMR and UV-Vis Spectra, Molecular Docking

## I. INTRODUCTION

Oxime ether molecules which have  $-C=N-O-R$  group, are simply synthesized from the reaction of oximes with corresponding alkyl group. Such molecules are of great interest in medicine because of their biological activity [1-3]. Therefore, many researchers have been working with these molecules for over a hundred year. On the other hand, the Density Functional Theory (DFT) has attracted considerable attention due to its great precision in the theoretical calculation of the molecular and spectroscopic properties [4-6]. To the best of our knowledge, no experimental and DFT studies on synthesis, conformational, spectroscopic, electronic, physicochemical and molecular docking properties of NEOPO molecule have been reported so far. Therefore, a detailed conformational and optimized structure, IR, NMR and UV-vis. spectra, HOMO-LUMO energy band gaps, MEP, and thermodynamic properties of NEOPO molecule were performed at the DFT/B3LYP method with 6-311++G(d,p) basis set. In addition, the molecular docking properties were investigated to explain the interaction of NEOPO with DNA and protein using Autodock/Vina software.

## II. EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL METHOD

All chemicals used in this investigation were purchased commercially and used without any purification. FT-IR spectrum for the title compound was recorded on a Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR spectrophotometer. The NMR spectra were performed in DMSO-d<sub>6</sub> solvent on a Varian Infinity plus spectrometer. UV-vis spectrum was obtained by using an Agilent Cary60 spectrophotometer at room temperature. The compound solved in EtOH was verified with spectral bandwidth 2 mm and quartz cell 1 cm for electronic transitions. The NEOPO molecule was synthesized according to the literature [7]. The NEOPO was prepared by refluxing a mixture of 41.60 mmol 2-acetonaphthone (7.08 g), 49.92 mmol hydroxylamine hydrogen chloride (2.75 g) and 49.92 mmol propyl chloride (3.92 g) in 25 mL DMSO and 10 mL H<sub>2</sub>O solution, and 1.00 g KOH are mixed in a flask. The reaction mixture was stirred for 2 h under reflux at 60 °C. The reaction was monitored by TLC. The oily result was extracted between ethyl acetate (80 mL) and brine (20 mL) followed three times and after the ethyl acetate was evaporated, the yellow oily NEOPO compound was obtained in %86 yield. IR, <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectra confirmed the molecule. For NEOPO, Mw: 227.307 g.mol<sup>-1</sup> (C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO). (FT-IR, ATR):  $\nu$ (cm<sup>-1</sup>) 3055s, 3018vw, 1676s, 2965s, 2886m, 1483s, 1461s, 1379s, 1235m, 1068s, 997s, 973m, 926s, 770m, 517s. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ (in ppm): 7.89 (q, 2H); 7.90 (m, 3H); 7.86 (t, 2H); 4.25 (t, 2H); 2.39 (s, 3H); 1.83 (m, 2H); 1.05 (t, 3H). <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ (in ppm): 133.59;128.44; 127.64; 127.56; 127.51; 127.48; 127.38; 75.91; 22.41; 12.44; 10.51.

All quantum chemical calculations were performed with the Gaussian 09 software packed [8] by using HP Z240 model workstation. The conformational analysis and optimized molecular geometry in gas phase, vibrational and NMR spectroscopy, electronic properties and some physicochemical properties such as the HOMO, LUMO, HOMO-LUMO energy gap, atomic charges, chemical reactivity, molecular electrostatic potential (MEP) and thermodynamic properties on the NEOPO were calculated using B3LYP method [9] with 6-311++G(d,p) basis set. Due to the known systematic errors, the calculations according to harmonic oscillator, incomplete treatment of electron correlation, the vibrational frequencies are usually calculated as larger than experimentally data [10]. For this reason, the calculated vibrational frequencies were scaled by 0.958 [11] for 4000-1700 cm<sup>-1</sup> and 0.978 [12] for 1700-400 cm<sup>-1</sup> ranges, respectively. The <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR chemical shifts were performed by GIAO method (gauge-including atomic orbital method) based on optimized at the mentioned level in DMSO solvent for NMR calculations. The UV-vis spectrum in EtOH solvent was obtained using time dependent DFT method with the IEFPCM. Molecular docking studies for DNA and protein were calculated using Autodock/Vina program [13]. The crystal structures of B-DNA (PDB ID: 1BNA) and HSA (PDB ID: 1H9Z) were retrieved from the Protein Data Bank. The Autodock software was used for converting the PDB format of all out files. In addition, the Discovery Studio 3.5 software was used visualization of the docked systems. The binding sites were centered on the DNA and HSA, and a grid box was created with 60 × 60 × 60 points and a 0.375 Å grid spacing in which almost the entire macromolecules were involved. All other parameters were kept at their default values.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

The E- and Z- isomerization of NEOPO molecule was calculated by using B3LYP/6-311++G(d,p) level, and the structure of these isomers are given in Figure 1(a). The energy of the Z isomer is higher than the energy of E isomer by 3.03 kJ/mol, this result indicates that the E isomer is more stable than Z isomer. In addition, the conformational analysis of the NEOPO was calculated by determining the potential energy surface (PES) around the dihedral angles C9-C10-C12-N1 ( $\alpha$ ) and C12-N1-O1-C13 ( $\beta$ ). The PES determined from rotation C10-C12 and N1-O1 bond are shown in Figure 1 (b). The  $\alpha$  and  $\beta$  dihedral angles for NEOPO molecule were calculated as 159° and 179°, respectively.

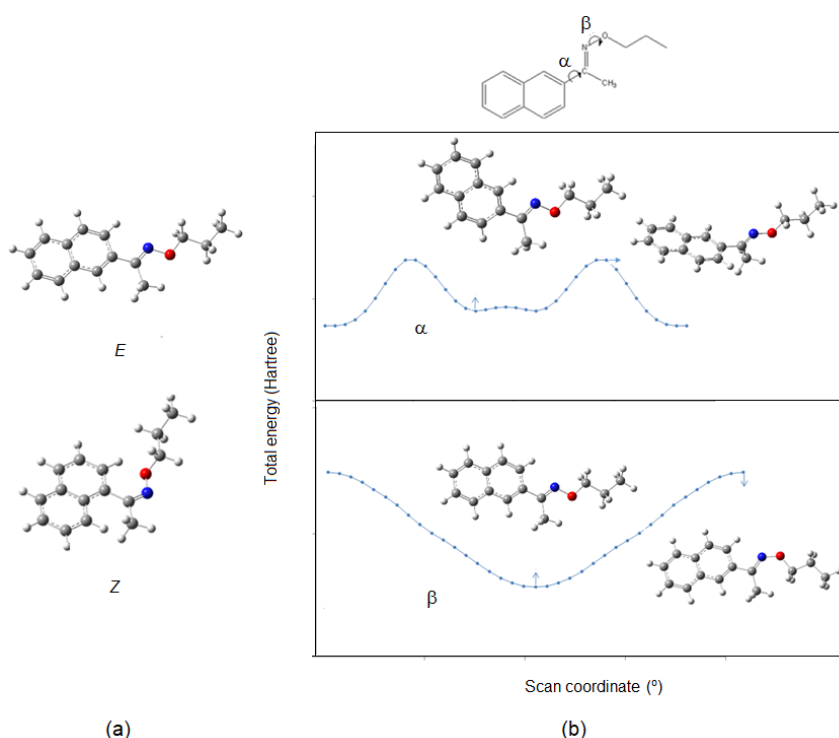
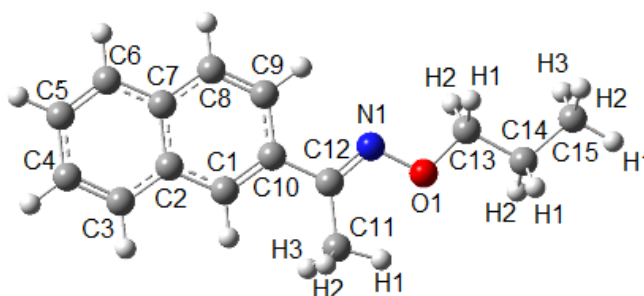


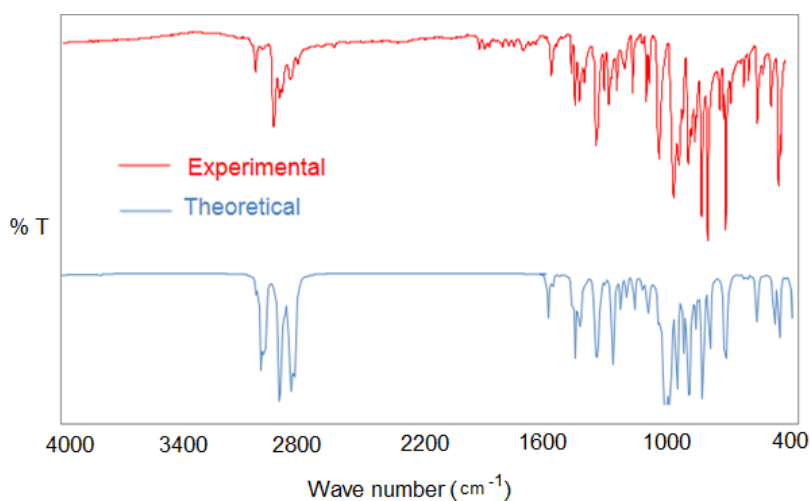
Figure 1. (a) E- and Z- isomers, (b) potential energy surfaces of NEOPO molecule

The most stable geometry of NEOPO molecule was optimized by using B3LYP/6-311++G(d,p) level is given in Figure 2 with their numbering of atoms. The average C-C bond length of aromatic ring of NEOPO is 1.402 Å. Bond lengths of C10-C12, C13-C14 and C14-C15 were calculated 1.485, 1.520 and 1.532 Å, respectively. The most important bonds in the oxime molecules are -C=N- and =N-O- bonds, which are 1.287 and 1.392 Å, respectively. These calculated values are consistent with the reported results [14]. The C-C-C bond angles of naphthalene ring in the NEOPO molecule in range of 118.8-122.0°. The oxime bond angles C12-N1-O1 and N1-O1-C13 were calculated as 113.7 and 109.6°, respectively.



**Figure 2.** Optimized structures with atomic numbers of the NEOPO

Harmonic vibrational frequencies of NEOPO were calculated by employing B3LYP method with 6-311++G(d,p) basis set and compared with experimental values are presented in Figure 3 and are listed in Table 1. The calculated wavenumber of aromatic C-H stretching is to be  $3054\text{ cm}^{-1}$ , which observed at  $3055\text{ cm}^{-1}$ . The aliphatic C-H stretching ( $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3$  groups) were performed at the range of  $2965\text{-}2886\text{ cm}^{-1}$ , which are in agreement with the measured assignment in the region of  $2965\text{-}2884\text{ cm}^{-1}$ . These results are consistent with the literature [15]. The most important stretching vibrations in the NEOPO molecule are CN and NO stretching vibrations were experimentally observed at  $1676$  and  $926\text{ cm}^{-1}$ , respectively, while calculated at  $1623$  and  $923\text{ cm}^{-1}$ . The other vibration modes are listed in Table 1, and they are in agreement between calculated and experimental values.



**Figure 3.** Experimental (red) and theoretical (blue) IR spectra of NEOPO

**Table 1.** Experimental and B3LYP/6-311++G(d,p) calculated vibrational wavenumbers of NEOPO with their assignment (wavenumber in  $\text{cm}^{-1}$ ).

Mod	Assignments	Experimental	Unscaled	Scaled	Intensity
19	$\gamma\text{CH}_{\text{naf}}$	476m	484	473	15
21	$\delta\text{CC}_{\text{C11-C12}}$	517s	510	499	15
24	$\delta\text{CC}_{\text{naf}} + \delta\text{NO}_{\text{N1-O1}}$	586s	599	586	17
27	$\delta\text{CN}_{\text{C12-N1}}$	742s	746	730	6
28	$\gamma\text{CH}_{\text{naf}}$	770m	760	743	43
32	$\gamma\text{CH}_{\text{fen}}$	830s	838	820	25
33	$\gamma\text{CH}_{\text{naf}}$		875	856	22
34	$\delta\text{CC}_{\text{naf}} + \delta\text{CC}_{\text{C14-C15}}$	861s	876	857	46
36	$\gamma\text{CH}_{\text{naf}}$	892m	909	889	10
38	$\nu\text{NO}_{\text{N1-O1}}$	926s	944	923	111
40	$\delta\text{CH}_{\text{naf}} + \delta\text{CC}_{\text{C10-C12}}$	973m	973	952	17
43	$\delta\text{CN}_{\text{C12-N1}}$	997s	1006	984	52
45	$\nu\text{CC}_{\text{C14-C15}}$		1044	1021	145
47	$\nu\text{CO}_{\text{C13-O1}}$	1068s	1064	1041	298
48	$\delta\text{CH}_{\text{naf}} + \delta\text{CH}_{\text{C11-H1}}$		1097	1073	11
49	$\delta\text{CH}_{\text{naf}} + \delta\text{CH}_{\text{C14-H}} + \delta\text{CH}_{\text{C15-H}}$	1132s	1149	1124	8
50	$\delta\text{CH}_{\text{naf}} + \delta\text{CH}_{\text{C14-H}} + \delta\text{CH}_{\text{C15-H}}$		1159	1134	6
54	$\delta\text{CH}_{\text{naf}}$		1223	1196	11
55	$\delta\text{CH}_{\text{naf}}$	1235m	1262	1234	5
57	$\delta\text{CH}_{\text{naf}}$	1277m	1292	1264	7
59	$\delta\text{CH}_{\text{naf}} + \delta\text{CH}_{\text{C13-H}} + \delta\text{CH}_{\text{C14-H}}$		1329	1300	40
63	$\gamma\text{CH}_{\text{C11-H1}} + \gamma\text{CH}_{\text{C11-H2}} + \gamma\text{CH}_{\text{C11-H3}}$	1379s	1401	1370	19
64	$\gamma\text{CH}_{\text{C13-H}} + \gamma\text{CH}_{\text{C14-H}} + \gamma\text{CH}_{\text{C15-H}}$		1413	1382	19
66	$\gamma\text{CH}_{\text{C13-H}} + \gamma\text{CH}_{\text{C15-H}}$		1420	1389	18
70	$\delta\text{CH}_{\text{C11-H1}} + \delta\text{CH}_{\text{C11-H2}} + \delta\text{CH}_{\text{C11-H3}}$	1461s	1495	1462	10
72	$\gamma\text{CH}_{\text{C15-H1}} + \gamma\text{CH}_{\text{C15-H2}} + \gamma\text{CH}_{\text{C15-H3}}$		1503	1470	8
74	$\gamma\text{CH}_{\text{C13-H}} + \gamma\text{CH}_{\text{C14-H2}} + \gamma\text{CH}_{\text{C15-H2}}$	1483s	1523	1489	25
75	$\delta\text{CH}_{\text{naf}}$		1537	1503	8
78	$\nu\text{CN}_{\text{C12-N1}}$	1676s	1659	1623	10
80	$\nu\text{CH}_{\text{C13-H1}} + \nu\text{CH}_{\text{C13-H2}}$	2886m	3010	2884	40
81	$\nu\text{CH}_{\text{C15-H1}} + \nu\text{CH}_{\text{C15-H2}} + \nu\text{CH}_{\text{C15-H3}}$		3023	2896	36
82	$\nu\text{CH}_{\text{C14-H1}} + \nu\text{CH}_{\text{C14-H2}}$		3031	2904	46
83	$\nu\text{CH}_{\text{C11-H}}$		3037	2909	11
84	$\nu\text{CH}_{\text{C13-H}} + \nu\text{CH}_{\text{C14-H}}$	2924w	3043	2915	8
85	$\nu\text{CH}_{\text{C13-H}} + \nu\text{CH}_{\text{C14-H}} + \nu\text{CH}_{\text{C15-H}}$	2937m	3064	2935	8
86	$\nu\text{CH}_{\text{C11-H2}} + \nu\text{CH}_{\text{C11-H3}}$		3085	2955	8
87	$\nu\text{CH}_{\text{C14-H}} + \nu\text{CH}_{\text{C15-H}}$		3088	2958	77
88	$\nu\text{CH}_{\text{C15-H1}}$	2965s	3093	2963	37
90	$\nu\text{CH}_{\text{naf}}$	3018vw	3160	3027	5
91	$\nu\text{CH}_{\text{naf}}$		3163	3030	8
92	$\nu\text{CH}_{\text{C11-H1}}$		3164	3031	5
93	$\nu\text{CH}_{\text{naf}}$		3175	3042	25
94	$\nu\text{CH}_{\text{naf}}$		3184	3050	11
95	$\nu\text{CH}_{\text{naf}}$	3055s	3188	3054	23

br: broad, s:strong, m: medium, w: weak, vw: veryweak;  $\nu$ : stretching,  $\delta$ : in-planebending,  
 $\gamma$ : out-of- planebending, t: torsion, Scaledfactor: 0.958 for 4000-1700  $\text{cm}^{-1}$ ; 0.978 for 1700-400  $\text{cm}^{-1}$ .

The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts of the NEOPO were performed at GIAO model by using same level with TMS as a reference, and both spectra, experimental and calculated are given in Figure 4 and 5, respectively. The chemical shifts of aromatic protons calculated between 8.56 and 7.44 ppm. These chemical shifts were measured between 8.03 and 7.51 ppm. The aliphatic protons of methyl group (C11-H) and propyl group (C13-H, C14-H and C15-H) were measured as 2.39, 4.25, 1.83 and 1.05 ppm, respectively. These protons were calculated at 4.17-0.88 ppm. In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of NEOPO molecule given in Figure 5 the observed 154.09 ppm (calcd. 159.87 ppm) value can be assigned to oxime carbon atom (C12). The chemical shift values of aliphatic carbons are observed in the range of 75.81-12.44 ppm and these values are calculated between 79.87 and 9.77 ppm. These results are well agreed with the chemical shifts reported for similar molecules [14,16], and these results support the geometry predicted from the conformational analysis results.



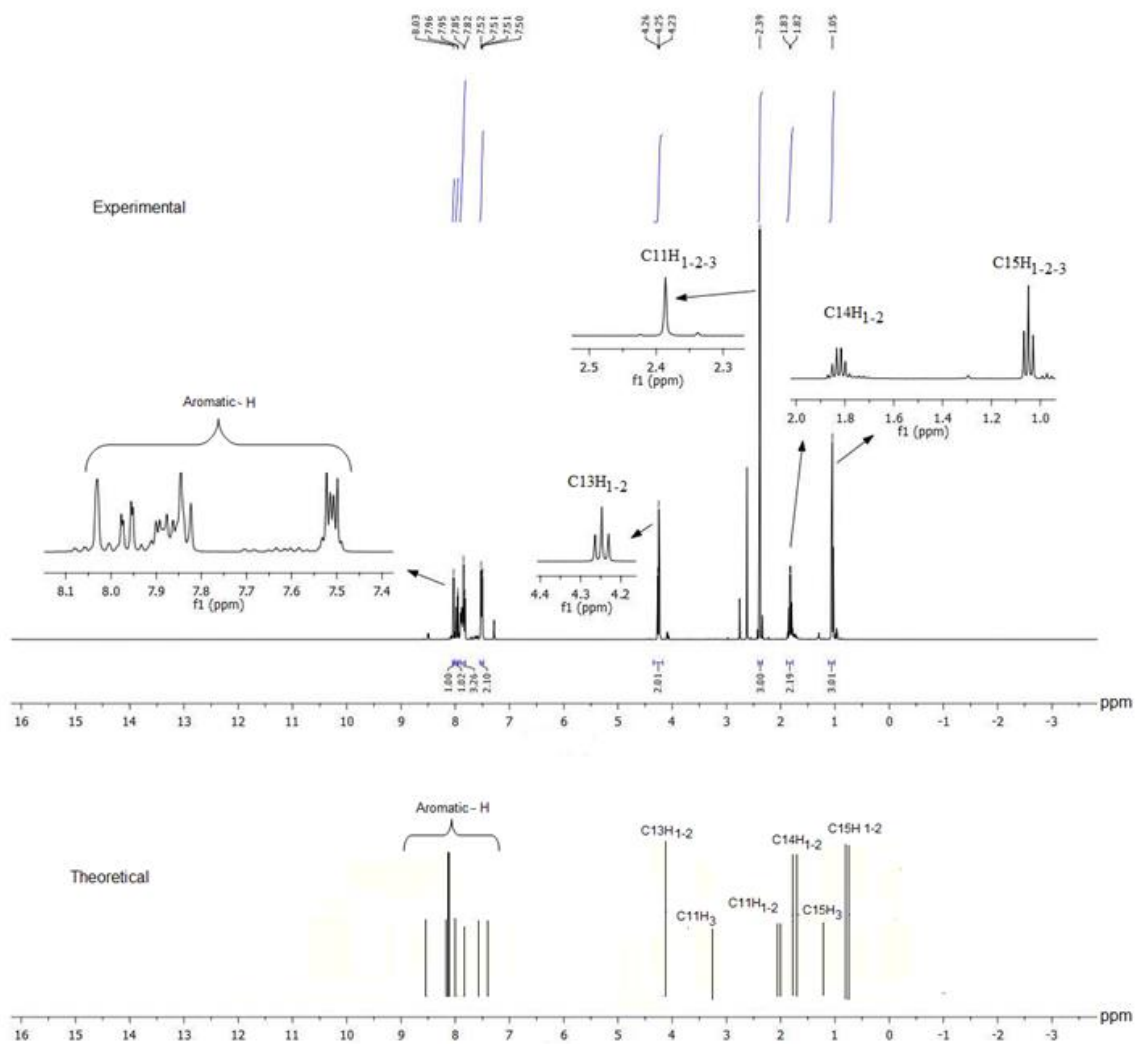
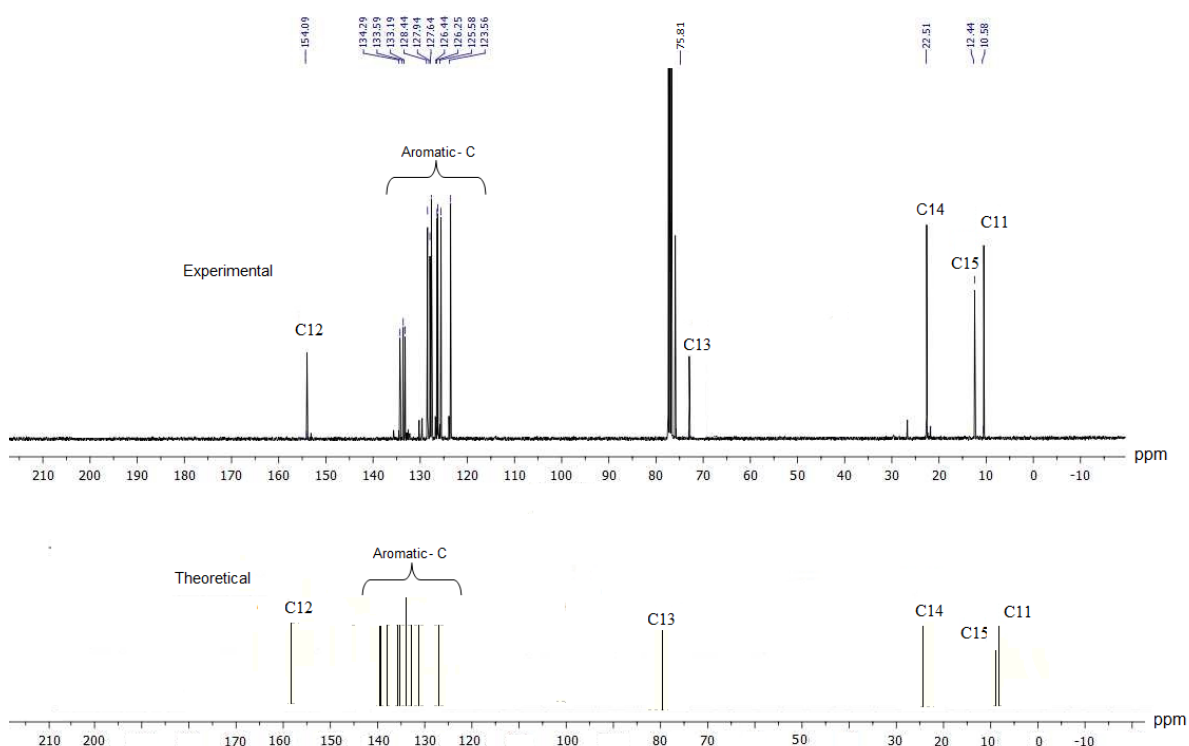


Figure 4. Experimental and theoretical <sup>1</sup>H NMR spectra of NEOPO



**Figure 5.** Experimental and theoretical  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of NEOPO

The maximum absorption wavelengths and excitation energy strengths calculated at Time-Dependent DFT (TD-DFT)/B3LYP/6-311++G(d,p) level and experimental values in EtOH solution are listed in Table 2. The absorption bands observed at 295, 285 and 240 nm in the experimental spectrum were calculated at 299, 261 and 223 nm, respectively. These absorptions are dominantly contributed by electron excitation from HOMO to LUMO, HOMO to LUMO+1 and HOMO to LUMO+3. These orbitals have dominantly a  $\pi$  character of naphthyl group and thus all of these absorption bands can be ascribed to the  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions.

**Table 2.** Experimental and calculated electronic transitions, oscillator strengths and their assignments of NEOPO

$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	Experimental		$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	Calculated		Assignment	Character
	$\varepsilon * 10^{-5}$ ( $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta E$ (eV)		$\Delta E$ (eV)	$f_{\text{os}}$		
			223	5.56	0.3010	H-4 $\rightarrow$ L (%12) H-2 $\rightarrow$ L (%25)	$\pi \rightarrow \pi^*$
240	3.7230	5.16	235	5.28	0.0856	H-2 $\rightarrow$ L (%19) H $\rightarrow$ L+3 (%41)	
285	1.6910	4.35	261	4.75	1.0585	H-1 $\rightarrow$ L (%44) H $\rightarrow$ L+1 (%48)	
295	1.4610	4.20	299	4.15	0.1552	H $\rightarrow$ L (%53) H $\rightarrow$ L+1 (%22)	

$f_{\text{os}}$  = Oscillator strength, H = Highest occupied molecular orbital, L = Lowest unoccupied molecular orbital, naphth = naphthalene

Frontier Molecular Orbitals, FMOs which are HOMO and LUMO, energy gap are an important and critical parameter for organic molecules. The calculated HOMO and LUMO energies of NEOPO were -5.984 and -1.034 eV, respectively, and thus, the energy gap was 4.950 eV. The HOMO and LUMO molecular orbitals

are presented in Figure 6 (a). In addition, this energy gap is a measure of chemical stability and explains the electrical transport properties of molecules. In this content, the molecular properties such as hardness ( $\eta = (I-A) / 2$ ), electronegativity ( $\chi = (I+A) / 2$ ), chemical potential ( $\mu = -(I+A) / 2$ ), softness ( $S = 1 / \eta$ ) and electrophilicity index ( $\omega = \mu^2 / 2\eta$ ) can be calculated as 2.475, 3.509, -3.509, 1.238 and 2.487 eV respectively from energy gap [17]. Note, the negative chemical potential ( $\mu$ ) indicates stability, that is, the molecule will not spontaneously decompose into its elements.

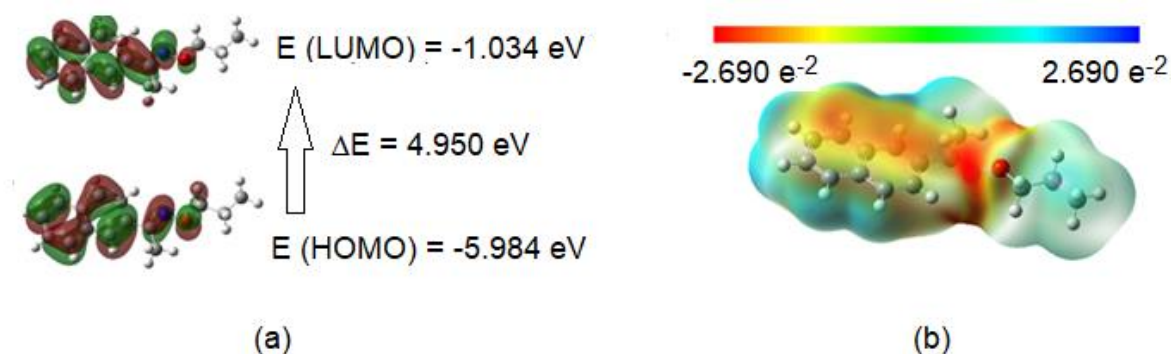


Figure 6. (a) HOMO, LUMO orbitals and band gap, (b) MEP surface of NEOPO

On the other hand, MEP is an important for the grasping the molecular interactions and provides the correlations between the molecular properties and electronegativity and chemical reactivity of molecules. The surface of the NEOPO molecule was plotted using B3LYP/6-311++G(d,p) as presented in Figure 6 (b). The color code of this map ranges from  $-2.690 \text{ e}^{-2}$  and  $+2.690 \text{ e}^{-2}$  a.u., where blue shows the electron deficient areas, red indicates electron rich areas, light blue slightly electron deficient areas and yellow slightly electron rich areas. Negatively charged surfaces (red and yellow) are targeted by protons or electrophiles and positive charged surfaces (blue) prefer nucleophilic attack. The MEP surface of NEOPO shows that the oxime group cover with negative charge, which are potential sites for electrophilic attack, whereas the positive charge covers naphthyl ring protons and thus, potential sites for nucleophilic attack.

The statistical thermodynamic parameters (C, heat capacity, S, entropy and H, enthalpy changes) were calculated by same level from the theoretical harmonic frequencies at 1 atm, and shown in Figure 7. As seen in Figure 7, the C, S and H values are increasing with temperature rising from 100 to 1000. The reason of this the molecular vibration intensities increases with increasing temperature [18]. The correlation equation among C, S and H with temperatures was calculated and the corresponding fitting factor ( $R^2$ ) is determined as 0.999 for all thermodynamic parameters as seen in in the following equations:

$$C \text{ (J/molK)} = 265.0900 + 1.0363T - 0.0002 T^2 \quad (R^2 = 0.999)$$

$$S \text{ (J/molK)} = 4.4373 + 0.9864 T - 0.0004 T^2 \quad (R^2 = 0.999)$$

$$H \text{ (kJ/mol)} = 735.5800 + 0.0957 T + 0.0003 T^2 \quad (R^2 = 0.999)$$

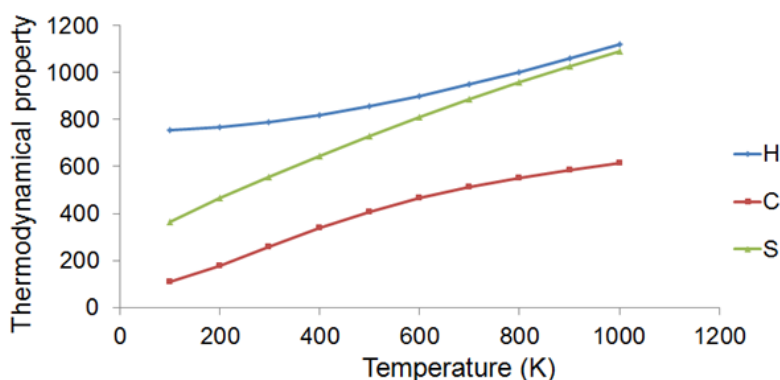


Figure 7. Graphs representing dependence of heat capacity (C), entropy (S) and enthalpy (H) on temperatures

NEOPO-DNA (PDB code: 1BNA) and NEOPO-HSA (PDB code: 1H9Z) interactions were calculated to find prefer binding mode and binding affinity using Autodock/Vina software. It is clear that NEOPO fits well into the minor groove of the targeted deoxyribonucleic acid, DNA and Guanine-Cytosine rich region stabilized by non-bonding interaction as well as van der Waals and hydrophobic contacts as seen in Figure 8 (a). In addition, the relative free binding energy of NEOPO was found to be  $-27.20 \text{ kJmol}^{-1}$ .

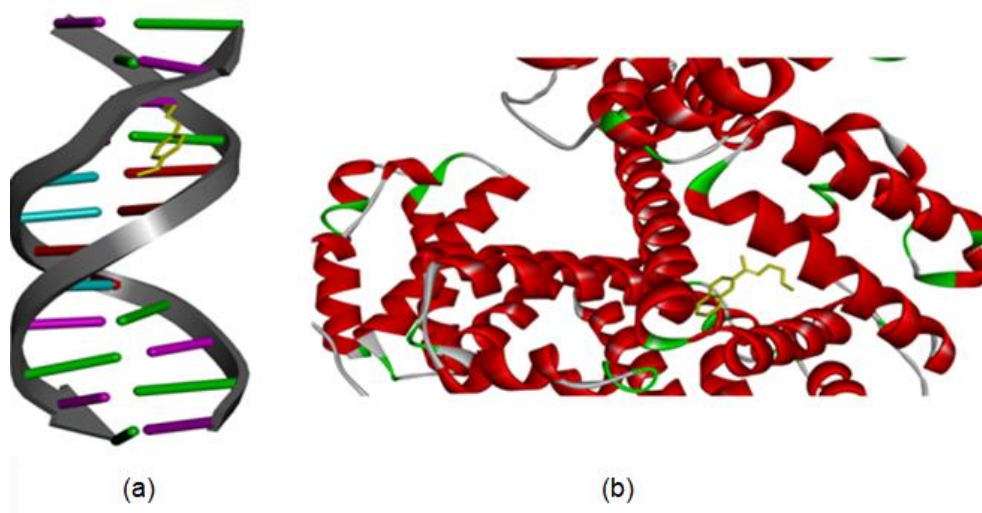


Figure 8. (a) Calculated docked pose of NEOPO (labeled yellow) with DNA. b) molecular docking of the most favorable docked structure in subdomain IIA of HSA

The best energy ranked result of NEOPO binding with Human Serum Albumin, HSA is given in Figure 8 (b). The molecular docking study of title compound and HSA showed that molecule is located within the subdomain IIA hydrophobic cavity. The free energy for docking with 1H9Z was performed as  $-34.73 \text{ kJ/mol}$ .

#### IV. CONCLUSIONS

In this work, quantum chemical studies, such as conformational analysis, spectroscopic properties, energy gap, MEP, thermodynamic properties and molecular docking studies of title compound were successfully studies. The conformational analysis indicated that the dihedral angles,  $\alpha$  and  $\beta$  of the most stable conformer were calculated  $159^\circ$  and  $179^\circ$ , respectively. The experimental IR, NMR and UV-vis. spectra data were

compared with theoretical values, and the results were very consistent. They support the predicted geometry from conformational analysis. In the binding process, the binding free energies of DNA docking and HSA binding were calculated at  $-27.20$  and  $34.73$  kJmol<sup>-1</sup>, respectively. Binding of the NEOPO to DNA through minor groove and to protein via hydrophobic interaction in subdomain IIA was determined by molecular docking studies. All of these analyses can be useful for the readers and researchers on oxime or oxime ether molecules, especially biological activities.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work is a part of a research project 171N10. We thank Bursa Technical University for the financial support.

#### REFERENCES

- [1] Zhu, X.F. Shi, D.Q. (2009) Chin. J. Chem. 27, 565.
- [2] Abele, E. Lukevics, E. (2000) Org. Prep. Proc. Int. 32, 237.
- [3] Mobio, I.G. Soldatankov, A.T. Fedorov, V.O. (1989) Khim. Farm. Zh. 23 ,421.
- [4] Krishnakumar, V. Prabavathi, N. Muthunatesan. S. (2008) Spectrochim. Acta A:Mol. Biomol. Spectr. 69, 528.
- [5] Govindarajan, M. Karabacak. M. (2013) Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol.Spectr. 101, 314.
- [6] Akman, F. Durak, R. Kacal, M.R. Bezgin. F. (2016) X-Ray Spectr. 45, 103.
- [7] Li, C. Zhang, H. Cui, Y. Zhang, S. Zhao, Z. Choi, M.C.K. Chan, A.S.C. (2003) Synthetic Communication 33, 543.
- [8] Frisch, M. J. et al. (2010) Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [9] Becke, A.D. (1993) J Chem. Phys. 98, 5648.
- [10] Foresman, J.B. Frisch, E. (1993) Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA.
- [11] Sundaraganesan, N. Ilakiamani, S. Saleem, H. Wojciechowski, P.M. Michalska, D. (2005) Spectrochim. Acta. A 61, 2995.
- [12] Jesus, A.J.L. Rosado, M.T.S. Reva, I. Fausto, R. Eusebio, M.E. Redinha, J.S. (2006) J. Phys. Chem. A 110, 4169.
- [13] Trott, O. Olson, A.J. (2010) J. Comput. Chem. 31, 455.
- [14] Kaya, Y. Yilmaz, V.T. Arslan, T. Buyukgungor, O. (2012) J. Mol. Struc. 1024, 65.
- [15] Colthup, N.B. Daly, L.H. Wiberley, S.E. (1964) Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press Inc., London.
- [16] Kaya, Y. Yilmaz, V.T. (2014) Structural Chem. 25, 231.
- [17] Parr, R.G. Yang, W. (1989) Density Functional Theory of Atoms and Molecules. New York:Oxford University Press.
- [18] Bopp, F. Meixner, J. Kestin, J. (1967) Thermodynamics and StatisticalMechanics, fifth ed. Academic Press Inc. (London) Ltd., New York.

*Araştırma Makalesi - Research Article*

## **AISI 1040 çeliğinin tornalanması sonucu oluşan yüzey pürüzlülük değerlerinin RSM ve YSA ile araştırılması**

Harun AKKUŞ<sup>1\*</sup>

*Geliş / Received: 22/10/2019*

*Reviz / Revised: 11/01/2020*

*Kabul / Accepted: 03/02/2020*

### **ÖZ**

Bu çalışmada, Design Expert programında yüzey yanıt metodu (RSM) Box-Behnken tasarımına göre deney listesi oluşturulmuştur. Oluşturulan deney listesine uygun olarak AISI 1040 çeliğinin tornalanması sonucu yüzey pürüzlülük değerleri elde edilmiştir. Elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri ile RSM modeli ve yapay sinir ağı (YSA) modeli oluşturulmuştur. RSM modeli ile ikinci dereceden regresyon denklemi, varyans analizi (ANOVA) parametre etkileşimlerinin yüzey pürüzlülüğüne etkisi iki boyutlu kontur grafiği ve üç boyutlu yanıt grafiği, optimum kesme parametreleri incelenmiştir. Matlab programı ile YSA modeli oluşturulmuştur. RSM ve YSA modellerinin tahmin sonuçlarının doğruluğunu araştırmak için üç tane test deneyi belirlenmiştir. Test deneyleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra deneysel Ra, RSM tahmini Ra ve YSA tahmini Ra değerleri kıyaslanmıştır. Bu kıyaslama sonucu RSM modelinin yaklaşık %90 doğrulukla test sonucunu tahmin ettiği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler-** *Tornalama, Yüzey pürüzlülüğü, RSM, YSA*

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: [harunakkus@windowslive.com](mailto:harunakkus@windowslive.com) (<https://orcid.org/0000-0002-9033-309X>)  
*Otomotiv Teknolojisi Programı, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Amasya Üniversitesi, Amasya, Türkiye*

## **Investigation of surface roughness values resulting from turning AISI 1040 steel with RSM and ANN**

### **ABSTRACT**

In this study, a test list was created according to the Box-Behnken design in the Design Expert program. Surface roughness values were obtained by turning the AISI 1040 steel according to the test list. Respon Surface Methodology (RSM) model and artificial neural network (ANN) model were formed with obtained surface roughness values. The effect of second order regression equation, variance analysis (ANOVA), cutting parameter interactions on surface roughness, two dimensional contour graph and three dimensional response graph, optimum cutting parameters were examined with RSM model. ANN model was created with Matlab program. To test the accuracy of the prediction results of RSM and ANN models, three test experiments were determined. Test experiments were performed. Experimental Ra values, RSM estimation values and ANN estimation values were compared. As a result of this comparison, it was determined that the RSM model predicts the test result with approximately 90% accuracy.

**Keywords-** *Turning, Surface roughness, RSM, ANN*



## I. GİRİŞ

Katı hal üretim prosesleri geniş ölçüde metal şekillendirme ve metal işlemede sınıflandırılabilir. Metal işleme yöntemlerinden en çok kullanılanlardan bir tanesi tornalamadır [1]. Tornalama işlemleri genellikle silindirik parçalarının işlenmesi için tercih edilen bir yöntemdir. Talaşlı imalatta işlenen parçaların yüzey kalitesi önem arz etmektedir. Tornalama işlemlerinde yüzey pürüzlülüğü kesme hızı, ilerleme, talaş derinliği, soğutma ortamı, takım yarıçapı, malzeme sertliği, tezgah devri gibi parametrelerle doğrudan ilişkilidir. Yüzey kalitesi genellikle ilerlemenin artmasıyla bozulacak, ters etkileri daha büyük takım yarıçapı ile azaltılabilir [2-4].

Birçok çalışmada yüzey pürüzlülüğü ve kesme parametreleri arasındaki ilişki araştırılmaktadır[4]. Kesme parametreleri olarak kesme hızı, ilerleme ve talaş derinliği kullanılmaktadır. Bu parametrelere bağlı yüzey pürüzlülük değerleri elde edilmektedir[6]. Yüzey pürüzlülüğü değerlerini minimize etmek amaçlanmaktadır. Minimize etme işlemi deneyler ile sağlanabilmekte ise de uygun parametrelerin optimum noktanın belirlenebilmesi için Taguchi, RSM, gri ilişkisel, çoklu regresyon modelleri, yapay sinir ağı, karınca kolonisi, bulanık mantık gibi yöntemler kullanılmaktadır[7-10]. Optimum kesme parametrelerinin belirlenmesi zaman ve maliyet açısından operatöre kazanç sağlamaktadır.

Optimizasyon, prosesin belirlenen hedefler (yanıtlar) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin hedefe (yanıt) olan etkileri de göz önünde bulundurularak bir araya getirilip uygulanması işlemidir[11]. Tornalama işleminde bağımsız değişken olarak kesme hızı, ilerleme, talaş derinliği, kesici uç, malzeme gibi parametreler seçilebilir. Bağımlı değişken olarak ise yüzey pürüzlülüğü, takım aşınması, kesme kuvvetleri, titreşim, akustik emisyon, sıcaklık gibi parametreler seçilebilir[12-15]. Optimizasyon işlemi, hedef fonksiyonu önceden tanımlanmış kriterleri maksimize veya minimize için bağımsız değişkenlerin değiştirilmesini içerir.

YSA insan beyninin sinir ağlarını taklit eden, ağırlıklı bağlantılar aracılığıyla birbirine bağlanan, örneklerden genellemeler yaparak öğrenme yolu ile yeni bilgiler türetebilme, keşfedebilme ve oluşturabilme yeteneğine sahip bilgisayar yazılımlarıdır. YSA tahmin, sınıflandırma, tanıma, teşhis, yorumlama, veri filtreleme ve ilişkilendirme gibi birçok fonksiyonu gerçekleştirir. YSA ekonomi, askeri, sağlık, iletişim, makine, inşaat, otomotiv, uçak gibi birçok uygulamada kullanılmaktadırlar[16]. Talaşlı imalatta YSA modeli oluşturularak ağırlık eğitimi yapılır. Ağ eğitimi yapıldıktan sonra YSA modelinin ara değerleri tahmini gerçekleştirilerek zaman ve maliyet açısından kazanç sağlanır[17, 18].

Literatürde model kıyaslama ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır[19-21]. Birden fazla tahmin modelinin oluşturulup kıyaslanması mevcut yapı için optimum çözümün hangisi olduğuna karar vererek zaman ve maliyet açısından kazanç elde etmemize yardımcı olur.

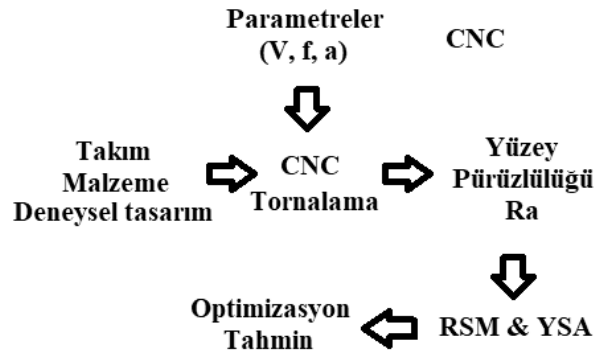
Bu çalışmada AISI 1040 çeliğinin tornalanması sonucu oluşan yüzey pürüzlülük değerleri ölçülmüştür. Elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri için RSM ve YSA modelleri oluşturulmuştur. RSM ve YSA modelleri kıyaslanmıştır. Yüzey pürüzlülüğü için optimum kesme parametreleri belirlenmiştir.

## II. MATERYAL METOT

Mevcut deneysel çalışma için işleme koşulları Tablo 1'de verilmiştir. Şekil 1'de deney şeması verilmiştir.

**Tablo 1.** Tornalama işlemi için belirlenen şartlar

İşleme Şartları	Tanımlamalar
İş parçası	AISI 1040
İş parçası sertliği	47 HRc
İş parçası ölçüleri	Ø95x160 mm
İşlem boyu	110 mm
İşlem tezgahı	ACE Micromatic Designers LT-20C
Kesme hızı (m/min)	215-245-275
İlerleme (mm/rev)	0,13-0,26-0,39
Talaş derinliği (mm)	1,3-2,6-3,9
Kesme ortamı	Kuru
Kesici uç	Korloy WNMG08408HM
Takım tutucu	AKKO MWLNR 2525M08 9120511
Ölçüm değeri	Ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra)
Pürüzlülük ölçüm cihazı	Mitutoyo Surftest SJ-210
Sertlik ölçüm cihazı	BMS Digirock RSR
Kullanılan programlar	Design Expert, Matlab, Excell
Sonuçların değerlendirilmesi	RSM Yapay sinir ağı



Şekil 1. Deney şeması

Deney tasarımı için Box-Behnken tercih edilmiştir. Box-Behnken tasarımında, deneylerin sayısını ve deney parametrelerini belirlemede kullanılan alfa değeri 1'dir, bu yüzden tasarımı daha kolaydır. Box-Wilson Tasarım farklı deneyler için parametreleri tek tek değiştirirken, Box-Behnken tasarımı aynı anda farklı deneyler için birden fazla parametre değiştirilebilmektedir. Bundan dolayı RSM ile oluşturulan deney tasarımlarında minimum sayıda deney Box-Behnken tasarımı ile elde edilmiştir. Bu deneysel çalışmada olduğu gibi, Box-Wilson tasarımlarında deneylerin sayısı 3 seviyeli tasarımlar için 20, Box-Behnken tasarımında ise 15'tir [22]. Kesme parametreleri kesici uç etiketine göre üçer seviye olacak şekilde oluşturulmuştur. Oluşturulan parametreler Tablo 2'de görülmektedir.

**Tablo 2.** RSM faktörleri

Faktör	En düşük	En yüksek	Düşük (-1)	Yüksek (+1)	Orta (0)
A Kesme hızı (m/dk)	215	275	215	245	275
B İlerleme (mm/dev)	0,13	0,39	0,13	0,26	0,39
C Talaş derinliği (mm)	1,3	3,9	1,3	2,6	3,9

Box-Behnken tasarımı ile deney sayısı 15 olarak belirlenmiştir. Tablo 2'de Box Behnken yöntemi ile belirlenen deneyler gerçekleştirildikten sonra pürüzlülük değerleri ile ölçülmüştür. Ölçümlere başlanmadan önce yüzey pürüzlülük cihazı kalibre edilmiştir. Ölçümler 120 şer derece olacak şekilde işleme mesafesinin orta

noktasından üç kere ölçülüp ortalamaları alınmıştır. Deneyler üç tekrar olarak gerçekleştirilmiştir. Box-Behnken deney tasarımı ve ölçülen pürüzlülük değerleri Tablo 3'te verilmiştir.

**Tablo 3.** Box-Behnken deney tasarımı ve ölçülen yüzey pürüzlülük değerleri

Deney No	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Yanıt
	A: V (m/dk)	B: f (mm/dev)	C: a (mm)	Ra (µm)
1	245	0,26	2,6	2,33
2	245	0,39	3,9	4,65
3	275	0,39	2,6	4,43
4	245	0,13	1,3	0,67
5	215	0,39	2,6	3,92
6	215	0,13	2,6	0,55
7	215	0,26	1,3	1,79
8	245	0,26	2,6	2,36
9	245	0,13	3,9	0,65
10	215	0,26	3,9	1,75
11	275	0,13	2,6	0,72
12	245	0,39	1,3	4,52
13	275	0,26	1,3	2,18
14	245	0,26	2,6	2,36
15	275	0,26	3,9	2,38

### III. YÜZEY YANIT METODU MODELİ

Elde edilen deneysel sonuçlar için Design Expert 11.1.0.1 paket programı ile istatistiksel analizler yapılmış ve optimum yüzey pürüzlülüğü için uygun ikinci derece regresyon modeli oluşturulmuştur. Design Expert programında hesaplanan katsayılara göre verilen model denklemi aşağıdaki gibi elde edilmiştir.

$$Ra=2,35-0,2125*V+1,87*f+0,0338*a-0,0850*V*f+0,06*V*a+0,0375*f*a+0,2713*V^2+0,3262*f^2+0,0537*a^2$$

Denklemden pozitif değere sahip numerik faktörler cevap değişkeninde artışa neden olurken, negatif değere sahip numerik faktörler cevap değişkeninde azalmaya neden olmaktadır. Denklem katsayılarına göre ilerlemenin yüzey pürüzlülüğüne en çok etki eden parametre olduğu belirlenmiştir. İlerlemeden sonra yüzey pürüzlülüğüne sırasıyla talaş derinliği ve kesme hızı olduğu belirlenmiştir. R<sup>2</sup> %99,14'dir. R<sup>2</sup> değeri 1'e yakın olduğu için modelin doğruluğunu göstermektedir.

Kesme parametrelerinin yüzey pürüzlülüğüne etkisini belirlemek için varyans analizi (ANOVA) yapıldı. ANOVA sonuçları Tablo 4'te verilmiştir. Elde edilen model denkleminin ANOVA analizinde kontrolü yapıldığında quadratic modelin bu tasarım için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. P < 0,05 olduğu için oluşturulan model anlamlıdır. Kesme parametreleri ve etkileşimleri için incelendiğinde p < 0.0001 olduğu için regresyon denklemi önem arz etmektedir.

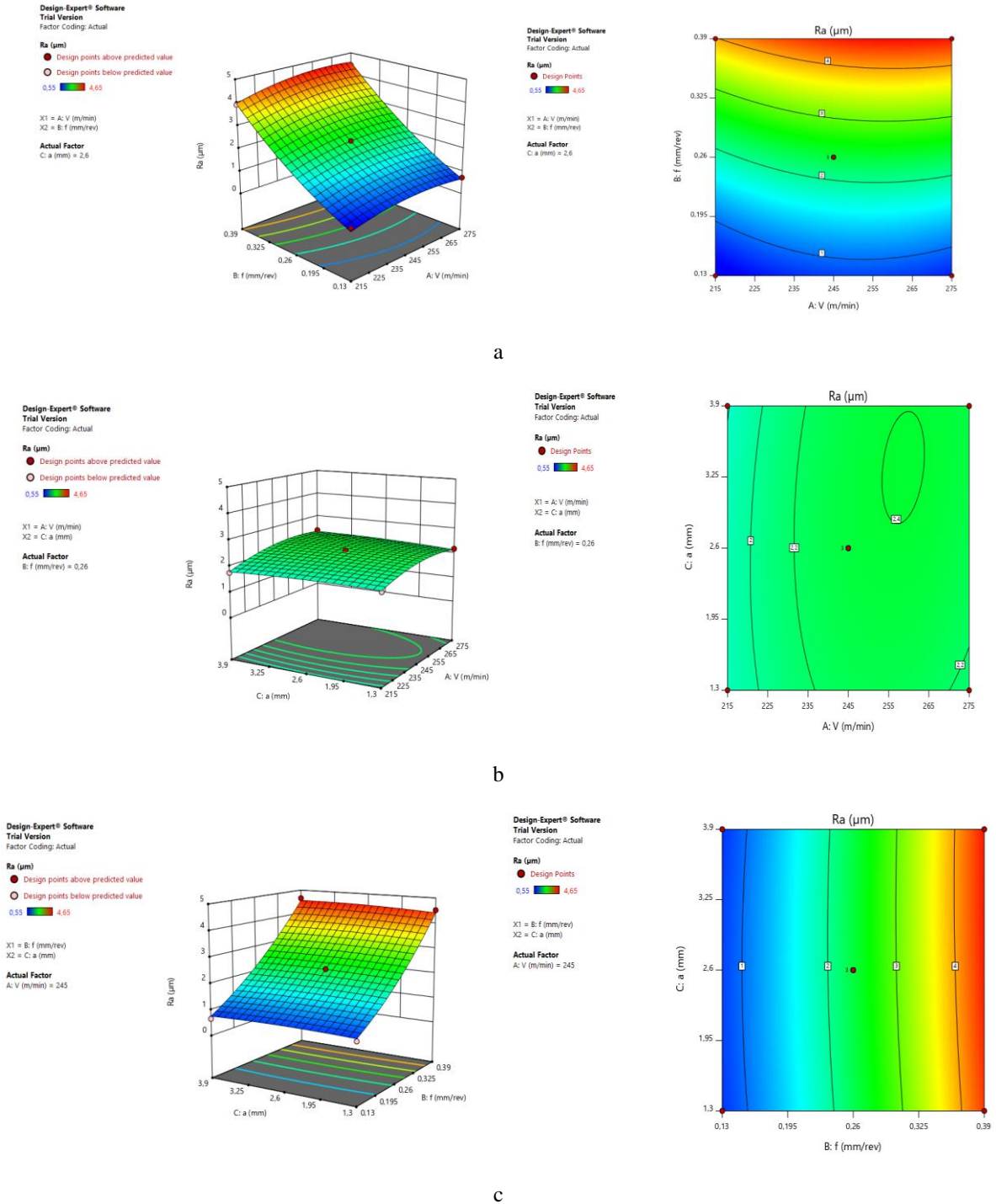
**Tablo 4.** Yüzey pürüzlülüğü için ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	DF	Ortalama kare	F-değeri	p-değeri	
<b>Model</b>	97,09	9	10,79	1,02E+05	< 0.0001	significant
V	0,0219	1	0,0219	208,11	< 0.0001	
f	95,39	1	95,39	9,05E+05	< 0.0001	
a	0,0581	1	0,0581	551,36	< 0.0001	
V*f	0,063	1	0,063	597,45	< 0.0001	
V*a	0,0035	1	0,0035	33,57	0,0022	
f*a	0,0329	1	0,0329	312,4	< 0.0001	
V <sup>2</sup>	0,0088	1	0,0088	83,21	0,0003	
f <sup>2</sup>	1,51	1	1,51	14330,85	< 0.0001	
a <sup>2</sup>	0,0242	1	0,0242	229,73	< 0.0001	
<b>Sonuç</b>	0,0005	5	0,0001			

Şekil 2'de kesme parametrelerinin etkisi ve etkileşimleri, iki boyutlu kontur grafiği ve üç boyutlu yanıt grafiği olarak verilmiştir. Şekil 2.a'da Ra-V-f grafiği için iki boyutlu kontur grafiği ve üç boyutlu yanıt grafiği görülmektedir. Şekil 1.a'da yüzey pürüzlülüğü üzerindeki ilerlemenin önemli bir parametre olduğu görülmektedir. İlerleme oranı arttığında yüzey pürüzlülüğünün arttığı görülmektedir. İlerlemenin aşırı etkisine rağmen, kesme hızının yüzey pürüzlülüğü üzerinde çok önemli bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Kesme hızı ve ilerleme etkileşimine bakıldığında yüzey pürüzlülüğü üzerine etkin parametrenin ilerleme olduğu görülmektedir.

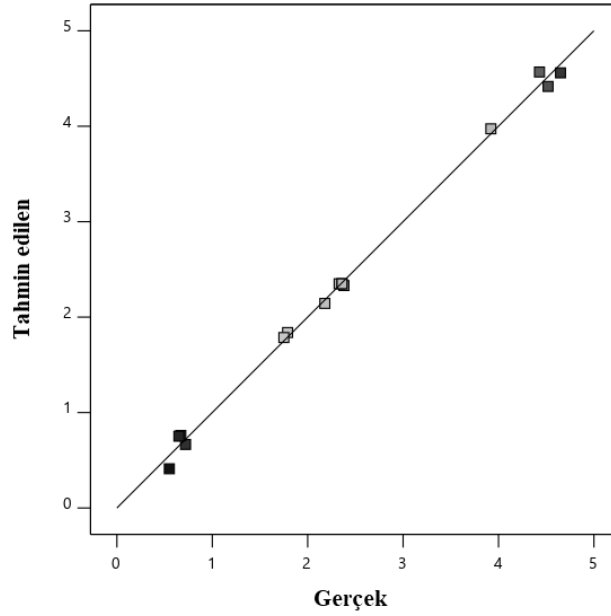
Şekil 2.b'de Ra-V-a grafiği için iki boyutlu kontur grafiği ve üç boyutlu yanıt grafiği görülmektedir. Şekil 2.b incelendiğinde talaş derinliğinin artması yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı, fakat kesme hızı arttığı zaman, yüzey pürüzlülüğünün azaldığını görülmektedir. Kesme hızı ve talaş derinliği etkileşimine bakıldığında yüzey pürüzlülüğü üzerine etkin parametrenin kesme hızı olduğu görülmektedir.

Şekil 2.c'de Ra-f-a grafiği için iki boyutlu kontur grafiği ve üç boyutlu yanıt grafiği görülmektedir. Şekil 2.c incelendiğinde talaş derinliği ve ilerleme arttığında arttırılması durumunda yüzey pürüzlülüğünün arttığını görülmektedir. Talaş derinliği ve ilerlemenin etkileşimine bakıldığında yüzey pürüzlülüğü üzerine etkin parametrenin ilerleme olduğu görülmektedir.



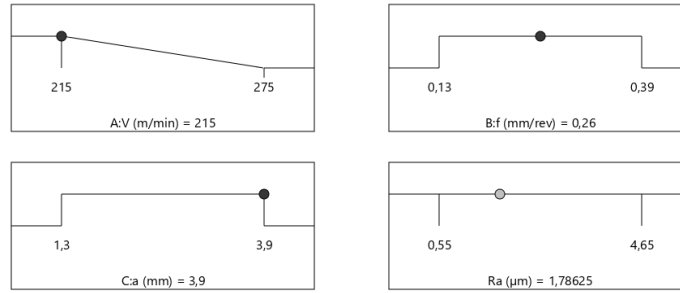
Şekil 2. a) Ra-V-f grafiği b) Ra-V-a grafiği c) Ra-a-f grafiği

Şekil 3'te oluşturulan RSM modelinde deneysel (gerçek) ve tahmin edilen yüzey pürüzlülüğü değerlerinin uyum içerisinde olduğu görülmektedir.



Şekil 3. Deneysel ve tahmin edilen yüzey pürüzlülüğü

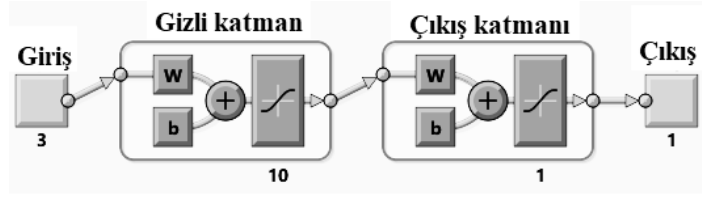
Şekil 4 incelendiğinde oluşturulan yüzey cevap metodunda optimum pürüzlülük değerinin elde edildiği noktalar belirlenmiştir. Şekildeki grafikler incelendiğinde kesme hızı yaklaşık 215 m/dk, ilerleme yaklaşık 0,26 mm/dev, talaş derinliği ise yaklaşık 3,9 mm olarak belirlenmiştir. Belirlenen kesme parametreleri için yüzey pürüzlülük değeri yaklaşık 1,78 µm olduğu görülmektedir.



Şekil 4. Yüzey pürüzlülüğünün minimum olduğu noktalar

#### IV. YAPAY SİNİR AĞI MODELİ

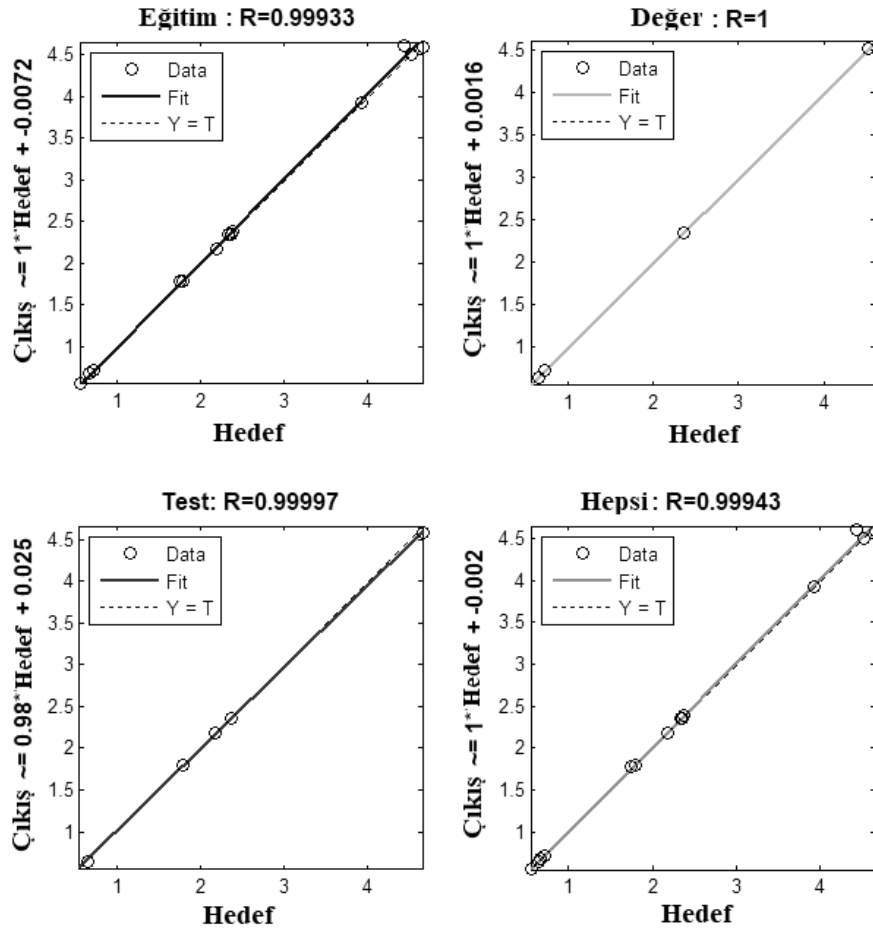
Matlab programının Neural Network Toolboxes(nntool) sayesinde yapay sinir ağı modeli oluşturulmuştur. Oluşturulan modelde üç giriş ve bir çıkış bulunmaktadır. Giriş değişkenleri olarak kesme hızı, ilerleme ve talaş derinliği değerleri alınmıştır. Çıkış değişkenleri olarak da Ra değerleri alınmıştır. Şekil 5'te oluşturulan yapay sinir ağı modeli verilmiştir. Yapay sinir ağının eğitiminde Design Expert ile oluşturulan deney listesi sonucu elde edilen deney listesi ve ölçülen Ra değerleri kullanılmıştır. Yapay sinir ağının ezberleme olayını engellemek için deneysel test tahmin verileri eğitime dahil edilmemiştir. Ağ mimarisi, ağ yapısı, düğüm sayısı ve öğrenme derecesi deneme yanılma ile en iyi sonucu veren seçilmiştir.



Şekil 5. Oluşturulan YSA modeli

Yapay sinir ağının eğitimi ileri beslemeli geriye yayılım algoritmasının (feedforward backprop) Levenberg-Marquardt (LM) eğitim fonksiyonu ve tansigmoid aktivasyon fonksiyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Doğrusal olmayan sistemlerin modellenmesinde en iyi sonuçlar sigmoid aktivasyon fonksiyonu kullanılarak elde edilmektedir.

Şekil 6 incelendiğinde oluşturulan ağ modeli sayesinde yapılan eğitimde gerçek ve tahmin edilen değerler arasındaki ilişki verilmiştir. Eğitim için R değeri 0,99933 olduğu görülmektedir. Bu değer tahminin eğitim verilerine yakınsandığını göstermektedir.



Şekil 6. Yüzey pürüzlülüğü için lineer regresyon grafiği

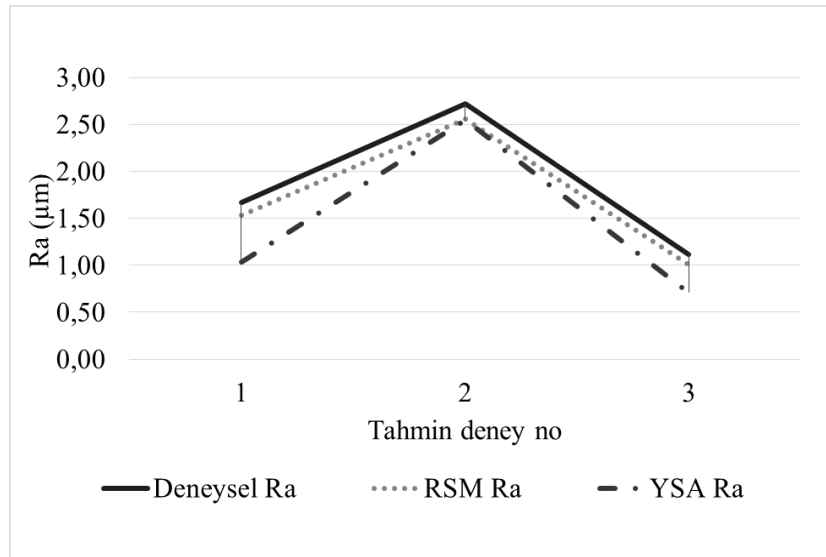


## V. RSM VE YSA SONUÇLARININ KIYASLANMASI

RSM ve YSA modellerinin tahminini kıyaslamak için ara değerler belirlenerek deney listesi oluşturulmuştur. Torna tezgahında oluşturulan listeye göre deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler sonucu oluşan yüzey pürüzlülük değerleri ölçülmüştür. Design Expert'e oluşturulan RSM modeli ile bu test deney listesi için tahmin sonucu Ra değerleri belirlenmiştir. Matlab programında YSA eğitimi tamamlandıktan sonra test deney listesi için YSA tahmini Ra değerleri belirlenmiştir. Tablo 5'te test parametreleri, deney sonuçları, RSM tahmini ve YSA tahmini sonuçları verilmiştir. Şekil 7'de deney sonucu, RSM tahmini ve YSA tahmini grafik olarak verilmiştir. Şekil incelendiğinde deney sonucu Ra ve RSM model tahmini Ra değerlerinin paralel olduğu, YSA tahmin modelinin ise paralel olmadığı görülmektedir.

**Tablo 5.** Test deney listesi, deney sonucu Ra, RSM tahmini Ra ve YSA tahmini Ra

Test No	V (m/min)	f (mm/dev)	a (mm)	DeneySEL Ra (µm)	RSM tahmini Ra (µm)	YSA tahmini Ra (µm)
1	270	0,2	3,5	1,55	1,53	1,03
2	220	0,3	3	2,61	2,55	2,55
3	250	0,15	2	1,12	1,01	0,71



**Şekil 7.** Deney sonucu Ra, RSM tahmini Ra ve YSA tahmini Ra

RSM ve YSA sonuçları için mutlak % hata hesabı şu şekilde yapılmıştır.

$$Fark = Test\ deneyi - Tahmin\ modeli$$

$$\% hata = (100 * Fark) / Test\ deneyi$$

Tablo 6'da RSM ve YSA tahmini elde edilen model sonuçlarının deney sonuçları kıyaslaması sonucu hesaplanan % hata değerleri verilmiştir. Tabloya göre RSM modelinin deney sonuçlarını yaklaşık %90 doğrulukla tahmin ettiği görülmektedir. Tabloya göre YSA modelinin deney sonuçlarını yaklaşık %62 doğrulukla tahmin ettiği görülmektedir. Bu sonuçlara göre RSM modelinin YSA modeline göre deney sonuçlarına daha yakın bir tahminde bulunduğu sonucuna varılmıştır. Siddique ve ark. yapmış oldukları

çalışmada RSM modeli ve YSA modelini kıyaslamış, çalışmalarında RSM modelinin YSA modelinden daha yüksek doğrulukla deney sonuçlarını tahmin ettiği sonucuna varmışlardır [22].

**Tablo 6.** RSM ve YSA modellerinin tahmin hataları

Test No	1	2	3
RSM % mutlak hata	8,38	5,88	9,82
YSA % mutlak hata	38,32	6,25	36,61

## VI. SONUÇLAR

Bu çalışmada AISI 1040 çeliğinin tornalanması sonucu oluşan yüzey pürüzlülük değerleri incelenmiştir. Kesme parametreleri olarak kesme hızı, ilerleme ve talaş derinliği belirlenmiştir. Belirlene kesme parametrelerine göre deney listesi Design Expert programı kullanılarak RSM Box-Behnken tasarımı ile 15 deney belirlenmiştir. Bu deneyler sonucu Ra değerleri ölçülmüştür.

Ölçülen Ra değerleri Design Expert programı ile RSM modeli oluşturulmuştur. RSM modeli ile ikinci dereceden regresyon denklemi, parametre etkileşimlerinin yüzey pürüzlülüğüne etkileri incelenmiştir. RSM modeli sonucunda en etki parametrenin ilerleme olduğu sonucuna varılmıştır. RSM modeli ile kesme parametrelerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu optimizasyon sonucu kesme hızı yaklaşık 215 m/dk, ilerleme yaklaşık 0,26 mm/dev, talaş derinliği ise yaklaşık 3,9 mm olarak belirlenmiştir. Belirlenen kesme parametreleri için yüzey pürüzlülük değeri yaklaşık 1,78 µm olarak bulunmuştur.

Matlab R2013a programı ile de YSA modeli oluşturulmuştur. Oluşturulan RSM modeli ve YSA modelinin sonuçları ne doğrulukta tahmin ettiğini görmek için üç tane test parametresi belirlenip deneysel olarak Ra sonuçları belirlenmiştir.

RSM ve YSA modelleri sonucu test parametrelerine uygun Ra sonuçları elde edilmiştir. Daha sonra deneysel Ra, RSM tahmini Ra ve YSA tahmini Ra sonuçları kıyaslanmıştır. Bu kıyaslama sonucu RSM modeli yaklaşık %90, YSA modeli ise yaklaşık %62 doğrulukla tahmini gerçekleştirmişlerdir. Bu tahmin sonucunda RSM modelinin YSA modelinden daha iyi tahmin gerçekleştirdiği sonucuna varılmıştır.

## VII. KAYNAKLAR

1. Sahoo, A., Rout, A., Das, D. (2015). Response surface and artificial neural network prediction model and optimization for surface roughness in machining. *International Journal of Industrial Engineering Computations*, 6(2), 229-240.
2. Agrawal, A., Goel, S., Rashid, W. B., & Price, M. (2015). Prediction of surface roughness during hard turning of AISI 4340 steel (69 HRC). *Applied Soft Computing*, 30, 279-286.
3. Zhang, P., Liu, Z. (2016). Modeling and prediction for 3D surface topography in finish turning with conventional and wiper inserts. *Measurement*, 94, 37-45.
4. Khorasani, A., Yazdi, M. R. S. (2017). Development of a dynamic surface roughness monitoring system based on artificial neural networks (ANN) in milling operation. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 93(1-4), 141-151.
5. Butola, R., Ali, P., Khanna, V. (2017). Effect on Surface Properties of mild steel during dry turning & wet turning on lathe. *Materials Today: Proceedings*, 4(8), 7892-7902.
6. Debnath, S., Reddy, M. M., Yi, Q. S. (2016). Influence of cutting fluid conditions and cutting parameters on surface roughness and tool wear in turning process using Taguchi method. *Measurement*, 78, 111-119.

7. Thamizhmanii, S., Saparudin, S., Hasan, S. (2007). Analyses of surface roughness by turning process using Taguchi method. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 20(1-2), 503-506.
8. Meddour, I., Yallese, M. A., Bensouilah, H., Khellaf, A., & Elbah, M. (2018). Prediction of surface roughness and cutting forces using RSM, ANN, and NSGA-II in finish turning of AISI 4140 hardened steel with mixed ceramic tool. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 1-19.
9. Selvaraj, D. P. (2018). Optimization of surface roughness of duplex stainless steel in dry turning operation using Taguchi technique. *Materials Physics and Mechanics*, 40, 63-70.
10. Moganapriya, C., Rajasekar, R., Ponappa, K., Venkatesh, R., Jerome, S. (2018). Influence of coating material and cutting parameters on surface roughness and material removal rate in turning process using Taguchi method. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 8532-8538.
11. Koç, B., Kaymak-Ertekin, F. (2010). Response surface methodology and food processing applications. *GIDA-Journal of Food*, 35(1), 63-70.
12. Lin, W. S., Lee, B. Y., Wu, C. L. (2001). Modeling the surface roughness and cutting force for turning. *Journal of Materials Processing Technology*, 108(3), 286-293.
13. Li, X. (2002). A brief review: acoustic emission method for tool wear monitoring during turning. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 42(2), 157-165.
14. Labidi, A., Tebassi, H., Belhadi, S., Khettabi, R., Yallese, M. A. (2018). Cutting Conditions Modeling and Optimization in Hard Turning Using RSM, ANN and Desirability Function. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 18(4), 1017-1033.
15. Panda, A., Sahoo, A. K., Rout, A. K., Kumar, R., Das, R. K. (2018). Investigation of Flank Wear in Hard Turning of AISI 52100 Grade Steel Using Multilayer Coated Carbide and Mixed Ceramic Inserts. *Procedia Manufacturing*, 20, 365-371.
16. Tasdemir, Ş., Neşeli, S., Yaldız, S. (2009). Prediction of surface roughness on turning with Artificial Neural Network. *Journal of Engineering and Architecture Faculty of Eskişehir Osmangazi University*, 22(9), 65-75.
17. Kumar, R., Chauhan, S. (2015). Study on surface roughness measurement for turning of Al 7075/10/SiCp and Al 7075 hybrid composites by using Response Surface Methodology (RSM) and Artificial Neural Networking (ANN). *Measurement*, 65, 166-180.
18. Asiltürk, I., Çunkaş, M. (2011). Modeling and prediction of surface roughness in turning operations using artificial neural network and multiple regression method. *Expert Systems with Applications*, 38(5), 5826-5832.
19. Karabulut, Ş. (2015). Optimization of surface roughness and cutting force during AA7039/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal matrix composites milling using neural networks and Taguchi method. *Measurement*, 66, 139-14.
20. Arapoğlu, R. A., Sofuoğlu, M. A., Orak, S. (2017). An ANN-based method to predict surface roughness in turning operations. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42(5), 1929-1940.
21. Mondal, N., Mandal, S., Mandal, M. C. (2020). FPA based optimization of drilling burr using regression analysis and ANN model. *Measurement*, 152, 107327.
22. Siddique, R. A., Dilwar, F., Nayeem, R. K. (2018). Experimental investigation of the effect of cutting parameters on cutting temperature using RSM and ANN in turning AISI1040. *GSJ*, 6(8).

Araştırma Makalesi - Research Article

## Sentezlenen Yeni Ni (II) Komplekslerinin Spektroskopik ve antifungal özelliklerinin İncelenmesi

Tuncay Karakurt<sup>1\*</sup>, Seher Meral<sup>2</sup>, Ayşen Alaman Ağar<sup>3</sup>, Abdurrahman Onaran<sup>4</sup>

Geliş / Received: 08/08/2019

Revize / Revised: 13/12/2019

Kabul / Accepted: 07/01/2020

### ÖZ

Bu çalışmada, 6,6'-((1E,1'E)-(propan-1,3-diilbis(azanildien))bis(fenillmetanildien))bis(3-(oktiloks)fenol) (HL1) ve 6,6'-((1E,1'E)-(etan-1,2-diilbis(azanildien))bis(fenillmetanildien))bis(3-(oktiloks)fenol) (HL2) ligandları ile Ni metal atomunun iki farklı kompleksi (HL1Ni ve HL2Ni) sentezlendi ve NMR, FT-IR ve UV-Vis spektroskopik yöntemleri ile karakterize edildi. İki kompleks yapının *in vitro* koşullar altında *Rhizoctonia solani* ve *Fusarium oxysporum f.sp radialis-lycopersici* (FORL) bitki patojenlerine karşı antifungal aktivite çalışmaları yapıldı. Etkinliği belirlenen bileşiklerin doz miktarına göre test edilen patojenlere karşı orta ve yüksek düzeyde aktivite sergilediği belirlendi. Ayrıca Kompleks yapıların moleküller arası etkileşimlerin daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla da bileşiklerin HOMO-LUMO orbitalleri teoriksel olarak elde edildi. Son olarak da moleküler doking çalışması ile reseptör-kompleks etkileşimleri simüle edildi. Bu hesaplama sonucunda komplekslere ait afinite değerleri (Doking skoru) sırasıyla -6.9 ve -6.4 kcal/mol olarak hesaplandı. Kompleks yapıların doking skorları ile HOMO orbital enerjilerinin birbirleriyle ilişki olduğu gözlemlendi.

**Anahtar Kelimeler-** NMR, FT-IR, UV-Vis, Antifungal, HOMO-LUMO, Moleküler Doking, Afinite

\*Sorumlu yazar iletişim: [tuncaykarakurt@gmail.com](mailto:tuncaykarakurt@gmail.com) (<https://orcid.org/0000-0001-6944-9883>)

Kimya ve Proses Mühendisliği, Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, 40100, Kırşehir

<sup>2</sup>İletişim: [shrmeral@gmail.com](mailto:shrmeral@gmail.com) (<https://orcid.org/0000-0002-6309-8936>)

Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Sinop Üniversitesi, Boyabat Meslek Yüksekokulu, 57200, Sinop

<sup>3</sup>İletişim: [aysena@omu.edu.tr](mailto:aysena@omu.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0002-1316-4835>)

Kimya Bölümü, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, 55271, Samsun

<sup>4</sup>İletişim: [abdonaran@hotmail.com](mailto:abdonaran@hotmail.com) (<https://orcid.org/0000-0003-0665-8535>)

Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Akdeniz Üniversitesi, Kumluca Meslek Yüksekokulu, 07350, Antalya

## Investigation of Spectroscopic and Antifungal Properties of Synthesized New Ni (II) Complexes

### ABSTRACT

In this study 6,6'-((1E,1'E)-(propane-1,3-diylbis(azanylylidene))bis(phenylmethanylylidene))bis(3-(octyloxy)phenol) (HL1) and 6,6'-((1E,1'E)-(ethane-1,2-diylbis(azanylylidene)) bis(phenylmethanylylidene)) bis(3-(octyloxy)phenol) (HL2) ligands were synthesized with two different complexes (HL1Ni and HL2Ni) of Ni metal atom and characterized using NMR, FT-IR and UV-Vis spectroscopic methods. Antifungal activity studies of two complex structures against *Rhizoctonia solani* and *Fusarium oxysporum f.sp radices-lycopersici* (FORL) plant pathogens were performed under *in vitro* conditions. It was found that the compounds whose activity was determined showed moderate and high activity against the tested pathogens according to the dose amount. In addition, HOMO-LUMO orbitals were obtained theoretically in order to better understand the intermolecular interactions of complex structures. Finally, the molecular docking study simulated receptor-complex interactions. As a result of this calculation, affinity values (Doking score) of the complexes were calculated as -6.9 and -6.4 kcal/mol, respectively. It was seen that docking score and HOMO orbital energies of complex structures were correlated with each other.

**Keywords-** NMR, FT-IR, UV-Vis, Antifungal, HOMO-LUMO, Molecular Docking, Affinity

## I. GİRİŞ

İlginç yapıları ve özellikleri olan bileşikler elde etmek için şelatlayıcı ligantlara sahip metal komplekslerin kullanılması son yıllarda büyük ilgi çekmektedir. Polidentat ligantlar arasındaki Schiff bazları, kataliz, ışık veren probalar, analitik kimya, manyeto-yapısal kimya, tarımsal ilaç kimya, biyolojik alanlar gibi çeşitli alanlarda potansiyel uygulamaları nedeniyle özellikle ilgi çekicidir [1–10]. Çok sayıda binükleer kompleks yapı sentezlenmiş ve bu yapılar içinde çeşitli köprülerin aracılık ettiği Ni (II) iyonları arasındaki değişimden kaynaklanan etkileşimlerin niteliğini ve gücünü yöneten faktörlerin araştırılması için model olarak literatürlerde belirtilmiştir; fenoksido [11–18], azido [19, 20], cyanato ve tiocyanato [19, 21], karboksilat [22] vb. Schiff bazlı komplekslerin, yapılarında mevcut olan hetero ve metal atomları nedeniyle önemli biyoaktivite [23] gösterdiği bildirilmiştir. Bu bileşiklerin antikanser özelliklerinin genellikle çinko, bakır, kobalt ve nikel gibi geçiş metalleriyle koordinasyonu ile artış gösterdiği belirtilmiştir [24]. Ayrıca Co (II), Ni (II) ve Cu (II) kompleksleri, CT-DNA bağlama kabiliyeti ve sitotoksik aktivite gibi biyoinorganik araştırmalarda da kullanılmaktadır [25–27].

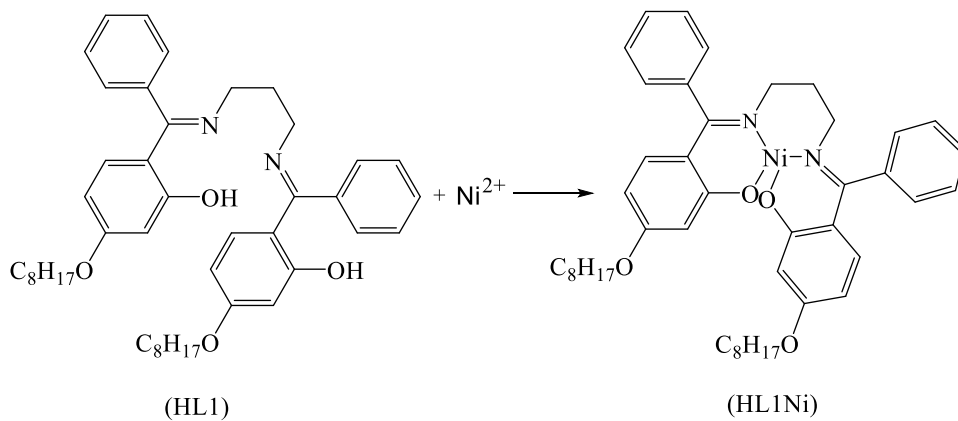
Bu çalışmada, Ni (II) metal atomu ile oluşturulan iki kompleks yapı sentezlendi ve  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  NMR, FT-IR ve UV-Vis spektroskopik yöntemleri ile karakterize edildi. Teorik çalışmalar ile kompleks yapıları ait sınır moleküler orbital (FMO) enerjileri de belirlendi. Son olarak da biyolojik aktivite çalışmaları deneysel ve teorik olarak yapıldı.

## II. MATERYAL VE YÖNTEM

### A. Kompleks Bileşiklerin Sentezi

#### 6,6'-((1E,1'E)-(propan-1,3-diilbis(azanildien))bis(fenillmetanildien))bis(3-(oktiloks)fenol)Ni(II) sentezi

6,6'-((1E,1'E)-(propan-1,3-diilbis(azanildien))bis(fenillmetanildien))bis(3-(oktiloks)fenol) (HL1), 2-hidroksi-4-(oktiloksi)fenil(fenil)metanon (0.0090 mmol) ve 1,3-propandiamin (0.0090mmol) yaklaşık 18 saat reflaks altında tetrahidrofuran içinde yoğunlaştırılmasıyla sentezlendi. Sarı ürün soğuk etanol ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. 0.0080 mmol HL1, 20 mL etanol içerisinde çözdürüldü ve 0.0080 mmol  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  20 mL etanol içerisinde çözdürüldü. Daha sonra, metal çözelti damla damla Schiff baz çözeltisine ilave edildi ve yaklaşık 6 saat reflaks edildi. Portakal renkli ürün toluen ile yıkandı ve oda sıcaklığında etanolden elde edildi (Şekil 1) (E.N: 398 K, verim: 80%).

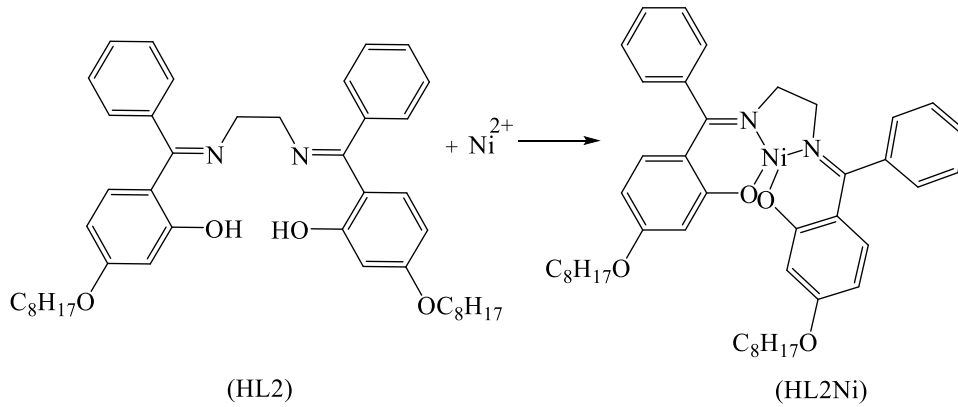


Şekil 1. HL1Ni kompleksinin sentez şeması

#### 6,6'-((1E,1'E)-(etan-1,2-diilbis(azanildien))bis(fenillmetanildien))bis(3-(oktiloks)fenol)Ni(II) sentezi

6,6'-((1E,1'E)-(etan-1,2-diilbis(azanildien))bis(fenillmetanildien))bis(3-(oktiloks)fenol) (HL2), 2-hidroksi-4-(oktiloksi)fenil(fenil)metanon (0.0090 mmol) ve 1,2-etandiamin (0.0090mmol) yaklaşık 18 saat

reflaks altında tetrahidrofuran içinde yoğunlaştırılmasıyla sentezlendi. Sarı ürün soğuk etanol ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. 0.0080 mmol HL1, 20 mL etanol içerisinde çözdürüldü ve 0.0080 mmol  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  20 mL etanol içerisinde çözdürüldü. Daha sonra, metal çözelti damla damla Schiff baz çözeltisine ilave edildi ve yaklaşık 6 saat reflaks edildi. Portakal renkli ürün toluen ile yıkandı ve oda sıcaklığında etanolden elde edildi (Şekil 2) (E.N: 463 K, verim: 80%).



Şekil 2. HL2Ni kompleksinin sentez şeması

#### B. Fiziksel Ölçümler

Komplekslerin FT-IR spektrumu, Schmadzu FT-IR 8900 spektrofotometresi kullanılarak 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi. Ultraviyole absorpsiyon spektrumları, Unicam UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak 200–600 nm aralığında incelendi. NMR spektrumları, Bruker Ultra Shield Plus, Magnet system 500 MHz ve DMSO çözücüsü kullanılarak alındı.

#### C. Teorik Hesaplamalar

Komplekslerin moleküler modellemesi, C, N, O, H atomları için 6–31G(d, p) [28] ve Ni(II) atomu için de LanL2DZ [29–31] baz setli yoğunluk fonksiyonel teorisini DFT/B3LYP [32, 33] kullanan Gaussian 09 [34] programı ve moleküler doking çalışmaları ise PyRx [35] ve Discovery Studio 2017 [36] programları ile gerçekleştirildi.

#### D. Biyolojik Çalışmalar

##### Fungus Kültürleri

Antifungal aktivite çalışmalarında *Rhizoctonia solani* (patatesten izole edilmiş) ve *Fusarium oxysporum f.sp. radices-lycopersici* (domatesden izole edilmiş) bitki patojenleri kullanıldı. Patojenlerin inokulumu PDA (potato dextrose agar) ortamı üzerinde  $22 \pm 2$  °C'de 7 gün boyunca geliştirildi ve çalışma süresi boyunca kullanıldı.

##### Antifungal aktivite çalışmaları

Bileşiklerin antifungal aktivite çalışmalarında agar petri yöntemi kullanılarak denemeler yürütüldü [37]. Patates dextstor agar (PDA) otoklav edildikten sonra 40 °C dereceye soğutulmuş ve %10 Dimetil sülfoksit'de çözülen bileşikler (HL1Ni ve HL2Ni) son konsantrasyonları 5, 10, 15, 20  $\mu\text{l}/\text{ml}$  olacak şekilde PDA ortamına ilave edildi. Daha sonra, bileşik ilaveli PDA'lar (B-PDA) 10 ml olacak şekilde 60 mm petri kaplarına ilave edildi. Patojenlerin 5 mm çapında alınan miselyum diskleri B-PDA ortamının merkezine ekimi yapıldı. Bu fungus kültürleri  $22 \pm 2$  °C'de kontroldeki gelişmeler dikkate alınarak uygulamalardaki miselyum gelişmeleri günlük



olarak ölçümleri yapıldı [38]. Pozitif kontrol olarak thriam %80 ticari firmanın önerdiği dozda kullanılmıştır. Negatif kontrol olarak %10 Dimetil sülfoksit kullanıldı. Denemeler 4 tekerrürlü 2 tekrarlı olarak kurulmuştur. Gelişimdeki engelleme kontroldeki gelişime kıyaslanarak yüzde miselyum hesaplanmıştır. Miselyum gelişim engellemesi aşağıdaki formüle göre hesaplandı [39].

$$MGE=100 \times (dc-dt)/dc$$

MGE; Miselyum Gelişim Engellemesi  
dc; Kontroldeki miselyum Gelişmesi  
dt; Davranışlardaki miselyum gelişmesi

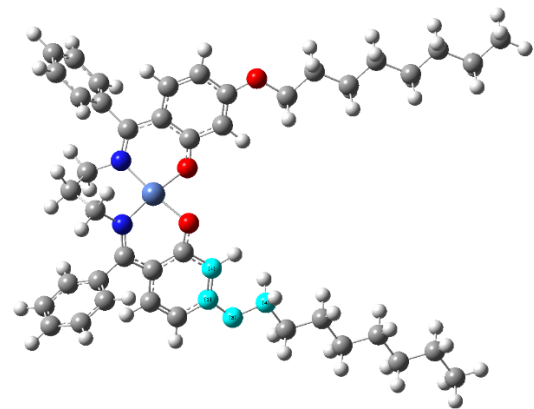
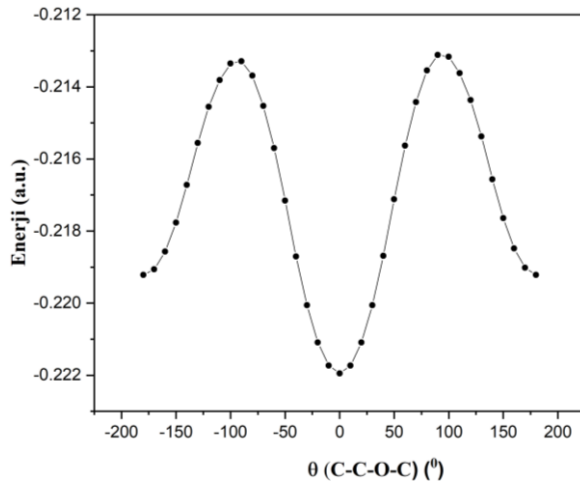
#### İstatiksel analizler

Çalışma sonucunda elde edilen veriler, SPSS 16.00 programı kullanılarak varyans analizine tabi tutulmuş ve Duncan testi ile ortalamalar arasındaki farklar belirlendi. Ayrıca, bileşiklerin letal dozları Polo plus 1.0 paket programı kullanılarak belirlendi.

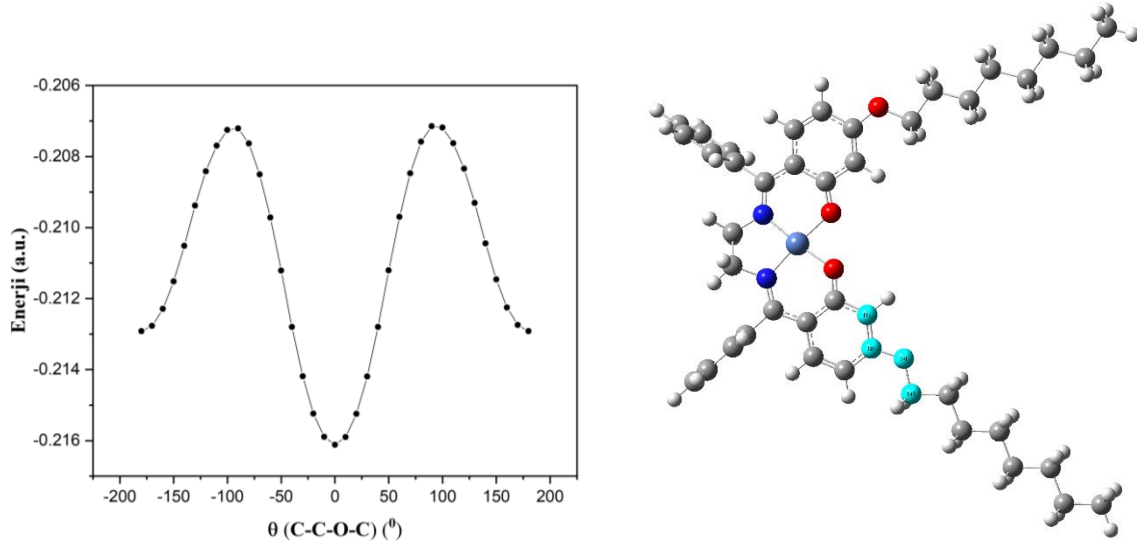
### III. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### A. Teoriksel Hesaplamalar

Yarı deneysel metot olan PM6 [40] yöntemi kullanılarak Potansiyel Enerji Yüzeyi analizi (PEY) ile her iki kompleksin konformasyon yapıları elde edildi (Şekil 3a-b). Şekil 3a-b'de yeşil renk ile belirtilen atomların  $\theta(C-C-O-C)$  burulma açısına ait PEY hesaplamaları iki kompleks yapı için elde edildi (Şekil 3). HL1Ni ve HL2Ni komplekslerinin PEY analizi sonucu,  $0^\circ$ 'de Global minimumu ve bu açı değerinde birbirlerine simetrik olan iki lokal minimum ve maksimum potansiyel engelleri gözlenmiştir. Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde  $\pm 180^\circ$  değerlerinde iki lokal minimum noktaya karşılık gelen konformasyonlar gözlemlendi. Bileşiklerin Global enerji minimumları,  $0^\circ$ 'ye karşılık gelmektedir. Tüm minimum noktalara karşılık gelen konformasyonların, LanL2DZ ve 6-31G(d, p) temel setli DFT/B3LYP yöntemi kullanılarak optimizasyonu sonucu sistemlerin minimum yapılarına ait enerjileri HL1Ni ve HL2Ni için sırasıyla -2328.35630811 ve -2289.05392768 a.u. olarak elde edildi. Komplekslerin  $\pm 90^\circ$ 'de gözlenmiş olan konformasyonların optimize işlemi sonucunda hesaplanan en yüksek enerjileri, HL1Ni için -2328.34845362 ve HL2Ni için ise -2289.04594303 a.u. olarak belirlendi.



(a)

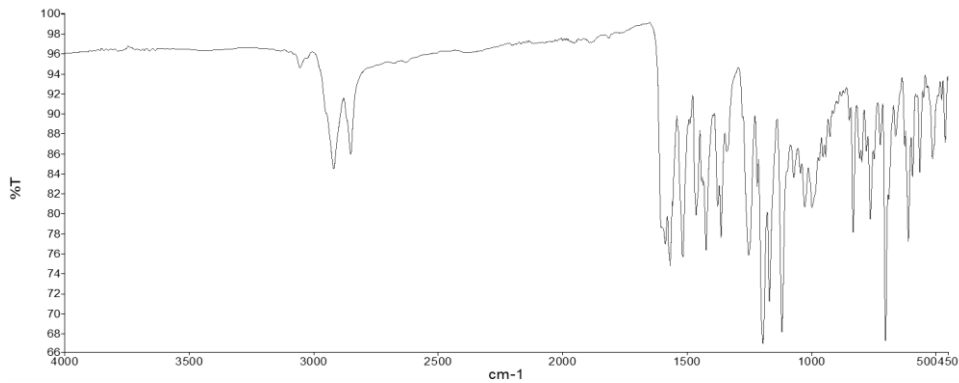


(b)

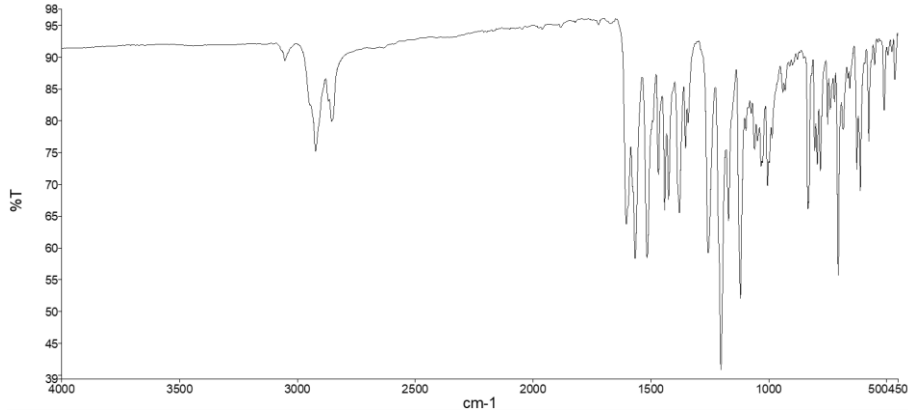
Şekil 3. (a) HL1Ni ve (b) HL2Ni komplekslerine ait optimize geometrileri

### B. FT-IR ve NMR Çalışmaları

Kompleks yapıların FT-IR spektrumları Şekil 4a-b'de gösterilmiştir. HL1Ni ve HL2Ni komplekslerinin benzen halkalarına ait CH gerilme bantları deneysel olarak  $3054\text{ cm}^{-1}$  iken teorik olarak sırasıyla  $3112\text{--}3060$  ve  $3117\text{--}3060\text{ cm}^{-1}$  aralıklarında hesaplanmıştır.  $\text{CH}_2$  bandına ait simetrik ve asimetrik titreşim bantları HL1Ni ve HL2Ni kompleksleri için sırasıyla  $2920\text{--}2850$  ve  $2923\text{--}2855$  gözlenirken teorik olarak da  $2975\text{--}2885$  ve  $2974\text{--}2886\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. C=N gerilme bandı ise deneysel olarak HL1Ni için  $1587\text{ cm}^{-1}$  ve HL2Ni için ise  $1604\text{ cm}^{-1}$  güçlü ve keskin olarak gözlenmiş olup bu bandın hesaplanan değerleri ise  $1560$  ve  $1562\text{ cm}^{-1}$ 'dir. Önemli piklerden olan C-O-C ve C=C gerilme titreşim pikleri HL1Ni için sırasıyla  $1194$  ve  $1516\text{ cm}^{-1}$ , HL2Ni için ise  $1201$  ve  $1515\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde güçlü ve keskin şiddette gözlemlenmiştir. Bu piklerin teoriksel değerleri ise HL1Ni için  $1206$  ve  $1597\text{--}1569\text{ cm}^{-1}$ , HL2Ni için ise  $1200$  ve  $1592\text{--}1568\text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Metal ile kompleks oluşumuna giren -OH piki ise gözlenmemiştir.



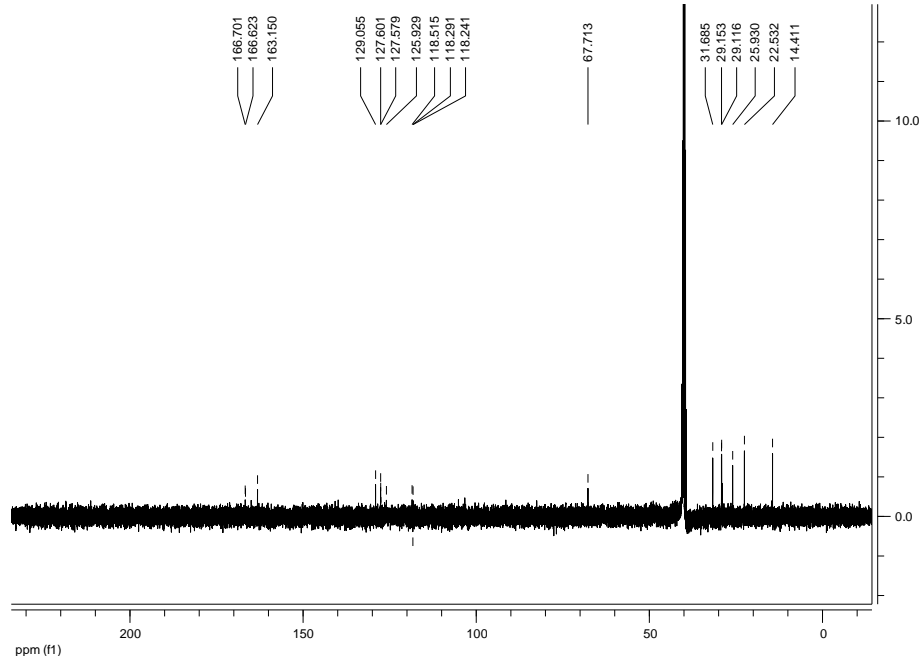
(a)



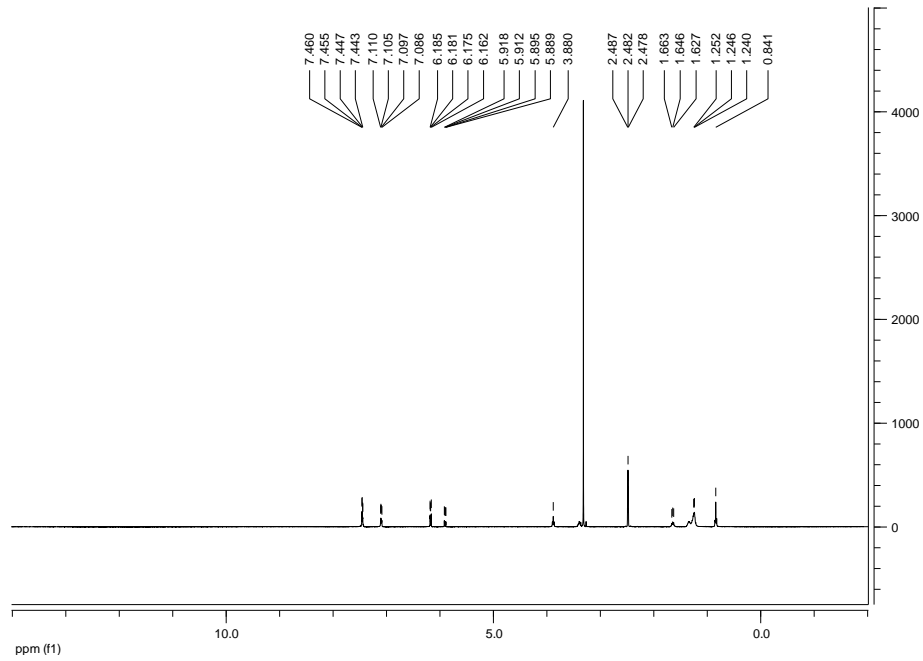
(b)

Şekil 4. (a) HL1Ni ve (b) HL2Ni komplekslerine ait IR spektrumları

Kompleks yapılarına ait  $^{13}\text{C}$  ve  $^1\text{H}$  NMR spektrumları da Şekil 5a–b ve Şekil 6a–b’de verilmiştir. İki kompleks yapıya ait  $^{13}\text{C}$ –NMR spektrumları incelendiğinde, fenil grubuna bağlı uzun zincirdeki  $-\text{CH}_2$  ve  $-\text{CH}_3$  gruplarına ait pikler HL1Ni için 14.41–31.68 ppm aralığında gözlenirken HL2Ni için de 12.52–32.48 ppm aralığında gözlenmiştir. İmin azotuna bağlı  $-\text{CH}_2$  ve  $-\text{OH}$  grubunun bağlı olduğu karbon atomuna ait pikler HL1Ni yapısı için sırasıyla 67.71 ppm ve 166.70 ppm civarında gözlenirken HL2Ni yapısı için de 68.53 ppm ve 170.90 ppm’de gözlenmiştir. HL1Ni ve HL2Ni yapılarına ait benzen halkalarındaki karbon atomlarına ait pikler sırasıyla 118.24–129.05 ppm ve 109.98–126.09 ppm aralıklarında gözlenmiş olup literatürdeki değerleri ile uyum içindedir [41, 42]. Komplekslerin  $^1\text{H}$ –NMR spektrumları incelendiğinde HL1Ni yapısı için 0.84–1.66 ppm aralığında  $\text{CH}_3$  ve  $-\text{CH}_2$  gruplarına ait proton pikleri gözlenirken aromatik halkaya bağlı proton pikleri ise 5.88–7.46 ppm aralığında gözlenmiştir. HL2Ni yapısı için ise bu pikler 0.81–1.84 ppm ve 5.92–7.55 ppm aralıklarında gözlenmiştir.  $-\text{OCH}_2$  ve  $-\text{NCH}_2$  gruplarına ait proton pikleri HL1Ni ve HL2Ni yapıları için sırasıyla 2.48–3.80 ppm ve 3.35–3.83 ppm aralıklarında gözlenmiştir. Gözlenen piklerin literatürde verilen değerler ile uyumlu olduğu gözlenmiştir [43, 44]. HL1Ni yapısında, metallsiz Schiff bazında 3.30 ppm civarında belirlenen ve metal atomu ile kompleks oluşumuna katılan  $-\text{OH}$  grubuna ait proton piki ise gözlenmemiştir.

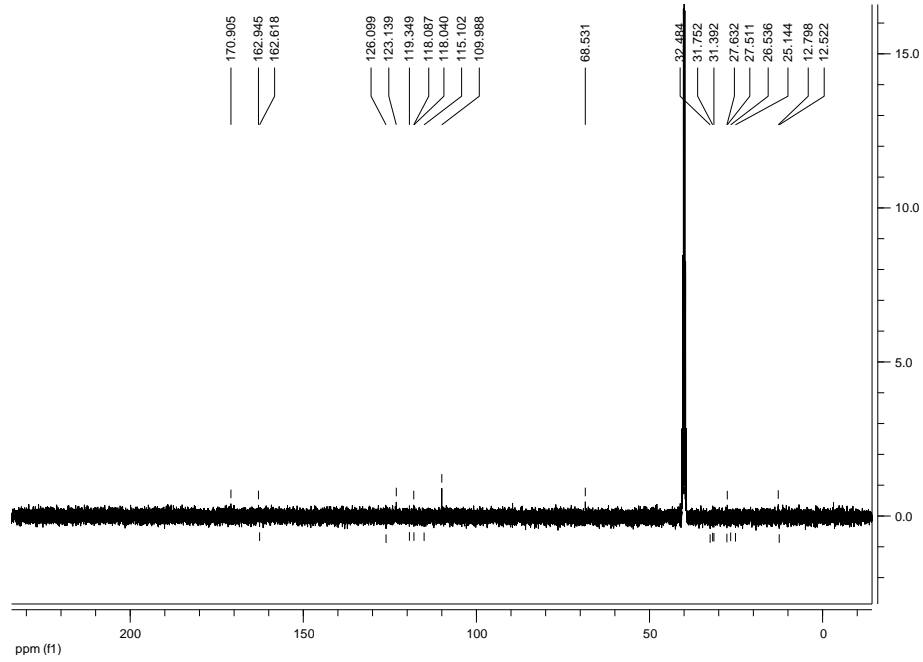


(a)

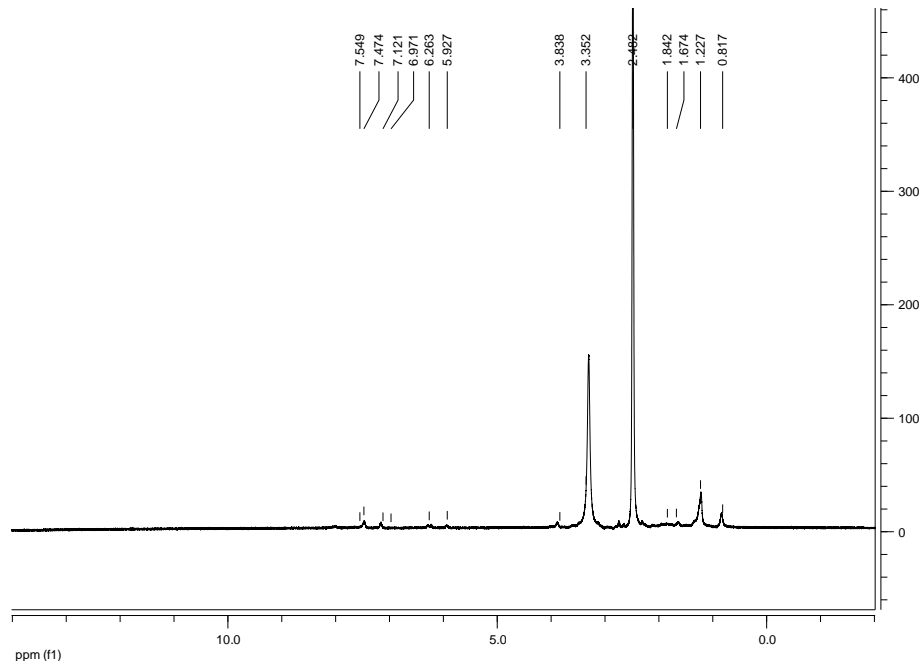


(b)

Şekil 5. HL1Ni kompleksine ait (a) <sup>13</sup>C (b) <sup>1</sup>H NMR spektrumları



(a)

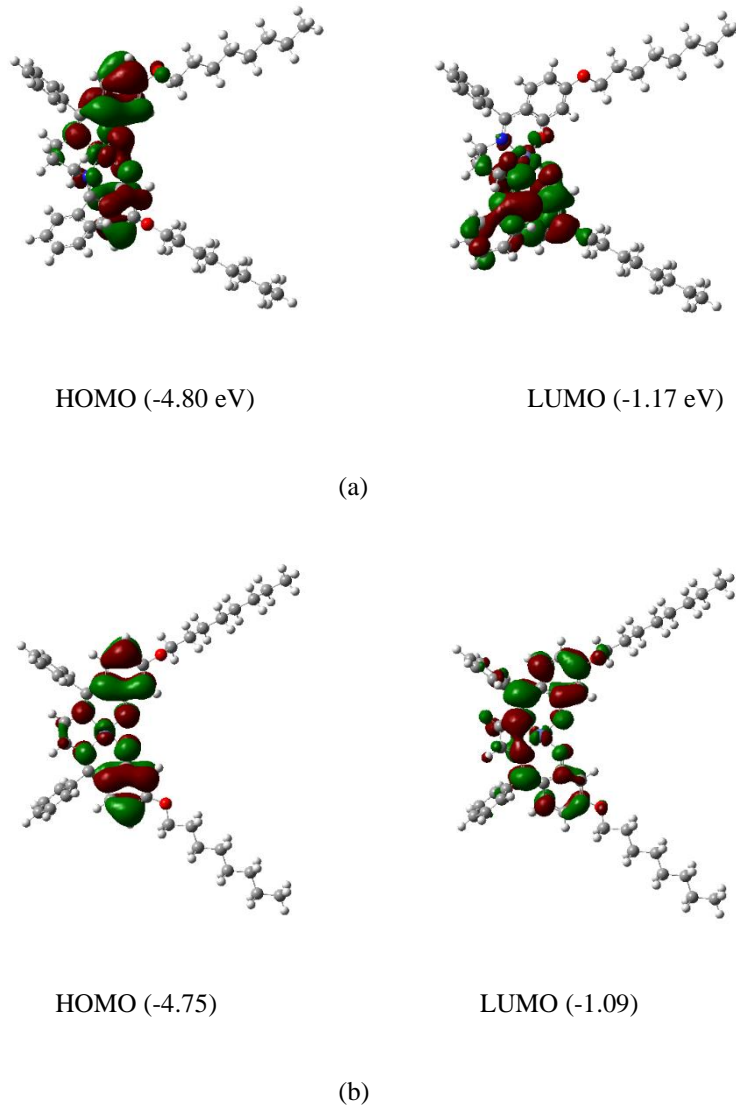


(b)

Şekil 6. HL2Ni kompleksine ait (a) <sup>13</sup>C (b) <sup>1</sup>H NMR spektrumları

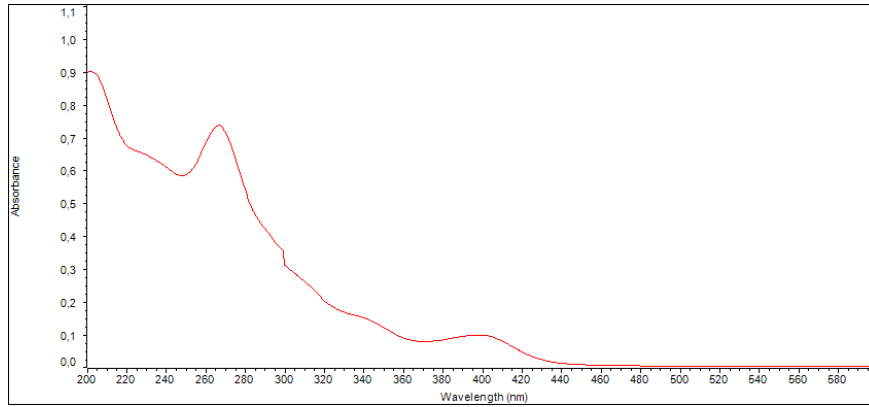
#### D. Elektronik Özellikleri

En yüksek enerjiye sahip elektronlarca işgal edilen moleküler orbital; HOMO ve en düşük enerjiye sahip işgal edilmemiş boş olan moleküler orbital; LUMO olarak isimlendirilir. Bu orbitaller sınır molekül orbital olarak isimlendirilir. Bir moleküle ait HOMO ve LUMO orbitalleri elektron verici ve alıcı gruplar olarak da bilinir [45, 46]. Moleküler arası yük transferlerinin belirlenmesinde kullanılabildikleri gibi, iyonlaşma potansiyeli, elektron afinitesi, kimyasal reaktivite, kinetik stabilite, polarizasyon, konjugasyon, kimyasal sertlik–yumuşaklık, kimyasal stabilite, aromatiklik, elektronegatiflik ve elektrofiliklik endeksi gibi moleküler özellikler, HOMO ve LUMO enerji değerleri dikkate alınarak hesaplanabilir [47–49]. HOMO ve LUMO dağılımlarının gösterimi Şekil 7a–b’de verilmiş olup bu orbitallerin en fazla Ni ve N atomları ile benzen halkaları üzerindeki bölgelerde yoğunlaştığı görülmektedir.

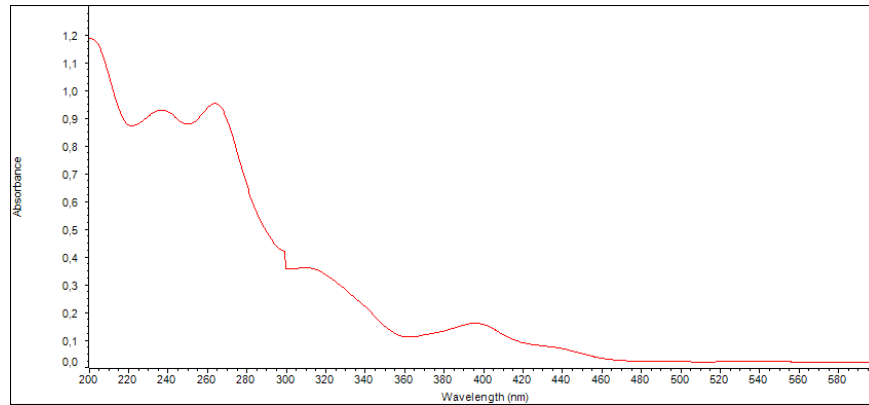


Şekil 7. (a) HL1Ni ve (b) HL2Ni komplekslerine ait Frontier orbitallerin gösterimi

Serbest ligand ve komplekslerinin UV-Vis spektrumlarında 200–300 nm bölgesine karşılık gelen pikler, aromatik halkalardaki  $\pi-\pi^*$  (C=C) ve azometin gruplarının  $\pi-\pi^*$  (C=N) geçişlerine ait olabileceği literatürde belirtilmiştir [50]. Çalışmamızdaki kompleks yapılara ait UV-Vis spektrumları Şekil 8a–b'de verilmiştir. Spektrumlarda, 200, 201, 237, 264 ve 267 nm'de kaydedilen absorpsiyon pikleri kompleks yapılarıdaki benzen ve azometin gruplarına ait  $\pi\rightarrow\pi^*$  geçişine bağlanabilir. 396 ve 398 nm'deki diğer pikler, metal–ligand veya ligand–metal elektron transferini içeren metal ve ligand arasındaki p elektron etkileşimlerinden kaynaklanan transfer geçişlerine ait olabilir [51].



(a)



(b)

Şekil 8. (a) HL1Ni ve (b) HL2Ni komplekslerine ait UV-Vis spektrumları

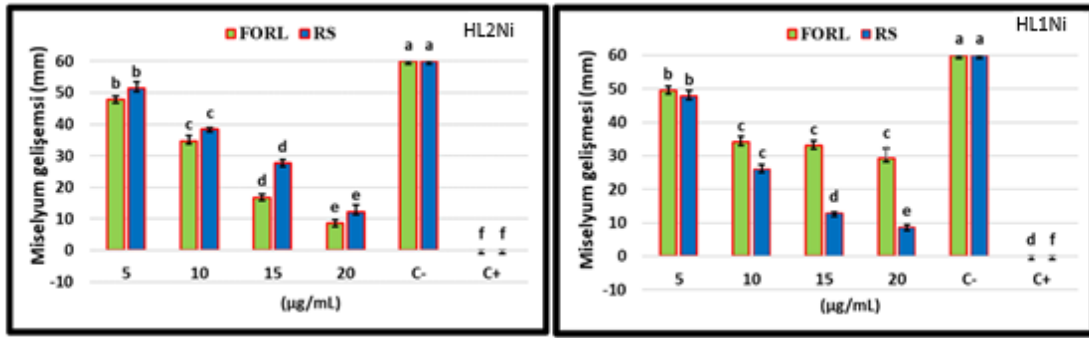
### E. Antifungal Çalışmalar

Günümüzde bitki patojenlerinin mücadelesinde kullanılan pestisitlerin tavsiye edilen doz miktarından üzerinde kullanılması sonucunda patojenler bu kimyasal bileşiklere karşı dayanıklılık oluşturmuştur. Bunun sonucunda pestisitlerin patojenler üzerindeki etkileri ya azalmış ya da kaybolmuştur. Bu nedenlerden dolayı bitki patojenlerine karşı insanlarla ve doğayla dost olabilecek alternatif yeni kimyasal bileşiklerin kazandırılması için bu ve buna benzer araştırmalar yürütülmektedir.

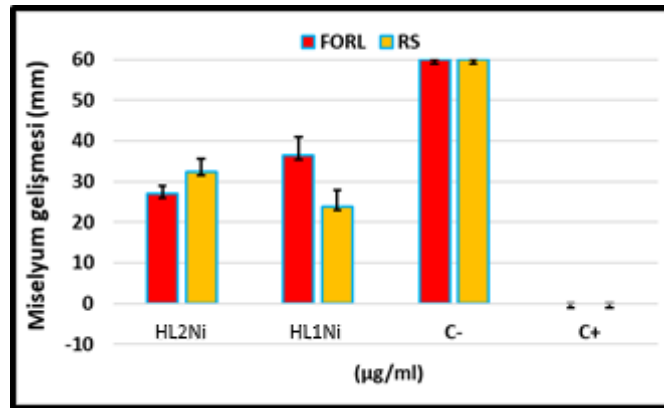


Bu çalışmada, sentezi yapılmış iki farklı (HL1Ni ve HL2Ni) kompleksin bitkilerde hastalığa neden olan *Fusarium oxysporum f.sp radices-lycopersici* (FORL) ve *Rhizoctonia solani* (RS) patojenlerine karşı antifungal aktivite değerleri belirlendi. Buna amaçla, patojenlerin bileşiklere karşı göstermiş olduğu Miselyum gelişmeleri (mm) (Şekil 9 ve Şekil 10), Miselyum gelişim engellemeleri (%) ve Letal doz değerleri (LD<sub>10-50-90</sub>) (Tablo 1) verilmiştir.

Test edilen patojenlere karşı, kullanılan HL1Ni ve HL2Ni bileşiklerinin kullanılan bütün dozları patojenlerin miselyum gelişimini değişen oranlarda engellediği görüldü (Şekil 9). Doz miktarı arttıkça miselyum gelişimi üzerine etkisinde artış olduğu görülmüştür. Patojenlere karşı test edilen bileşiklerden HL2Ni bileşiği FORL patojenine karşı, HL1Ni bileşiği ise RS patojenine karşı daha fazla etkili olduğu belirlenmiştir (Şekil 10). Bu durum patojenlerin her bileşiğe karşı farklı duyarlılıkta olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bu sonuçlar, kullanılan bileşiklerin bitki patojenlerinin miselyum gelişimi üzerine yüksek oranda etkili olduğunu ve patojenlerin kontrolünde kullanılabilecek bileşikler olabileceğini ortaya koymuştur.



Şekil 9. FORL ve SS patojenlerine karşı HL1Ni ve HL2Ni bileşiklerinin dozlara göre göstermiş olduğu antifungal aktivite değerleri. Gösterilen farklı harfler (a-e), Duncan testine göre patojenlere karşı uygulanan bileşiklerin miselyum gelişmesi arasındaki istatistiksel olarak anlamlı farkları temsil etmektedir (P < 0,05). Çubuklar üzerindeki çizgiler ise standart sapmaları ifade eder.



Şekil 10. Test edilen patojenlere karşı kullanılan HL1Ni ve HL2Ni bileşiklerinin aktivite değerleri. C-=-Negatif kontrol ve C+==Pozitif kontrol

**Tablo 1.** HL1Ni ve HL2Ni Komplekslerinin patojenlere karşı göstermiş olduğu Letal doz ve Miselyum gelişim engellemeleri

Bileşikler		Bitki Patojenleri				
		Letal Dozlar (µg/ml)		Dozlar (µg/ml)	Miselyum Gelişim Engellemeleri (%)	
		FORL	RS		FORL	RS
HL2Ni	LD10	2.44	3.55	5	20	14
	LD50	17.51	7.91	10	42	36
	LD90	125.64	22.38	15	72	54
	Slope	1.50±0.22	3.20±0.24	20	86	80
	Heterojenite	0.91	0.14	C-	0	0
	Ki-kare	9.06	1.37	C+	100	100
HL1Ni	LD10	3.90	4.60	5	17	20
	LD50	10.01	12.40	10	43	57
	LD90	25.68	33.40	15	45	78
	Slope	3.13±0.24	2.97±0.24	20	51	85
	Heterojenite	0.81	1.08	C-	0	0
	Ki-kare	8.09	10.76	C+	100	100

Test edilen patojenlere karşı kullanılan bileşiklerin patojenin popülasyonundaki %10, %50 ve %90 oranında gelişimini engellediği doz değeri letal doz olarak hesaplanmaktadır. Bu değerler LD<sub>10-50-90</sub> olarak gösterilmektedir [52]. Buna göre, LD<sub>50</sub> değerleri HL1Ni ve HL2Ni bileşiklerine göre FORL patojeni için sırasıyla 17.51 µg/ml ve 10.01 µg/ml olarak bulunmuştur. Aynı şekilde, RS patojeni için ise, 7.91 µg/ml ve 12.40 µg/ml olarak bulunmuştur. Bu değerlere göre HL1Ni'nin FORL patojenine, HL2Ni'nin ise RS patojenine karşı daha fazla etki gösterdiği görülmektedir (Tablo 1). Bu farklıklar, patojenlerin bileşiklere göre seçici etki göstermesinden kaynaklanmaktadır.

Ayrıca, HL1Ni ve HL2Ni bileşiklerine karşı test edilen patojenlerin miselyum gelişim engelleme (MGE) değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Buna göre, bileşiklerin kullanılan bütün dozlarında miselyum gelişim engellemeleri gözlenmiştir. Bileşiklerden HL2Ni'nin kullanılan 20 µg/ml dozunda sırasıyla FORL'ye karşı %86, RS'ye karşı ise %80 oranında, HL1Ni bileşiğinin 20 µg/ml dozunda ise FORL için %51 ve RS için %85 oranında MGE değerleri saptanmıştır. Belirlenen MGE değerleri ile etkinliği belirlenen bileşiklerin orta ve yüksek düzeyde test edilen patojenlere karşı antifungal aktivite sergilediği belirlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda [53] Cu metal atomu ile oluşturulan kompleks yapı beş farklı bitki patojeni *Botrytis cinerea*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Alternaria solani*, *Fusarium oxysporum melonis* ve *Rhizoctonia solani*'ye karşı antifungal aktivite çalışmaları yürütülmüştür. Bu bileşiğin patojenlere karşı 100 ve 200 mg/ml dozları kullanılmıştır. Kullanılan kompleksin 200 mg/ml dozu *S. sclerotiorum* patojenine karşı %89.57 ve diğer patojenlerin hepsinde %100 miselyum gelişim engellemesine neden olmuştur. Bizim araştırmamızda ise, Ni komplekslerinin FORL ve RS bitki patojenlerine karşı yüksek oranlarda etki gösterdiği belirlenmiştir. Bu çalışmaya benzer Ni metal atomu ile yapılan komplekslerin farklı bitki patojenleri *Botrytis cinerea*, *Colletotrichum fragariae*, *Fusarium oxysporum* ve *Phoma betae*'ye karşı değişen oranlarda antifungal aktivite gösterdiklerini belirlemişlerdir [54]. Ayrıca, Ni atomu ile yapılan komplekslerin antibakteriyel [55], antiviral [56] ve sitotoksik [57] etkilere sahip olduğu farklı çalışmalarla da belirlenmiştir.

#### F. Moleküler Doking Çalışmaları

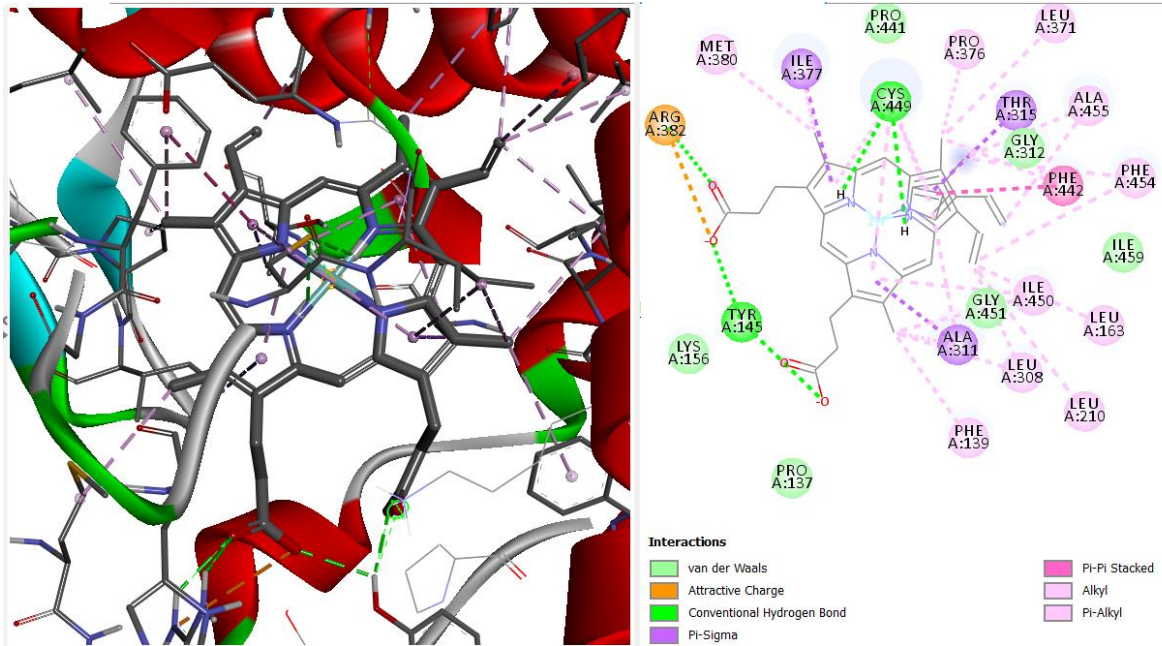
Kompleks yapıların moleküler doking çalışmaları PyRx programı kullanılarak yapıldı ve Reseptör-kompleks etkileşimleri göstermek için de Discovery Studio Visualizer 2017 yazılımı kullanıldı. Moleküler doking çalışmalarında mantarlarda sterol biyosentezinde önemli bir rol oynayan Lanosterol-14a-demetilaz (CYP51) enziminin (PDB ID: 3JUV) protein yapısı kullanıldı. Bu protein çok hayati antimikrobiyal ilaç hedefidir [58].

3JUV'nin kristal yapısı ve kompleksler, PyRx paketinde yer alan protein ve ligand hazırlama sihirbazları kullanılarak doking işlemi için hazır hale getirildikten sonra doking işlemleri gerçekleştirildi. Tüm komplekslerin doking skorları (afinite) ve HOMO enerji değerleri karşılaştırmalı olarak Tablo 2'de, hedef proteinin aktif bağlanma bölgeleriyle yapılan etkileşimlerin 2 ve 3 boyutlu gösterimleri Şekil 11-13'de verilmiştir.

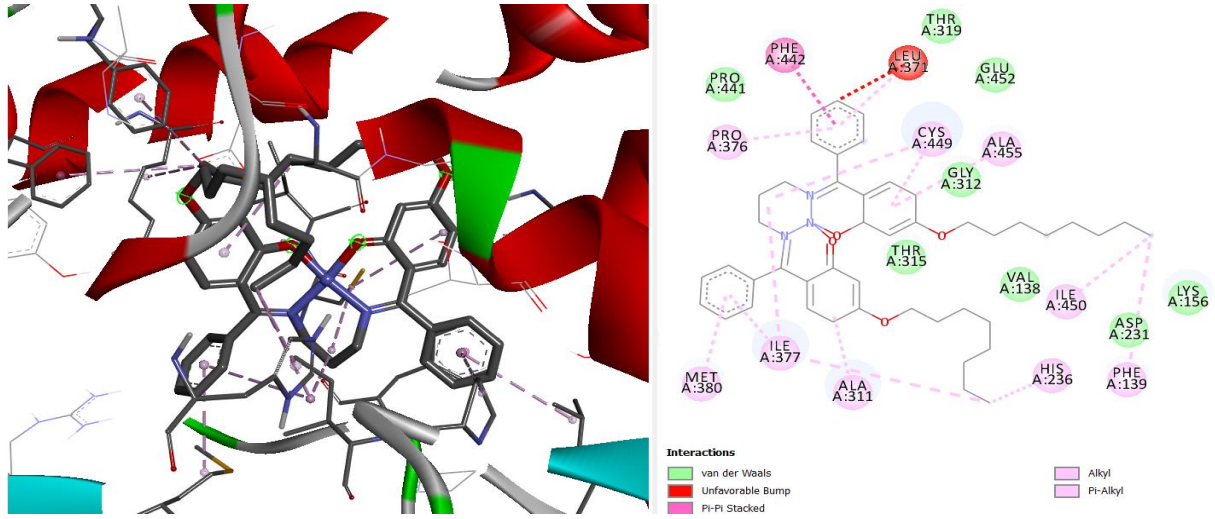
**Tablo 2.** 3JUV enziminin aktif bölgesine yerleşen komplekslerin moleküler modelleme verileri

Kompleksler	Bağlanma Afinitesi (kcal/mol)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E(E_{LUMO}-E_{HOMO})$ (eV)
Doğal kompleks	-12.6	-4.96	-2.71	2.25
HL1Ni	-6.9	-4.80	-1.17	3.63
HL2Ni	-6.4	-4.75	-1.09	3.67

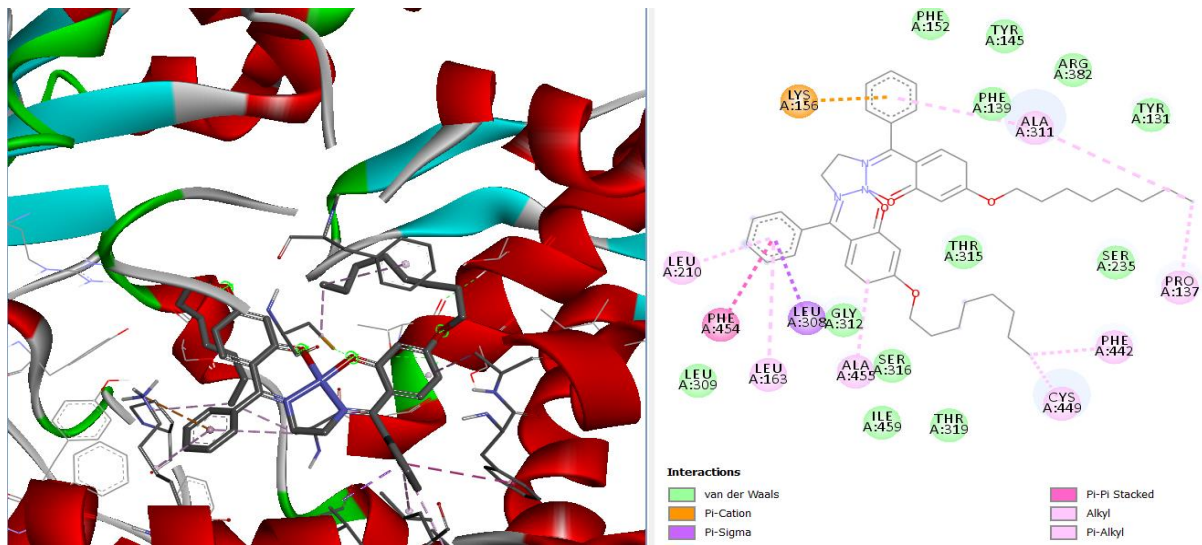
HL1Ni ve HL2Ni kompleksleri reseptörün aktif bağlanma bölgesine daha çok alkil ve hidrofobik etkileşimleriyle bağlandığı görüldü. HOMO enerjisi yüksek kompleks ile reseptör arasında daha iyi etkileşimlerin meydana geldiği ve *in vitro* çalışmaları ile de daha uyumlu olduğu bildirilmiştir [59]. Tablo 2'de afinite değerleri yüksek çıkan komplekslerin HOMO enerjilerinin (mutlak değerce) yüksek,  $\Delta E$  değerlerinin ise düşük çıktığı görülmektedir. Bileşiklerin proteine bağlanma gücünü veren afinite değerinin yüksek çıkması, kullanılan bileşikler ile reseptör arasındaki moleküler arası bağ kuvvetlerin büyük olduğunu gösterir. HL1Ni ve HL2Ni kompleksleri, doğal komplekse göre daha küçük bağlanma afinitesine sahip olduğu için 3JUV enzimini inhibe etmede daha az etkiye sahip olacağı söylenebilir.



**Şekil 11.** Doğal kompleks ile reseptörün aktif bölgesi arasındaki etkileşimlerin 3D ve 2D gösterimi



Şekil 12. HL1Ni kompleksi ile reseptörün aktif bölgesi arasındaki etkileşimlerin 3D ve 2D gösterimi



Şekil 13. HL2Ni kompleksi ile reseptörün aktif bölgesi arasındaki etkileşimlerin 3D ve 2D gösterimi

#### IV. SONUÇLAR

Yeni Ni (II) kompleks yapıları sentezlendi ve NMR, IR ve UV-Vis spektroskopik yöntemleri ile karakterize edildi. *In vitro* antifungal çalışmaları, Ni (II) komplekslerinin iyi antifungal özellikler sergilediğini ortaya koymuş olup önemli fungal suşlara karşı etkin sonuçlar verdiğini göstermiştir. Sentezlenen kompleksler mikrobiyal ilaç hedefine karşı doğal kompleks yapıya göre daha az bir bağlanma afinitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Kompleks yapıların FMO enerji sonuçları, biyolojik sistemler ile etkileşime giren kompleksler arasında bağlantı olabileceği hakkında bilgi vermiştir. Komplekslerin, FMO enerjileri arasında küçük farklılıklar meydana gelirken, moleküler doking sonuçlarında da etkili olduğu gözlenmiştir.



#### KAYNAKLAR

- [1] Wichmann, O., Sillanpää, R. & Lehtonen, A. (2012). Structural properties and applications of multidentate [O, N, O, X'] aminobisphenolate metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 256, 371–92.
- [2] Vigato, P., Peruzzo, V. & Tamburini, S. (2012). Acyclic and cyclic compartmental ligands: Recent results and perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*, 256, 953–1114.
- [3] Cox, A.R., Gibson, V.C., Marshall, E.L., White, A.J. & Yeldon, D. (2006). Coordination complexes bearing potentially tetradentate phenoxyamine ligands. *Dalton Transactions*, 5014–23.
- [4] Vigato, P.A. & Tamburini, S. (2004). The challenge of cyclic and acyclic Schiff bases and related derivatives. *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 1717–2128.
- [5] Hung, W.-C. & Lin, C.-C. (2008). Preparation, characterization, and catalytic studies of magnesium complexes supported by NNO–tridentate Schiff–base ligands. *Inorganic chemistry*, 48, 728–34.
- [6] Gupta, K. & Sutar, A.K. (2008). Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 252, 1420–50.
- [7] Chiang, L., Clarke, R.M., Herasymchuk, K., Sutherland, M., Prosser, K.E., Shimazaki, Y. & Storr, T. (2016). Electronic Structure Evaluation of an Oxidized Tris (methoxy)–Substituted Ni Salen Complex. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, 49–55.
- [8] Bartyzel, A. (2013). Synthesis, crystal structure and characterization of manganese (III) complex containing a tetradentate Schiff base. *Journal of Coordination Chemistry*, 66, 4292–303.
- [9] Wu, P., Ma, D.L., Leung, C.H., Yan, S.C., Zhu, N., Abagyan, R. & Che, C.M. (2009). Stabilization of G–Quadruplex DNA with Platinum (II) Schiff Base Complexes: Luminescent Probe and Down–Regulation of c–myc Oncogene Expression. *Chemistry–A European Journal*, 15, 13008–21.
- [10] Bartyzel, A. & Cukrowska, E.M. (2011). Solid phase extraction method for the separation and determination of chromium (III) in the presence of chromium (VI) using silica gel modified by N, N'-bis-( $\alpha$ -methylsalicylidene) -2, 2-dimethyl–1, 3-propanediimine. *Analytica chimica acta*, 707, 204–9.
- [11] Sakiyama, H., Chiba, Y., Tone, K., Yamasaki, M., Mikuriya, M., Krzystek, J. & Ozarowski, A. (2016). Magnetic Properties of a Dinuclear Nickel (II) Complex with 2, 6-Bis [(2-hydroxyethyl) methylaminomethyl]-4-methylphenolate. *Inorganic chemistry*, 56, 138–46.
- [12] Mondal, M., Giri, S., Guha, P.M. & Ghosh, A. (2017). Dependence of magnetic coupling on ligands at the axial positions of Ni II in phenoxido bridged dimers: experimental observations and DFT studies. *Dalton Transactions*, 46, 697–708.
- [13] Ghorai, P., Chakraborty, A., Panja, A., Mondal, T.K. & Saha, A. (2016). Mono–and di–nuclear nickel (ii) complexes derived from NNO donor ligands: syntheses, crystal structures and magnetic studies of dinuclear analogues. *RSC Advances*, 6, 36020–30.
- [14] Biswas, R., Giri, S., Saha, S.K. & Ghosh, A. (2012). One Ferromagnetic and Two Antiferromagnetic Dinuclear Nickel (II) Complexes Derived from a Tridentate N, N, O–Donor Schiff Base Ligand: A Density Functional Study of Magnetic Coupling. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 2916–27.
- [15] Bu, X.-H., Du, M., Zhang, L., Liao, D.-Z., Tang, J.-K., Zhang, R.-H. & Shionoya, M. (2001). Novel nickel (II) complexes with diazamesocyclic ligands functionalized by additional phenol donor pendant (s): synthesis, characterization, crystal structures and magnetic properties. *Dalton Transactions*, 593–8.

- [16] Naiya, S., Drew, M.G., Estarellas, C., Frontera, A. & Ghosh, A. (2010). Hydrogen–bond assisted stabilization of the less favored conformation of a tridentate Schiff base ligand in dinuclear nickel (II) complex: An experimental and theoretical study. *Inorganica Chimica Acta*, 363, 3904–13.
- [17] Nanda, K.K., Thompson, L.K., Bridson, J.N. & Nag, K. (1994). Linear dependence of spin exchange coupling constant on bridge angle in phenoxy–bridged dinickel (II) complexes. *Chemical Communications*, 1337–8.
- [18] Nanda, K.K., Das, R., Thompson, L.K., Venkatsubramanian, K., Paul, P. & Nag, K. (1994). Magneto–structural correlations in macrocyclic dinickel (II) complexes: tuning of spin exchange by varying stereochemistry and auxiliary ligands. *Inorganic Chemistry*, 33, 1188–93.
- [19] Panja, A., Jana, N.C., Adak, S., Brandão, P., Dlhán, L., Titiš, J. & Boča, R. (2017). The structure and magnetism of mono–and di–nuclear Ni (ii) complexes derived from {N 3 O}–donor Schiff base ligands. *New Journal of Chemistry*, 41, 3143–53.
- [20] Romanović, M.Č., Čobeljić, B., Pevec, A., Turel, I., Spasojević, V., Tsaturyan, A.A., Shcherbakov, I.N., Anđelković, K.K., Milenković, M. & Radanović, D.D. (2017). Supplementary data for article: Romanović, MČ; Čobeljić, BR; Pevec, A.; Turel, I.; Spasojević, V.; Tsaturyan, AA; Shcherbakov, IN; Anđelković, KK; Milenković, M.; Radanović, D.; et al. Synthesis, Crystal Structure, Magnetic Properties and DFT Study of Dinuclear Ni (II) Complex with the Condensation Product of 2–Quinolinecarboxaldehyde and Girard's T Reagent. *Polyhedron*, 128, 30–37.
- [21] Das, A., Bhattacharya, K., Giri, S. & Ghosh, A. (2017). Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a dinuclear and a trinuclear Ni (II) complexes derived from tetradentate ONNO donor Mannich base ligands. *Polyhedron*, 134, 295–301.
- [22] Rühlig, K., Abylaikhan, A., Aliabadi, A., Kataev, V., Liebing, S., Schwalbe, S., Trepte, K., Ludt, C., Kortus, J. & Büchner, B. (2017). Ni II formate complexes with bi– and tridentate nitrogen–donor ligands: synthesis, characterization, and magnetic and thermal properties. *Dalton Transactions*, 46, 3963–79.
- [23] Tarafder, M., Jin, K.T., Crouse, K.A., Ali, A., Yamin, B.M. & Fun, H.-K. (2002). Coordination chemistry and bioactivity of Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> complexes containing bidentate Schiff bases derived from S-benzylthiocarbazate and the X–ray crystal structure of bis [S-benzyl-β-N-(5-methyl-2-furylmethylene) dithiocarbazato] cadmium (II). *Polyhedron*, 21, 2547–54.
- [24] Hosseini-Yazdi, S.A., Mirzaahmadi, A., Khandar, A.A., Eigner, V., Dušek, M., Mahdavi, M., Soltani, S., Lotfipour, F. & White, J. (2017). Reactions of copper (II), nickel (II), and zinc (II) acetates with a new water–soluble 4-phenylthiosemicarbazone Schiff base ligand: Synthesis, characterization, unexpected cyclization, antimicrobial, antioxidant, and anticancer activities. *Polyhedron*, 124, 156–65.
- [25] Qiao, X., Ma, Z.-Y., Xie, C.-Z., Xue, F., Zhang, Y.-W., Xu, J.-Y., Qiang, Z.-Y., Lou, J.-S., Chen, G.-J. & Yan, S.-P. (2011). Study on potential antitumor mechanism of a novel Schiff Base copper (II) complex: synthesis, crystal structure, DNA binding, cytotoxicity and apoptosis induction activity. *Journal of inorganic biochemistry*, 105, 728–37.
- [26] de Hoog, P., Louwerse, M.J., Gamez, P., Pitié, M., Baerends, E.J., Meunier, B. & Reedijk, J. (2008). Influence of the Copper Coordination Geometry on the DNA Cleavage Activity of Clip–Phen Complexes Studied by DFT. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 612–9.
- [27] Roy, S., Maheswari, P.U., Lutz, M., Spek, A.L., den Dulk, H., Baerends, S., van Wezel, G.P., Hartl, F. & Reedijk, J. (2009). DNA cleavage and antitumor activity of platinum (II) and copper (II) compounds derived from 4-methyl-2-N-(2-pyridylmethyl) aminophenol: spectroscopic, electrochemical and biological investigation. *Dalton Transactions*, 10846–60.

- [28] Foresman, J.B. & Frisch, A. (1996). Exploring chemistry with electronic structure methods: a guide to using Gaussian.
- [29] Hay, P.J. and Wadt, W.R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of chemical physics*, 82, 270–83.
- [30] Hay, P.J. & Wadt, W.R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 82, 299–310.
- [31] Wadt, W.R. & Hay, P.J. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *The Journal of Chemical Physics*, 82, 284–98.
- [32] Becke, A.D. (1993). Density–functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, 98, 5648–52.
- [33] Lee, C., Yang, W. & Parr, R.G. (1988). Development of the Colle–Salvetti correlation–energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37, 785.
- [34] Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H.B., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B. & Petersson, G. (2009). Gaussian 09, revision a. 02, gaussian. Inc., Wallingford, CT, 200.
- [35] Dallakyan, S. (2008). PyRx–python prescription v. 0.8. *The Scripps Research Institute*, 2010.
- [36] Biovia, D.S. (2017). Discovery studio visualizer. *San Diego, CA, USA*.
- [37] Nwosu, M.O. & Okafor, J.I. (1995). Preliminary studies of the antifungal activities of some medicinal plants against *Basidiobolus* and some other pathogenic fungi: Vorläufige Studien zur antimyzetischen Aktivität einiger offizineller Pflanzen auf *Basidiobolus* und andere pathogene Pilze. *Mycoses*, 38, 191–5.
- [38] Onaran, A. & Yılar, M. (2012). Antifungal activity of *Trachystemon orientalis* L. aqueous extracts against plant pathogens. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 10, 287–91.
- [39] Pandey, D., Tripathi, N., Tripathi, R. & Dixit, S. (1982). Fungitoxic and phytotoxic properties of the essential oil of *Hyptis suaveolens*/Fungitoxische und phytotoxische Eigenschaften des ätherischen Öis von *Hyptis suaveolens*. *Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz/Journal of Plant Diseases and Protection*, 344–9.
- [40] Stewart, J.J.P. (2009). Application of the PM6 method to modeling proteins, *Journal of Molecular Modeling*, 15, 765–805.
- [41] Salama, M. M., Ahmed, S. G. & Hassan, S.S. (2017). Synthesis, Characterizations, Biological, and Molecular Docking Studies of Some Amino Acid Schiff Bases with Their Cobalt(II) Complexes, *Advances in Biological Chemistry*, 7, 182–194.
- [42] Ossonicz, P., Janus, E., Schoerder, G. & Rozwadowski, Z. (2013). Spectroscopic Studies of Amino Acid Ionic Ligand–Supported Schiff Bases, *Molecules*, 18, 4986–5004.
- [43] Khedr, A. M., Gaberb, M., Issa, R. M. & Erten, H. (2005). Synthesis and spectral studies of 5-[3-(1, 2, 4-triazolyl-azo)-2,4-dihydroxybenzaldehyde (TA) and its Schiff bases with 1,3-diaminopropane (TAAP) and 1,6-diaminohexane (TAAH). Their analytical application for spectrophotometric microdetermination of cobalt(II). Application in some radiochemical studies, *Dyes and Pigments*, 67, 117–126.
- [44] Issa, R. M., Khedr, A. M. & Rizk, H. F. (2005). UV–vis, IR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopic studies of some Schiff bases derivatives of 4-aminoantipyrine, *Spectrochimica Acta Part A*, 62, 621–629.
- [45] Fukui, K. (1982). Role of frontier orbitals in chemical reactions. *Science*, 218, 747–54.



- [46] Buyukuslu, H., Akdogan, M., Yildirim, G. & Parlak, C. (2010). Ab initio Hartree–Fock and density functional theory study on characterization of 3-(5-methylthiazol-2-ylidiazonyl)-2-phenyl-1H-indole. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75, 1362–9.
- [47] Parr, R.G. & Pearson, R.G. (1983). Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, 105, 7512–6.
- [48] Parr, R.G., Donnelly, R.A., Levy, M. & Palke, W.E. (1978). Electronegativity: the density functional viewpoint. *The Journal of Chemical Physics*, 68, 3801–7.
- [49] Parr, R.G., Szentpály, L.v. & Liu, S. (1999). Electrophilicity index. *Journal of the American Chemical Society*, 121, 1922–4.
- [50] Bahron, H., Khaidir, S.S., Tajuddin, A.M., Ramasamy, K. & Yamin, B.M. (2019). Synthesis, characterization and anticancer activity of mono–and dinuclear Ni (II) and Co (II) complexes of a Schiff base derived from o–vanillin. *Polyhedron*, 161, 84–92.
- [51] Fraser, C. & Bosnich, B. (1994). Bimetallic reactivity. Investigation of metal–metal interaction in complexes of a chiral macrocyclic binucleating ligand bearing 6–and 4–coordinate sites. *Inorganic Chemistry*, 33, 338–46.
- [52] Meier, J. & Theakston, R. (1986). Approximate LD50 determinations of snake venoms using eight to ten experimental animals. *Toxicon*, 24, 395–401.
- [53] Afsin Kaya, A., C Kaya, E., Beyza Ozturk Sarikaya, S. & Onaran, A. (2015). Synthesis, Antifungal Activity and Carbonic Anhydrase Inhibitory Properties of Cu (II) Bis (3, 4 Dimethoxybenzoate) Bis (Nicotinamide) Dihydrate. *Current Enzyme Inhibition*, 11(1), 32–38.
- [54] del Campo, R., Criado, J.J., García, E., Hermosa, M.R., Jimenez-Sanchez, A., Manzano, J.L. & Sanz, F. (2002). Thiourea derivatives and their nickel (II) and platinum (II) complexes: antifungal activity. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 89(1–2), 74–82.
- [55] Chohan, Z.H., Arif, M., Akhtar, M.A. & Supuran, C.T. (2006). Metal–based antibacterial and antifungal agents: synthesis, characterization, and in vitro biological evaluation of Co (II), Cu (II), Ni (II), and Zn (II) complexes with amino acid–derived compounds. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2006, 1–13.
- [56] Hunter, T.M., McNae, I.W., Simpson, D.P., Smith, A.M., Moggach, S., White, F. & Sadler, P. J. (2007). Configurations of Nickel–cyclam antiviral complexes and protein recognition. *Chemistry–A European Journal*, 13(1), 40–50.
- [57] Bagihalli, G.B., Avaji, P.G., Patil, S.A. & Badami, P.S. (2008). Synthesis, spectral characterization, in vitro antibacterial, antifungal and cytotoxic activities of Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes with 1, 2, 4-triazole Schiff bases. *European journal of medicinal chemistry*, 43 (12), 2639–2649.
- [58] Chioma, F., Ekennia, A.C., Ibeji, C.U., Okafor, S.N., Onwujiwe, D.C., Osowole, A.A. & Ujam, O.T. (2018). Synthesis, characterization, antimicrobial activity and DFT studies of 2-(pyrimidin-2-ylamino) naphthalene-1, 4-dione and its Mn (II), Co (II), Ni (II) and Zn (II) complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1163, 455–64.
- [59] Er M., Ergüven B., Tahtacı H., Onaran A., Karakurt T. & Ece A. (2017). Synthesis, characterization, preliminary SAR and molecular docking study of some novel substituted imidazo [2, 1-b][1, 3, 4] thiazazole derivatives as antifungal agents, *Medicinal Chemistry Research*, 26, 615–30.

*Araştırma Makalesi - Research Article*

## İki Ekmeklik Buğday (*Triticum aestivum* L.) Çeşidinde Hümik/Fulvik Asit Uygulamasının Tane Verimi ve Bazı Kalite Özelliklerine Etkisi

Soner Arduç<sup>1</sup>, Zeki Mut<sup>2\*</sup>, Özge Doğanay Erbaş Köse<sup>3</sup>

*Geliş / Received: 21/02/2020*

*Revize / Revised: 05/03/2020*

*Kabul / Accepted: 05/03/2020*

### ÖZ

Bu çalışma, iki ekmeklik buğday çeşidinde farklı dozlardaki hümik/fulvik asit uygulamalarının verim ve bazı kalite özelliklerine etkilerini belirlemek amacıyla 2013-2015 yılları yetiştiricilik dönemlerinde Yozgat ili Sarıkaya ilçesinde yürütülmüştür. Deneme tesadüf bloklarında bölünmüş parseller deneme desenine göre üç tekrarlamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Araştırmada çeşitlerin bitki boyu, başak uzunluğu, metrekaredeki başak sayısı, tane verimi, hektolitre ağırlığı, bin tane ağırlığı, protein içeriği, Zeleny sedimentasyon değeri, yaş gluten içeriği, yağ oranı, nişasta içeriği, kül oranı, asit deterjanda çözünmeyen lif (ADF) ve nötr deterjanda çözünmeyen lif (NDF) değerleri incelenmiştir. Bitki boyu, metrekaredeki başak sayısı, tane verimi ve bin tane ağırlığı üzerine hümik/fulvik asit uygulamasının etkisi istatistiksel olarak % 1 seviyesinde önemli olmuştur. İki yılın ortalamasına göre en yüksek tane verimi 392.2 kg da<sup>-1</sup> ile dekara 300 ml hümik/fulvik asit uygulamasından elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler-** Buğday, hümik-fulvik asit, tane verimi, kalite, çeşit

<sup>2\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: [zeki.mut@bilecik.edu.tr](mailto:zeki.mut@bilecik.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0002-1465-3630>)

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Bilecik

<sup>1</sup>İletişim: [sonerarduc@hotmail.com](mailto:sonerarduc@hotmail.com) (<https://orcid.org/0000-0002-9624-1508>)

Yozgat Sarıkaya Ziraat Odası, Yozgat

<sup>3</sup> İletişim: [ozgedoganay.erbas@bilecik.edu.tr](mailto:ozgedoganay.erbas@bilecik.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0003-0429-3325>)

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Ziraat ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Bilecik

## The Effect Of Humic/Fulvic Acid Application on Grain Yield and Some Quality Traits in Two Bread Wheat (*Triticum aestivum* L.)

### ABSTRACT

This study was carried out with the aim of determining the effect of different amounts of humic/fulvic acid application on the yield and some quality traits of two bread wheat cultivars in Yozgat-Sarıkaya ecological conditions between 2013 and 2015 growth seasons. Experiments were established using split block design with three replications. In this study, spike length, spike number per square meters, grain yield, test weight, 1000 kernel weight, protein content, Zeleny sedimentation value, wet gluten content, fat ratio, starch content, ash ratio, ADF and NDF value were investigated. The effect of humic/fulvic acid application on plant height, spike number per square meters, grain yield and thousand kernel weights were statistically significant at 1% level. According to the average of two years, the highest grain yield was obtained with 392.2 kg da<sup>-1</sup> by applying 300 ml of humic/fulvic acid per decares.

**Keywords-** *Wheat, humic/fulvik acid, grain yield, quality, cultivar*

## I. GİRİŞ

Sürekli artan dünya nüfusu ve azalan tarım alanlarına karşın son yıllarda yeni üretim teknikleri ile birlikte geliştirilen yeni çeşitlerin kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır. Günümüzde artan dünya nüfusunu yeterli ve dengeli besleyebilmek için birim alandan alınan ürün miktarının artırılması ve tarım arazilerinin verimliliklerinin ve miktarının korunması önem arz etmektedir.

Türkiye tarım topraklarının % 85'i bazik reaksiyonludur. Bu toprakların da % 94'ü organik madde miktarı bakımından fakirdir. Ayrıca toprakların % 58'inin kireçli olmasından dolayı yapısal bozuklukları, bitki besin elementlerinin yetersizliği, yetersiz su depolanması, fiksasyon ve denge bozukluğu sonucunda bitkilerin yetersiz beslenmesi meydana gelmekte ve bu durum bitkisel üretimde verim ve kalite düşüklüğüne neden olmaktadır [1].

Tarımsal alanda verimin artırılması ve kaliteli ürün elde edilmesi amacıyla uzun yıllardır bir çok çalışma yapılmış ve halende yapılmaktadır. Verim ve kaliteyi arttırmak için kimyasal gübre kullanımı uzun yıllardan beri kullanılan en etkili yöntemlerden biridir. Bitkiler bazı inorganik besin maddelerini gübreleme ile karşılamaktadır. Bu kimyasal gübrelerin tamamı bitki tarafından kullanılamamakta ve kullanılmayan kısım toprak derinlerine sızarak yer altı kaynak sularına, denizlere, göllere karışarak önemli ekolojik sorunlara yol açmaktadır. Ekolojik dengeyi korumak için tarımda organik madde kullanımı her geçen gün önem kazanmaktadır. Önemli toprak organik maddelerinden olan hümik asit ve fulvik asitin toprakların kimyasal, fiziksel ve biyolojik yapıları üzerine olumlu etkileri bulunmaktadır. Bu etkilerden en önemlileri ise çimlenmeyi teşvik etmesi, bitkinin toprak altı ve toprak üstü aksamını geliştirmesi ve çiçeklenmeyi arttırmasıdır. Buna ilaveten bitkinin toprakta bulunan su ve havadan daha iyi yararlanmasını ve dengeli beslenmesini sağlayarak bitki verimi ve kalitesini arttırmada yararlı olabilmektedir [1]. Ayrıca hümik ve fulvik asitler, kimyasal gübrelerin etkinliğini arttırdığından aşırı gübre kullanımını azaltarak, ekonomiye katkı sağlanmanın yanı sıra çevrenin korunmasına da yardımcı olur.

Ülkemizde buğday ekim alanları bakımından son sınırına gelmiş, hatta yetiştiriciliğine uygun olmayan alanlarda bile buğday üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle birim alandan alınan verimin artırılması çalışmaları önem kazanmıştır [2]. Buğday yetiştiriciliğinde verim yanında kalitenin de göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Dünya'da ve ülkemizde özellikle buğday üretiminde herhangi bir nedenle azalma olduğunda un ve un mamüllerinden elde edilen gıda ürünlerinin fiyatları yükselerek bütün insanlığı etkilemektedir. Bu nedenle ülkeler için yeterli düzeyde buğday üretiminin sağlanması ve stoklarında yeterince buğday ürünü bulundurması stratejik bir önem arz etmektedir [3]. Türkiye'de buğday üreticilerinin gelirlerinin diğer bitkisel ürünleri üreten üreticilere göre düşük olmasının ana sebebi, buğday tarımının büyük ölçüde kurak koşullarda yapılmasından dolayı verimin düşük olmasıdır. Ayrıca bazı bölgelerimizde buğdayın alternatifi olmadığından zorunlu olarak buğday-nadas ekim yöntemi yapılmaktadır. Polikültür tarımın yapıldığı yörelerimizde bile işçiliğinin ucuz olması nedeniyle çiftçi buğdayı tercih etmektedir [4].

Dünyada ekim alanı 214.7 milyon ha, üretimi 735.2 milyon ton olan buğdayın, ülkemizde ekim alanı 6.8 milyon ha üretimi 19.0 milyon tondur. Dünya'da ve ülkemizde tahıllar içerisinde ekiliş ve üretimi bakımından buğday ilk sırada yer almaktadır [5, 6]. Yozgat ilinde toplam ekim alanının % 74'ünü buğday oluşturmaktadır [5]. Yozgat buğday yetiştiriciliği açısından çok uygun ekolojik koşullara sahiptir. Ancak, bölgede daha kaliteli ürün ve yüksek verim alabilmek için uygun yetiştirme tekniklerinin ve yüksek verimli çeşitlerin kullanılması gerekmektedir. Bu çalışma Yozgat koşullarında iki farklı ekimlik buğday çeşidine uygulanan hümik-fulvik asidin verim ve kalite üzerine etkisini belirlemek amacıyla yürütülmüştür.

## II. MATERYAL VE YÖNTEM

Deneme alanlarının toprak özellikleri incelendiğinde her iki yılın toprakları; tınlı bünyeye sahip, hafif alkali, tuzsuz, yüksek miktarda kireç içeren, organik madde bakımından düşük, fosfor bakımından orta, potasyum bakımından yeterli durumdadır (Tablo 1).

**Tablo 1.** 2013-15 Araştırma Yeri Toprağının Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri\*

Özellik	2013-2014	2014-2015
Bünye (%)	47.3	40.7
pH	7.36	7.61
Tuz (%)	0.019	0.012
Kireç (CaCO <sub>3</sub> ) (%)	41.3	46.71
Organik Madde (%)	1.94	1.20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (kg/da)	6.93	5.60
K <sub>2</sub> O (kg/da)	48.18	57.2

\*Analizler Sarıkaya Ziraat Odası laboratuvarında yapılmıştır.

Tablo 2' de görüldüğü gibi, kuru tarım alanlarında verim için çok önemli bir faktör olan yağış denemenin 2013-2014 yetiştirme sezonunda, 2014-2015 yetiştirme sezonuna ve uzun yıllar ortalamasına göre daha yüksek olmuştur. Denemenin birinci yılında 617.2 mm, ikinci yılında 580.2 mm ve uzun yıllar ortalamasında da 552.0 mm yağış gerçekleşmiştir. 2013-2014 yetiştirme sezonunda 2014-2015 yetiştirme sezonu ve uzun yıllar ortalama sıcaklığına kıyasla daha yüksek olmuştur.

**Tablo 2.** Deneme yerine ait 2013-2015 yılları arası ve uzun yıllar ortalaması iklim verileri

	Ekim	Kasım	Aralık	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ort/Top.
<b>Toplam Yağış (mm)</b>											
<b>2013-2014</b>	72.6	61.4	53.3	58.7	17.6	116.7	31.6	121.8	79.8	3.7	<b>617.2</b>
<b>2014-2015</b>	40.6	21.6	16.5	54.5	69.6	115.2	28.0	131.8	95.3	7.1	<b>580.2</b>
<b>Uzun Yıllar</b>	36.8	56.1	76.2	68.7	62.8	67.0	62.3	65.3	44.4	12.4	<b>552.0</b>
<b>Ortalama Sıcaklık (°C)</b>											
<b>2013-2014</b>	10.8	4.6	4.2	1.4	3.3	5.6	11	13.3	16.6	21.5	<b>9.23</b>
<b>2014-2015</b>	11.8	6.1	-1.6	-1.2	0.8	4.7	6.1	13.5	16.0	19.6	<b>7.58</b>
<b>Uzun Yıllar</b>	10.3	4.6	0.5	-1.8	-0.8	3.0	8.5	13.1	16.8	19.7	<b>7.39</b>
<b>Ortalama Nem (%)</b>											
<b>2013-2014</b>	70.0	65.0	77.0	65.0	68.0	70.0	64.5	58.7	70.0	58.0	<b>66.6</b>
<b>2014-2015</b>	72.1	63.4	81.3	70.4	76.6	69.6	62.1	61.8	73.5	57.4	<b>68.8</b>
<b>Uzun Yıllar</b>	59.3	68.2	72.0	64.0	71.0	70.0	61.0	65.0	62.1	58.4	<b>65.1</b>

Çalışmada, bitkisel materyal olarak Renan ve Krasunia Odeska ekmeklik buğday çeşitleri, hümkik/fulvik asit kaynağı olarak % 30 hümkik + fulvik asit içeren bitkisel menşeli ürün kullanılmıştır. Bu ürünün toplam organik madde içeriği % 40, toplam azot içeriği % 2.6, suda çözünen potasyum oksit içeriği (K<sub>2</sub>O) % 3.5 ve pH'sı 4-6 arasındadır.

Araştırma Yozgat'ın Sarıkaya ilçesine bağlı Domarca köyündeki çiftçi arazisinde 2013-2014 ve 2014-2015 yetiştirme sezonunda iki yıl yürütülmüştür. Bölünmüş parseller deneme desenine göre kurulan denemede ana parsellere hümkik/fulvik asit dozları, alt parseller çeşitler yerleştirilmiştir. Parsel boyu 6 m ve eni 1.2 m olan 7.2 m<sup>2</sup> büyüklüğündeki parsellere sıra arası 15 cm olacak şekilde 8 sıra ve 3 tekrarlamalı olarak ekim yapılmıştır. Parseller arasındaki olası bulaşmaları önlemek için 1.5 m, bloklar arasında ise 2 m boşluk bırakılmıştır. Ekim işlemi her iki yılda da 8 Ekim tarihinde m<sup>2</sup>'ye 600 tohum olacak şekilde ve deneme mibzeriyle yapılmıştır. Ekimle beraber dekara saf madde üzerinden 7 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve 2.7 kg saf N ve kardeşlenme döneminde 5 kg azot gübresi uygulanmıştır. Gübreler ekimle birlikte diamonyum fosfat kompoze gübre (DAP) ve kardeşlenme

döneminde üre gübresi verilerek uygulanmıştır. Çalışmada dekara 0 (Kontrol), 100 ml, 200 ml, 300 ml ve 400 ml olacak şekilde 5 farklı hümik/fulvik asit dozu ele alınmıştır. Hümik/fulvik asit dozları her iki yılda da çıkıştan sonra bitkilerin 4-5 yapraklı olduğu devrede tekseferde yapraklara uygulanmıştır. Yabancı otlara karşı kimyasal mücadele yapılmıştır.

Araştırmada bitki boyu, başak uzunluğu, m<sup>2</sup>'de başak sayısı, tane verimi, bin tane ağırlığı, hektolitreye ağırlığı, protein oranı, Zeleny sedimentasyon ve yaş gluten değerleri, yağ ve kül oranı, protein ve nişasta içeriği, asit deterjanda çözünmeyen lif (ADF) ve nötr deterjanda çözünmeyen lif (NDF) özellikleri araştırılmıştır. Çalışmada ölçüm ve analizler Mut ve ark. (2017)'na göre yapılmıştır [7]. Çalışmada elde edilen verilerin varyans analizleri MSTATC paket programı kullanılarak analiz edilmiştir. Yapılan analiz sonucunda farklılık gösteren özelliklerin ortalamaları arasında gruplandırma Duncan çoklu karşılaştırma testi ile değerlendirilmiştir.

### III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada, bitki boyu bakımından yıl, hümik/fulvik asit, çeşit, yıl × hümik/fulvik asit, yıl × çeşit ve çeşit x hümik/fulvik asit etkileşimleri istatistiksel olarak % 1 seviyesinde önemli bulunmuştur (Tablo 3).

Tablo 3. Çalışmada ele alınan özellikler için yıllar üzerinden birleştirilmiş varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	BB	BU	M <sup>2</sup> BS	TV	BTA	HA	PO
Yıl (Y)	1	2884.26**	15.30**	66068.0**	41717.0**	3.95	22.2**	21.6**
Tekerrür	4	3.08	0.06	2478.7	1042.8	4.20	2.05	1.19
Hümik/Fulvik Asit (HFA)	4	113.21**	1.66**	11519.2**	34132.0**	17.00**	0.959	0.39*
Y × HFA	4	27.89**	0.56**	5219.2*	5128.9**	31.21**	0.455	0.13
Hata <sub>1</sub>	16	2.88	0.06	1269.0	819.8	1.50	0.467	0.12
Çeşit (Ç)	1	448.27**	0.58	220.4	16364.7**	4.16	81.9**	0.32
Y × Ç	1	112.07**	0.01	7.35	4101.0	13.44	62.22**	0.04
Ç × HFA	4	40.31**	0.61**	570.5	2818.6	7.90	1.1**	0.29
Y × HFA × Ç	4	7.53	0.94**	854.7	408.8	30.84**	2.27**	0.23
Hata <sub>2</sub>	20	3.22	0.15	337.0	1220.0	3.81	0.138	0.14
VK %		2.38	4.70	5.55	10.23	4.66	0.48	3.21

Varyasyon Kaynakları	SD	SD	YGO	YO	NO	KO	ADF	NDF
Yıl (Y)	1	1218.6**	109.0**	0.57**	162.3**	0.04*	13.4**	42.6**
Tekerrür	4	50.16	5.98	0.36	0.54	0.03	2.16	4.37
Hümik/Fulvik Asit (HFA)	4	22.30	2.32*	0.02	0.89	0.01	0.03	0.93
Y × HFA	4	2.33	0.78	0.01	1.00	0.01	0.09	0.34
Hata <sub>1</sub>	16	7.73	0.59	0.04	0.34	0.01	0.47	0.81
Çeşit (Ç)	1	47.88**	1.20	1.17**	6.87	0.01**	0.17	0.10
Y × Ç	1	25.30*	0.66	0.90**	9.84**	0.12**	0.19	0.01
Ç × HFA	4	4.00	1.44	0.01	4.25**	0.00	0.07	0.26
Y × HFA × Ç	4	1.91	1.37	0.03**	1.99*	0.01	0.05	0.26
Hata <sub>2</sub>	20	4.19	0.66	0.01	0.60	0.01	0.09	0.26
VK %		9.68	3.66	5.14	1.20	3.59	6.76	3.29

Birinci yıl 68.6 cm olan bitki boyu ikinci yıl 82.5 cm ölçülmüştür. Farklı dozlardaki hümik/fulvik asit uygulamalarında ortalama bitki boyları 70.4 (kontrol) ile 77.8 (300 ml) cm arasında değişmiş ve en uzun bitki boyu 77.8 cm ile 300 ml hümik/fulvik asit uygulamasından elde edilmiştir. Ayrıca 200, 300 ve 400 ml uygulamalarında bitki boyu istatistiksel olarak aynı grupta yer almıştır. Farklı miktarlardaki hümik/fulvik asit dozları uygulanan buğday çeşitlerinin bitki boylarına bakıldığında Krasunia Odeska çeşidi 78.2 cm ile Renan (72.8 cm) çeşidinden daha uzun bitki boyuna sahip olmuştur (Tablo 3). Çeşit x hümik/fulvik asit etkileşimi değerlendirildiğinde ise en kısa ve uzun bitki boyu Krasunia Odeska çeşidinde sırasıyla kontrol (70.3 cm) ve 300 ml uygulamasında (82.5 cm) ölçülmüştür. Ankara koşullarında yapılan bir çalışmada hümik/fulvik asit uygulamasının bazı çeşitlerde bitki boyunda azalma gösterirken çinko ile beraber uygulanması sonucu bitki boyunda artışlar göstermiş, bitki boyları 101-112.9 cm arasında bulunmuştur [8]. Bitki boyu çevre koşullarından etkilenen önemli bir çeşit özelliğidir [9]. Yağış miktarının düştükçe ve ortalama sıcaklık yükseldikçe bitki



boyuda azalmaktadır [10]. Buğdayda bitki boyu çeşide, iklim ve toprak faktörleri ile yetiştirme tekniğine bağlı olarak değişmektedir [2, 11]. Dünyanın farklı yerlerinde daha önceki yıllarda yapılan çalışmalarda hümik/fulvik asit uygulamasının buğday da bitki boyunu artırdığı bildirilmiştir [12, 13, 14].

Başak uzunluğu üzerine yıl, hümik/fulvik asit, yıl × hümik/fulvik asit, çeşit × hümik/fulvik asit ve yıl × hümik/fulvik asit × çeşit etkileşimleri istatistik olarak ( $P < 0.001$ ) önemli bulunmuştur (Tablo 3). Hümik/fulvik asit uygulamalarında en uzun başak uzunluğu ortalaması 8.54 cm ile 200 ml dozunda elde edilmiştir. Bunu 300 ml (8.43 cm) ve 100 ml (8.32 cm) hümit asit uygulamaları izlemiştir ve bu dozlarda elde edilen başak uzunluğu istatistik olarak 200 ml uygulama dozu ile aynı grupta olmuştur. En kısa başak uzunluğu 7.59 cm ile kontrol uygulamasında elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci yılı başak uzunluğu ortalaması 8.70 cm olmuş ve birinci yıl ölçülen başak uzunluğuna (7.70 cm) göre daha uzun olmuştur (Tablo 4). Başak uzunluğu ortalaması Krasunia Odeska çeşidinde (8.31 cm) Renan çeşidinden (8.11 cm) daha uzun olmuş ancak istatistik olarak farklılık görülmemiştir. Çeşit × hümik/fulvik asit etkileşimi değerlendirildiğinde ise en kısa ve uzun başak uzunluğu Krasunia Odeska çeşidinde sırasıyla kontrol (7.53 cm) ve 400 ml uygulamasında (8.63 cm) ölçülmüştür. Başak uzunluğu kullanılan çeşide ve çevre şartlarına göre önemli değişiklik gösterir ve tane verimi üzerine önemli etkiye sahiptir [11]. Daha önce yapılan çalışmalarda da belli düzeyde hümit asit uygulamalarında buğdayda başak uzunluğunu artırdığı belirlenmiştir [14, 15, 16].

Metrekaredeki başak sayısı bakımından yıl ile hümik/fulvik asit dozları arasında çok önemli ve yıl × hümik/fulvik asit etkileşimi istatistik olarak önemli bulunmuştur (Tablo 3). Metrekaredeki başak sayısı hümik/fulvik asit uygulamaları ile birlikte artış göstermiş kontrol, 100, 200, 300 ve 400 ml uygulamalarında sırasıyla 287.0, 312.8, 340.7, 346.3 ve 366.3 adet olmuş ve istatistik olarak önemli fark tespit edilmiştir. Daha önceki yıllarda yapılan çalışmalarda hümik/fulvik asit uygulamasının buğday da  $m^2$ 'deki başak sayısını artırdığı bildirilmiştir [15, 17]. 2013-2014 yetiştirme döneminde 363.8 adet olan  $m^2$ 'deki başak sayısı, 2014-2015 yetiştirme döneminde 297.4 adet olmuştur. İstatistik olarak fark olmamakla birlikte  $m^2$ 'deki başak sayısı Renan çeşidinde (332.5 adet) Krasunia Odeska (328.7 adet) çeşidinden daha yüksek bulunmuştur (Tablo 4). Denemenin birinci yılında  $m^2$ 'deki başak sayısının ikinci yılından daha yüksek olmasının nedeninin birinci yıl düşen yağış miktarının daha yüksek olması ve toprak yapısındaki farklılıktan kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Tablo 4.** Bitki boyu, başak uzunluğu,  $m^2$ 'de başak sayısı ve tane verimi için yıllar üzerinden birleştirilmiş ortalamalar ve oluşan gruplar\*

		BB (cm)	BU (cm)	$m^2$ BS (adet)	TV (kg/da)
Çeşit	Renan	72.8 b	8.11	332.5	325.1 b
	K. Odeska	78.2 a	8.31	328.7	358.1 a
Hümit/fulvik asit (ml da <sup>-1</sup> )	0	70.4 c	7.59 c	287.0 c	259.4 c
	100	74.8 b	8.32 ab	312.8 bc	324.7 b
	200	76.9 a	8.54 a	340.7 ab	348.4 b
	300	77.8 a	8.43 ab	346.3 ab	392.2 a
Yıl	2013-14	68.6 b	7.70 b	363.8 a	368.0 a
	2014-15	82.5 a	8.70 a	297.4 b	315.2 b

\* Her sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında 0.01 önem düzeyine göre fark yoktur. BB: Bitki boyu, BU: Başak uzunluğu,  $M^2$  BS: Metrekaredeki başak sayısı, TV: Tane verimi

Araştırmada, tane verimi bakımından yıl, hümit/fulvik asit, çeşit ve yıl × hümit/fulvik asit etkileşimi % 1 seviyesinde önemli bulunmuştur (Tablo 3). Tane verimi ortalaması birinci ve ikinci yıl sırasıyla 368.0 ve 315.2 kg da<sup>-1</sup> olmuştur. Hümit/fulvik asit uygulamalarında en yüksek tane verimi ortalaması sırasıyla 300 ml (392.2 kg da<sup>-1</sup>), 400 ml (383.2 kg da<sup>-1</sup>), 200 ml (348.4 kg da<sup>-1</sup>), 100 ml (324.7 kg da<sup>-1</sup>) ve kontrol (259.4 kg da<sup>-1</sup>) uygulamalarından elde edilmiştir. Ayrıca en yüksek tane verimine sahip 300 ml ile 400 ml uygulamaları arasında tane verimi bakımından istatistik olarak fark olmamıştır. Yıl ve hümit/fulvik asit uygulamalarının ortalamasına göre Krasunia Odeska çeşidi 358.1 kg da<sup>-1</sup> tane verimi ile Renan (325.1 kg da<sup>-1</sup>)



çeşidinden daha yüksek değere sahip olmuştur (Tablo 4). Daha önceki yıllarda yapılan çalışmalar buğday da tane veriminin çeşide, bölgenin ekolojik yapısına ve uygulanan kültürel işlemlere göre değiştiğini göstermektedir [18-23]. Yapılan çalışmada buğday verimi gübresiz parsellerde 304.5 kg/da, dekara 1 lt hümik asit uygulanan parsellerde 406.15 kg/da, dekara 2 lt hümik asit uygulanan parsellerde 378.2 kd/da olarak belirlenmiştir [39]. Güngör ve Dumlupınar (2019) 18 ekmeçlik buğday çeşidinin Bolu ekolojik koşullarında verim, verim unsurları ve kalite özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 2016-2017 ve 2017-2018 vejetasyon dönemlerinde yaptıkları çalışmada tane veriminin dekara 515.2-790.7 kg arasında değiştiğini bildirmişlerdir [40]. Yapılan diğer çalışmada da 2014-2016 yılında Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarımsal Uygulama ve Araştırma Merkezi deneme tarlalarında 13 buğday genotipi denenmiş ve dekara ortalama 335.8 kg verim elde edilmiştir [41].

Bin tane ağırlığı bakımından hümik/fulvik asit, yıl  $\times$  hümik asit ve yıl  $\times$  hümik asit  $\times$  çeşit interaksyonu istatistikî olarak % 1 seviyesinde önemli bulunmuştur (Tablo 3). Hümik/fulvik asit uygulamalarında en yüksek bin tane ağırlığı ortalaması 43.6 g ile 100 ml dozunda elde edilmiştir. Diğer dozlarda bin tane ağırlığı 40.6 ile 42.1 g arasında değişmiş ve istatistiki olarak aynı grupta yer almıştır. Her iki çeşidin bin tane ağırlığının 300 ve 400 ml hümik/fulvik asit uygulamalarında azaldığı belirlenmiştir. Renan ve Krasunia Odeska çeşitlerinin bin tane ağırlığı sırasıyla 42.2 ile 41.6 g olmuş ve aralarındaki fark istatistiki olarak önemsiz bulunmuştur (Tablo 5). Çeşit ve hümik/fulvik asit uygulamalarının ortalaması olarak çalışmanın birinci ve ikinci yılında sırasıyla bin tane ağırlığı 41.6 ve 42.1 g olmuş ve aralarındaki fark istatistiki olarak önemsiz bulunmuştur. Bin tane ağırlığı hem kalite ile hemde verimle bağlantılı bir özelliktir. Genetik yapı ve çevresel faktörler bin tane ağırlığına etki eden iki önemli faktördür. Ekmeçlik buğday genotipleri üzerine farklı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda bin tane ağırlıklarının değiştiği bildirmişlerdir [19, 24, 25].

Birleştirilmiş yıllara ait varyans analiz sonucunda, hektolitre ağırlığı üzerine yıl ve çeşit ile yıl  $\times$  çeşit, hümik/fulvik asit  $\times$  çeşit ve yıl  $\times$  hümik/fulvik asit  $\times$  çeşit interaksyonlarının çok önemli etkide bulunduğu tespit edilmiştir (Tablo 3). Çeşit ve hümik/fulvik asit dozlarının ortalamasına göre hektolitre ağırlığı ortalaması 2013-2014 yetiştirme döneminde 77.1 kg, 2014-2015 yetiştirme döneminde 78.3 kg olmuştur. İki yılın ortalamasına göre ise Renan çeşidi 76.5 kg, Krasunia Odeska çeşidi ise 78.9 kg hektolitre ağırlığına sahip olmuş ve bu fark istatistiki olarak % 1 seviyesinde önemli bulunmuştur. İki yılın birleştirilmiş sonuçlarına göre hümik/fulvik asit uygulamalarında ortalama hektolitre ağırlığı değerinin 77.3 ile 78.0 kg arasında değiştiği ve hümik/fulvik asit uygulamasının hektolitre ağırlığı üzerine etkili olmadığı görülmüştür (Tablo5). Un verimini belirleyen önemli kalite kriterlerinden olan hektolitre ağırlığı buğdayda önemli bir özelliktir. Buğdayda hektolitre ağırlığının birçok özelliğe bağlı olarak değişmektedir. Bunlar çeşit, çevre şartları, yatma, kültürel uygulamalar, hastalık ve zararlılar gibi faktörlerdir [2, 18, 26].

Protein oranı üzerine yıllar arasındaki farkın istatistiki olarak % 1, hümik/fulvik asit uygulamaları arasındaki farkın ise % 5 seviyesinde önemli olduğu tespit edilmiştir. Protein oranı üzerine diğer faktör ve interaksyonların ise istatistiki olarak etkisinin önemli olmadığı belirlenmiştir (Tablo 3).Tablo5'de görüldüğü gibi çalışmanın birinci ve ikinci yılında tane protein oranı sırasıyla % 12.4 ve % 11.2 olmuştur. Birleştirilmiş yılların sonucuna göre hümik/fulvik asit uygulamalarında tane protein oranı en yüksek kontrol (% 11.9) ve dekara 200 ml (% 11.9) uygulamalarında elde edilirken en düşük dekara 300 ml (% 11.5) uygulamasında elde edilmiştir. Çeşitlerinin tane protein oranları arasındaki fark istatistiki olarak önemli olmamış, Renan ve Krasunia Odeska çeşitlerinin protein oranları sırasıyla % 11.9 ve % 11.7 bulunmuştur. Ekmeçlik yapımında kullanılacak buğdayların protein oranının % 11'in üzerinde olması gerekir. Tane protein oranı ekmeçlin pişme ve besleme özelliklerini önemli derecede etkilemektedir. Bundan dolayı üzerinde en çok çalışılan kalite kriterlerinden biridir. Yapılan çalışmalarda buğdayda protein oranını kullanılan çeşidin, yetiştirilen bölgenin ve uygulanan kültürel işlemlerin etkilediği bildirilmiştir [19, 21, 22, 27, 28, 29].

Yozgat koşullarında yürütülen bu çalışmada birleştirilmiş yıllara göre iki ekmeklik buğday çeşidinin Zeleny sedimentasyon değerine ait varyans analiz sonuçları Tablo 3'de verilmiştir. Zeleny sedimentasyon değeri bakımından yıllar ve çeşitler arasında % 1 seviyesinde, yıl × çeşit interaksiyonun ise % 5 seviyesinde önemli olduğu belirlenmiştir. Sedimentasyon değeri birinci yıl 25.6 ml, ikinci yıl 16.6 ml bulunmuştur. İki yılın ortalamasına göre ortalama Zeleny sedimentasyon değeri Renan çeşidinde (22.0 ml) Krasunia Odeska çeşidinden (20.2 ml) daha yüksek olmuş ve istatistiki olarak çeşitler arasındaki fark önemli bulunmuştur. Birleştirilmiş yılların sonucuna göre hümik/fulvik asit uygulamalarında Zeleny sedimentasyon değeri en yüksek kontrol (23.4 ml) işleminden elde edilirken en düşük dekara 300 ml (19.9 ml) uygulamasında elde edilmiştir. Genel olarak hümik/fulvik asit uygulama dozu arttıkça Zeleny sedimentasyon değeri azalış göstermiştir (Tablo 5). Sedimentasyon değeri arttıkça ekmek hacmi de artacağından, ekmeklik buğdayda sedimentasyon değerinin yüksek olması istenir [21]. Sedimentasyon değeri sonuçlarının değerlendirilmesinde;  $\leq > 33$  (çok iyi), 28-33 (iyi), 22-27 (orta), 16-21 (kötü), 15 (çok kötü) parametreler kullanılmaktadır [7]. Sedimentasyon değerinin çeşitlere göre farklılık gösterdiği farklı araştırmacılar tarafından bildirmişlerdir [18, 19, 22, 23, 25, 30, 31, 32, 35].

Yaş gluten oranı bakımından yıllar arasında % 1, hümik/fulvik asit dozları arasında % 5 seviyesinde önemli fark bulunmuştur (Tablo 3). Çeşit ve hümik/fulvik asit dozlarının ortalamasına göre yaş gluten birinci yıl %23.6, ikinci yıl % 20.9 bulunmuştur. Kontrol, 100, 200, 300 ve 400 ml da<sup>-1</sup> hümik/fulvik asit uygulamalarında yaş gluten değerleri sırasıyla % 22.6, 22.3, 22.7, 21.6 ve 22.2 olmuş ve istatistiki olarak en düşük yaş gluten oranı dekara 300 ml uygulamasında elde edilmiştir. Renan ve Krasunia Odeska çeşitlerinin yaş gluten değerleri sırasıyla % 22.4 ve 22.1 olmuştur (Tablo 5). Bir çok araştırmacı tarafından yapılan çalışmalarda yaş gluten değerinin çeşitlere göre farklılık gösterdiği bildirilmiştir [7, 30, 31, 33, 34].

**Tablo 5.** Bin tane ağırlığı, hektolitreye ağırlığı, protein oranı, sedimentasyon değeri ve yaş gluten oranı için yıllar üzerinden birleştirilmiş ortalamalar ve oluşan gruplar

		BTA (g)	HA (kg)	PO (%)	SD (%)	YGO (%)
Çeşit	Renan	42.2	76.5 b	11.9	22.0 a	22.4
	K.Odeska	41.6	78.9 a	11.7	20.2 b	22.1
Hümik/fulvik asit (ml da <sup>-1</sup> )	0	42.1 b	77.3	11.9 a	23.4	22.6 a
	100	43.6 a	77.7	11.8 ab	20.7	22.3 a
	200	42.1 b	78.0	11.9 a	20.5	22.7 a
	300	41.0 b	77.9	11.5b	19.9	21.6 b
	400	40.6 b	77.6	11.8 ab	21.1	22.2 ab
Yıl	2013-14	41.6	77.1 b	12.4 a	25.6 a	23.6 a
	2014-15	42.1	78.3 a	11.2 b	16.6 b	20.9 b

\* Her sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında 0.01 önem düzeyine göre fark yoktur. BTA: Bin tane ağırlığı, HA: Hektolitreye ağırlığı, PO: Protein oranı, SD: Sedimentasyon değeri, YGO: Yaş gluten oranı

Yozgat koşullarında yürütülen bu çalışmada birleştirilmiş yıllara göre iki ekmeklik buğday çeşidinin yağ oranına ait varyans analiz sonuçları Tablo 3'de verilmiştir. Yağ oranı bakımından yıllar arasındaki fark %1 seviyesinde önemli bulunmuş, ayrıca yıl × çeşit ve yıl × doz × çeşit interaksiyonlarının çok önemli olduğu tespit edilmiştir. Yağ oranı birinci yıl % 1.27, ikinci yıl % 1.46 bulunmuştur. İki yılın ortalamasına göre ortalama yağ oranı Krasunia Odeska çeşidinde (% 1.43) Renan çeşidinden (% 1.23) daha yüksek olmuş ve istatistiki olarak çeşitler arasındaki fark önemli bulunmuştur. Birleştirilmiş yılların sonucuna göre hümik/fulvik asit uygulamalarında yağ oranı bakımından istatistiki olarak fark olmamakla birlikte en yüksek % 1.42 ile dekara 100 ml uygulamasından edilirken bunu dekara 200 ml (% 1.42), 300 ml (% 1.34), kontrol (% 1.32) ve 400 ml (% 1.17) uygulamaları takip etmiştir (Tablo 6).

Birleştirilmiş yıllara ait varyans analiz sonucunda, nişasta oranı yıllara göre % 1 seviyesinde farklı bulunmuştur. Ayrıca yıl × çeşit ve hümik/fulvik asit × çeşit interaksiyonlarının çok önemli etkide bulunduğu tespit edilmiştir (Tablo 3). Nişasta oranı birinci yıl % 62.8, ikinci yıl % 66.1 bulunmuş ve istatistiki olarak yıllar

arasındaki fark önemli olmuştur. Kontrol, 100, 200, 300 ve 400 ml da<sup>-1</sup> hümik/fulvik asit uygulamalarında nişasta oranları sırasıyla % 64.5, 64.4, 64.2, 64.9 ve 64.2 olmuş ve istatistiki olarak uygulamalar arasında fark olmamıştır. Renan ve Krasunia Odeska çeşitlerinin nişasta oranları sırasıyla % 64.1 ve 64.8 bulunmuştur (Tablo 6). Yapılan çalışmalarda nişasta oranının çeşitlere ve çevre şartlarına bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir [26, 33, 35, 36, 37].

Birleştirilmiş yıllara ait varyans analiz sonucunda, kül oranı üzerine yıllar arasında % 5, çeşitler arasında % 1 seviyesinde fark olmuştur. Kül oranı üzerine yıl × çeşit etkisi de % 1 seviyesinde önemli bulunmuştur (Tablo 3). Kül oranı denemenin ikinci yılında (% 1.64) birinci yılından (% 1.59) daha yüksek bulunmuştur. Yılların birleştirilmiş sonucuna göre kül oranının hümik/fulvik asit uygulamalarının etkisinin istatistiki olarak önemli olmadığı tespit edilmiştir. Tane kül oranları kontrol, 100, 200, 300 ve 400 ml da<sup>-1</sup> hümik/fulvik asit uygulamalarında sırasıyla % 1.61, 1.62, 1.61, 1.63 ve 1.61 olarak tespit edilmiştir. Çalışmada Renan çeşidinin kül oranı % 1.66 olmuş ve Krasunia Odeska çeşidinden (% 1.57) daha yüksek kül oranına sahip olduğu görülmüştür (Tablo 6). Kül oranı buğdayın çeşidi, yetiştirildiği iklim ve toprak özelliklerine göre farklılık gösterdiği bildirilmiştir [7, 29, 30, 31, 33, 35].

**Tablo 6.** Yağ oranı, nişasta oranı, kül oranı, ADF ve NDF için yıllar üzerinden birleştirilmiş ortalamalar ve oluşan gruplar

		YO (%)	NO (%)	KO (%)	ADF (%)	NDF (%)
Çeşit	Renan	1.23 b	64.1	1.66	4.32	15.5
	K. Odeska	1.43 a	64.8	1.57	4.43	15.5
Hümik/fulvik asit (ml da <sup>-1</sup> )	0	1.32	64.5	1.61	4.32	15.9
	100	1.42	64.4	1.62	4.41	15.6
	200	1.40	64.2	1.61	4.43	15.4
	300	1.34	64.9	1.63	4.32	15.1
	400	1.17	64.2	1.61	4.42	15.5
Yıl	2013-14	1.27 b	62.8	1.59	3.9	16.3
	2014-15	1.46 a	66.1	1.64	4.84	14.7

\* Her sütunda aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında 0.01 önem düzeyine göre fark yoktur. YO: Yağ oranı, NO: Nişasta oranı, KO: Kül oranı, ADF: Asit deterjanda çözünmeyen lif, NDF: Nötr deterjanda çözünmeyen lif

Yılların birleştirilmiş sonuçlarına göre ADF ve NDF değerleri bakımından yıllar arasındaki fark % 1 seviyesinde önemli bulunmuştur. Çeşitler ve hümik/fulvik asit uygulamaları arasındaki fark ise istatistiki olarak önemsiz olmuştur (Tablo 3). ADF değeri birinci yıl % 3.90, ikinci yıl % 4.84 bulunmuştur. NDF değeri ise birinci yıl % 16.34, ikinci yıl % 14.65 olmuştur. ADF ve NDF değerleri Renan çeşidinde sırasıyla % 4.32 ve % 15.5, Krasunia Odeska çeşidinde % 4.43 ve % 15.5 bulunmuştur. Kontrol, 100, 200, 300 ve 400 ml da<sup>-1</sup> hümik/fulvik asit uygulamalarında ADF değerleri sırasıyla % 4.32, 4.41, 4.43, 4.32 ve 4.42 ve NDF değerleri ise % 15.9, 15.6, 15.4, 15.1 ve 15.5 olarak tespit edilmiştir (Tablo 6). Eekmeklik buğday çeşitlerinde yapılan çalışmalarda ADF ve NDF değerlerinin çeşitlere göre değiştiği bildirilmiştir [7, 26, 27, 28, 38].

#### IV. SONUÇ

Uygulanan hümik/fulvik asidin farklı dozlarının iki ekmeçlik buğday çeşidinde verim ve kaliteye etkisinin araştırıldığı bu çalışmada bitki boyu, m<sup>2</sup>'deki başak sayısı, tane verimi ve bin tane ağırlığı hümik/fulvik asit uygulamalarına göre istatistiki olarak % 1 seviyesinde önemli farklılık göstermiştir. İki yılın ortalamasına göre en yüksek tane verimi 392.2 kg da<sup>-1</sup> ile dekar 300 ml hümik/fulvik asit uygulamasından elde edilmiştir. Çeşitler arasında bitki boyu, tane verimi, hektolitre ağırlığı, sedimantasyon değeri, yağ oranı ve kül oranı bakımından % 1 seviyesinde fark bulunmuş olup, bitki boyu, tane verimi, hektolitre ağırlığı ve yağ oranı bakımından Krasunia Odeska çeşidi, sedimantasyon ve kül oranı bakımından Renan çeşidi daha yüksek

değerlere sahip olmuştur. Tüm değerlendirmelere göre kalite özelliklerine hümik/fulvik asit uygulamasının etkisinin önemli olmadığı belirlenmiştir.

#### TEŞEKKÜR

Bu makale Soner ARDUÇ'un Yüksek Lisans tezinin bir bölümüdür. 2016 yılında Yozgat Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından kabul edilmiştir.

#### KAYNAKLAR

- [1] Gezgin, S., Dursun, N. & Yılmaz, F.G. (2012). Bitki yetiştiriciliğinde humik ve fulvik asit kaynağı olan TKİ-humas'ın kullanımı. SAÜ Fen Edebiyat Dergisi, 1: 159-163.
- [2] Mut, Z., Aydın, N., Özcan, H. & Bayramoğlu H.O. (2005). Orta Karadeniz Bölgesinde ekmeklik buğday genotiplerinin verim ve bazı kalite özelliklerinin belirlenmesi, GOÜ. Ziraat Fakültesi Dergisi, 22 (2): 85-93.
- [3] Süzer, S. (2007). Buğday tarımı ve önemi, Hasad Bitkisel Üretim Dergisi, 23 (270): 64-68.
- [4] Kızılaslan, H. (2004). Dünya'da ve Türkiye'de buğday üretimi ve uygulanan politikaların karşılaştırılması. GOÜ. Ziraat Fakültesi Dergisi, 21 (2): 23-38.
- [5] Türkiye İstatistik Kurumu. (2018). Türkiye İstatistik Kurumu. <http://www.tuik.gov.tr/PreTabloArama.do> (erişim tarihi: 20.02.2020).
- [6] Food Agriculture Organization. (2019). Statistical Databases, <http://faostat.fao.org>, (erişim tarihi: 20.02.2020).
- [7] Mut, Z., Erbaş Köse, Ö. D. & Akay, H. (2017). Bazı ekmeklik buğday (*Triticum aestivum* L.) çeşitlerinin tane verimi ve kalite özelliklerinin belirlenmesi. Anadolu Tarım Bilimleri Dergisi, 32(1): 85-95.
- [8] Kaya, M., Atak, M., Çiftçi, C. Y., & Ünver, S. (2005). Çinko ve Humik Asit uygulamalarının ekmeklik buğday (*Triticum aestivum* L.)'da verim ve bazı verim öğeleri üzerine etkileri. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 9(3).
- [9] Dağüstü, N. & Bölük, M. (2001). Yedi ekmeklik buğday diallel melezlerinin kimi tarımsal özellikleri. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, (16): 211-223.
- [10] Mut, Z., Ayan, I. & Mut, H. (2006) Evaluation of forage yield and quality at two phenological stages of triticale genotypes and other cereals grown under rainfed conditions, Bangladesh J. Bot., 35(1): 45-53.
- [11] Korkut, O. & Bilgin, K. Z. (2005). Bazı ekmeklik buğday (*Triticum aestivum* L.) çeşit ve hatlarının tane verimi ve bazı fenolojik özelliklerinin belirlenmesi. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 2 (1): 58-65.
- [12] Khan, R.U., Rashid, A., Khan, M.S.& Ozturk, E. (2010). Impact of humic acid and chemical fertilizer application on growth and grain yield of rainfed wheat (*Triticum Aestivum* L.). Pakistan J. Agric. Res. 23: 3-4.
- [13] Arjumend, T., Abbasi, M.K.& Rafique, E. (2015) Effects of lignite-derived humic acid on some selected soil properties, growth and nutrient uptake of wheat (*Triticum aestivum* L.) grown under greenhouse conditions. Pak. J. Bot., 47(6):2231-2238.

- [14] Manal, F. M., Thaloorth, A.T. Amal, G. A. Magda, H. M. & Elewa, T. A. (2016). Evaluation of the effect of chemical fertilizer and humic acid on yield and yield components of wheat plants (*Triticum aestivum* L.) grown under newly reclaimed sandy soil. International Journal of ChemTech Research, 9 (8):154-61.
- [15] Radwan, F. I., Gomaa, M. A., Rehab, I. F. & Samera, I. A. (2015). Impact of humic acid application, foliar micronutrients and biofertilization on growth, productivity and quality of wheat (*Triticum aestivum*, L.). Middle East Journal of Agriculture, 4 (2): 130-140.
- [16] Attia, M.A. & Abd El Salam, A.A. (2016). Effect of mineral, organic and bio-fertilizer on yield and yield components of bread wheat at Siwa Oasis. Alex. J. Agric. Sci. vol. 61(3): 211-219.
- [17] Antoun, L.W., Sahar, M.Z. & Hanaa, H.R. (2010). Influence of compost, N-mineral and humic acid on yield and chemical composition of wheat plants. J. Soil Sci. and Agric. Engi. Mansoura Univ., 1(11): 1131-1143.
- [18] Aydın, N., Bayramoğlu, H.O., Mut, Z. & Özcan, H. (2005). Ekmeklik buğday (*Triticum aestivum* L.) çeşit ve hatlarının Karadeniz koşullarında verim ve kalite özelliklerinin belirlenmesi. AÜZF Tarım Bilimleri Dergisi, 11(3): 257-262.
- [19] Mut, Z., Aydın, N., Bayramoğlu, N.O. & Özcan, H. (2007). Bazı ekmeklik buğday (*Triticum aestivum* L.) genotiplerinin verim ve başlıca kalite özelliklerinin belirlenmesi. OMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi, 22(2): 193-201.
- [20] Mut, Z., Aydın, N., Bayramoğlu, H.O. & Özcan, H. (2010). Stability of some quality traits in bread wheat (*Triticum aestivum* L.) genotypes. J. Environ. Biol., 31: 489-495.
- [21] Yazar, S., Salantur, A., Özdemir, B., Alyamaç, M. E., Evlice, A. K., Pehlivan, A., Akan K. & Aydoğan, S. (2013). Orta Anadolu Bölgesi ekmeklik buğday ıslah çalışmalarında bazı tarımsal karakterlerin araştırılması. Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 22(1): 32-40.
- [22] Aktaş, B. & Eren, H. (2014). Bazı ekmeklik buğday (*Triticum aestivum* L.) çeşitlerinin tane verimi stabilitesi ve kalite özelliklerinin belirlenmesi. Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi, 23(2): 69-76.
- [23] Özen, S. & Akman, Z. (2015). Yozgat ekolojik koşullarında bazı ekmeklik buğday çeşitlerinin verim ve kalite özelliklerinin belirlenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi 10 (1): 35-43.
- [24] Kendal, E. & Doğan, Y. (2013). Diyarbakır koşullarında bazı ekmeklik buğday (*Triticum aestivum* L.) genotiplerinin tane verimi ve bazı kalite özelliklerinin belirlenmesi. YYÜ Tar. Bil. Derg., 23(3): 199-208.
- [25] Naneli, İ., Sakin, M.A., Kırıl, A.S. (2015). Tokat-Kazova şartlarında bazı ekmeklik buğday (*Triticum aestivum* L.) çeşitlerinin veri & ve kalite özelliklerinin belirlenmesi. GOÜ. Ziraat Fak. Der. 32(1): 91-103.
- [26] Campbell, L. D., Boila, R. J., Stothers, S. C. (1995). Variation in the chemical composition and test weight of barley and wheat grain grown at selected locations throughout Manitoba. Can. J. Anim. Sci., 75 (2): 239-246.
- [27] Barteczko, J., Augustyn, R. , Lasek, O. & Smulikowska, S. (2009). Chemical composition and nutritional value of different wheat cultivars for broiler chickens. Journal of Animal and Feed Sciences, 18: 124-131.
- [28] Žilic, S., Dodig, D., Milašinovic Šeremešic, M., Kandic, V., Kostadinovic, M., Prodanovic S. & Savić, D. (2012). Small grain cereals compared for dietary fibre and protein contents. GENETIKA, 43(2): 381-395.
- [29] Anjum, M.I., Ghazanfar, S. & Begum, I. (2014). Nutritional composition of wheat grains and straw influenced by differences in varieties grown under uniform agronomic practices. Inter. J. Vet. Sci, 3(3): 100-104.



- [30] Ereifej, K. I., Al-Karaki, G. N. & Hammouri, M. K. (2007). Variability of some physico-chemical characteristics of wheat cultivars grown under arid and semiarid mediterranean conditions. *International Journal of Food Properties*, 4(1): 91-101.
- [31] Egesel, C.Ö., Kahrıman, F., Tayyar, Ş. & Baytekin, H. (2009). Ekmeklik buğdayda un kalite özellikleri ile dane veriminin karşılıklı etkileşimleri ve uygun çeşit seçimi. *Anadolu J. Agric. Sci.* 24: 76-83.
- [32] Akçura, M., 2011. The relationships of some traits in Turkish winter bread wheat landraces. *Turk J. Agric. For.*, 35: 115-125.
- [33] Mahla, R., Madan, S., Munjal, R. & Hasija, R. J. (2015). Drought stress induced changes in quality and yield parameters and their association in wheat genotypes. *Environment and Ecology*, 33(4): 1639-1643.
- [34] Liniņa, A. & Ruža, A. (2015). Weather conditions effect on fresh and stored winter wheat grain gluten quantity and quality. *Nordic View To Sustainable Rural Development. Proceedings of the 25th NJF Congress*, 148-153, 16-18 June, Riga, Latvia.
- [35] Grausgruber, H., Oberforster, M., Werteber, M., Ruckenbauer, P. & Volmann, J. (2000). Stability of quality traits in austrian-grown winter wheats. *Field Crops Research*, 66 (3): 257- 267.
- [36] Šramková, Z., Gregová, E. & Šturdík, E. (2009). Chemical composition and nutritional quality of wheat grain. *Acta Chimica Slovaca*, 2(1): 115-138.
- [37] Koca, Y. O., Dere, Ş. & Ereku, O. (2011). İleri ekmeklik buğday hatlarında tane verimi ve bazı kalite özelliklerinin belirlenmesi. *ADÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 8(2): 15-22.
- [38] Brand, T.S., Cruywagen, C.W., Brandt, D.A., Viljoen, M. & Burger, W.W. (2003). Variation in the chemical composition, physical characteristics and energy values of cereal grains produced in the western cape area of South Africa. *South African Journal of Animal Science*, 33 (2): 117-126.
- [39] Namlı, A., Akça, M. O., & Akça, H. (2019). Afşin-Elbistan havzası linyit işletmesi organik materyallerinden geliştirilen organik ve organomineral gübrelerin buğday verimi ve verim bileşenleri ile bazı toprak özellikleri üzerine etkileri. *Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dergisi*, 7(1), 10-20.
- [40] GÜNGÖR, H., & DUMLUPINAR, Z. (2019). Bolu Koşullarında Bazı Ekmeklik Buğday (*Triticum aestivum* L.) Çeşitlerinin Verim, Verim Unsurları ve Kalite Yönünden Değerlendirilmesi. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 6(1), 44-51.
- [41] Boru, K., Yıldırım, S., & ÇİFCİ, E. A. (2019). Ekmeklik Buğday Genotiplerinde Verim ve Verim Öğelerinin Korelasyon ve Path Analizi ile İncelenmesi. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 6(3), 379-387.

*Araştırma Makalesi - Research Article*

## 2-Tiyourasilin Tayini için Poli(Bromokrezol moru) ile Modifiye Camsı Karbon Elektroda Dayalı Elektrokimyasal DNA Sensörü Geliştirilmesi

Derya Koyuncu Zeybek<sup>1\*</sup>, Burcu Demir Doğançır<sup>2</sup>, M. Özge Karaşallı<sup>3</sup>

*Geliş / Received: 04/10/2019*

*Reviz / Revised: 19/12/2019*

*Kabul / Accepted: 23/12/2019*

### ÖZ

Bu çalışmada, potansiyel bir kanser ilacı olan 2-tiyourasil (2-TU) ilacı ile balık sperminden elde edilen çift zincirli deoksiribonükleik asit (dsDNA) molekülü arasındaki etkileşim incelenmiş ve bu etkileşime dayalı olarak ilacın elektrokimyasal tayini gerçekleştirilmiştir. Bunun için, camı karbon elektrot (GCE) yüzeyi, bromokrezol moru (BCP) monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu ile modifiye edilmiş ve bu elektrot (GCE/P(BCP)) yüzeyine, dsDNA elektrokimyasal olarak immobilize edilmiştir (GCE/P(BCP)/dsDNA). dsDNA ile 2-TU arasındaki etkileşim mekanizması diferansiyel puls voltametri yöntemiyle araştırılmıştır. Bu etkileşim sonrası guaninin yükseltgenme pik akımında azalma gözlenmiş ve bu azalmaya bağlı olarak 2-TU'nin elektrokimyasal tayini indirekt yöntemle gerçekleştirilmiştir. 2-TU için doğrusal çalışma aralığı 0,1-50 mg L<sup>-1</sup> ve gözlenebilir sınırları 0,033 mg L<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. 2-TU-dsDNA etkileşim mekanizması UV-Görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi yöntemiyle de incelenmiştir. Hazırlanan DNA biyosensörüne bozucu etki yapabilecek türlerin etkisi araştırılmış ve ayrıca 2-TU ilacının idrar numunesinde tayini gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, 2-TU ve dsDNA arasındaki başlıca etkileşim modunun interkalasyon olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** 2-Tiyourasil, DNA Sensörü, Poli(Bromokrezol Moru), DNA-İlaç Etkileşimi

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: derya.kzeybek@dpu.edu.tr (<http://orcid.org/0000-0003-4214-1744>)

Biyokimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, 43100, Kütahya, Türkiye

<sup>2</sup>İletişim: demir.brcu@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-7567-1875>)

Biyokimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, 43100, Kütahya, Türkiye

<sup>3</sup>İletişim: ozgekarasalli43@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0001-6614-7660>)

Biyokimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, 43100, Kütahya, Türkiye.



## Development of Electrochemical DNA Sensor Based on Poly (Bromocresol purple) Modified Glassy Carbon Electrode for the Determination of 2-Thiouracil

### ABSTRACT

In this study, the interaction between 2-thiouracil (2-TU), a potential cancer drug, and double chain deoxyribonucleic acid (dsDNA) molecule obtained from fish sperm was investigated and electrochemical determination of the drug was performed. For this, the glassy carbon electrode (GCE) surface was modified by electrochemical polymerization of the bromocresol purple (BCP) monomer and dsDNA was electrochemically immobilized (GCE/P(BCP)/dsDNA) onto the surface of this electrode (GCE/P(BCP)). The interaction mechanism between dsDNA and 2-TU was investigated by differential pulse voltammetry method. After this interaction, a decrease in the oxidation peak current of guanine was observed and electrochemical determination of 2-TU was performed by indirect method due to this decrease. The linear operating range for 2-TU was 0.1-50 mg L<sup>-1</sup> and the detection limit was 0.033 mg L<sup>-1</sup>. The interaction mechanism of 2-TU – dsDNA was also investigated by UV-Visible molecular absorption spectroscopy. The effect of the species that may cause disruptive effect on the DNA biosensor was investigated and 2-TU drug was determined in the urine sample. According to the results obtained from experimental studies, the main mode of interaction between 2-TU and dsDNA is intercalation.

**Keywords-** 2-Thiouracil, DNA Sensor, Poly(Bromocresol Purple), DNA-Drug Interaction

## I. GİRİŞ

Urasillerin tiyo türevleri, etkili neoplastijen, tümörojen, karsinojen ve teratojen ajanlar olarak bilinirler. Bunlardan 2-Tiyourasil (4-Hidroksi-2-merkaptopirimidin, 2-TU) biyolojik ve farmasotik aktiviteleri nedeniyle önemlidirler. 2-TU, t-RNA yapısında tanımlanmıştır ve antiviral ve antikanser aktivite gösterir [1; 2]. Bunun yanında yüksek antitiroid aktivitesi nedeniyle hipertiroidizm tedavisinde kullanılır. Ayrıca melanom için spesifik bir tümör belirteçidir [3-5]. Bu nedenle, 2-TU'yu belirlemek için hızlı ve duyarlı bir yöntemin geliştirilmesi farmakokinetik ve klinik çalışmalar için oldukça önemlidir. Diğer urasil türevleri gibi 2-TU'nun tayini için de spektrofotometrik, kemilüminesans, kütle spektrometri, yüzeyde güçlendirilmiş Raman spektroskopisi ve elektrokimyasal analiz gibi yöntemler kullanılmaktadır [5-11]. Elektrokimyasal yöntemler, farklı potansiyellerde voltametrik cevap gösteren analit türlerinin araştırılmasında kullanılan yararlı yöntemlerdir. Elektrokimyasal biyosensörler üç elementten oluşur: *i*) biyolojik bileşen; *ii*) elektrokimyasal transduser; ve *iii*) sinyal işlemcisi. DNA molekülünün biyolojik bileşen olarak kullanıldığı elektrokimyasal DNA biyosensörleri, özellikle, DNA ve ilaç/kemoterapötik ajanlar arasındaki etkileşim mekanizmalarının çalışılması için faydalı cihazlardır. Son zamanlarda, elektrokimyasal DNA biyosensörleri ile ilgili araştırmalar hızla artmıştır [12]. Çünkü bu biyosensörler, biyolojik etkileşim olayları için küçültülebilme, yüksek hassasiyet, düşük maliyet ve kısa analiz süresi gibi avantajlara sahiptir [12; 13].

Deoksiribonükleik asidin (DNA) elektrokimyasal incelenmesi biyolojik mekanizmaların çoğunun açıklanması için çok önemlidir [12]. DNA, ilaçların pek çoğu için farmakolojik bir hedeftir. İlaçların DNA ile etkileşim mekanizmasının anlaşılması, daha etkili ilaçların tasarlanması ve ilaçların plazma derişimlerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar [14]. Elektrokimyasal DNA biyosensörleri, nükleik asit molekülleri ve potansiyel ilaçlar, özellikle de antikanser, antibiyotik ve antiviral ilaçlar arasındaki etkileşimin çalışılması için etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Bu etkileşimler, analiz edilen maddelerin karsinojen, toksikolojik veya farmakolojik aktiviteleri ile yakın bir ilişkiye sahiptir [12]. İlaçlar, DNA ile pek çok farklı yolla etkileşim içine girebilir: elektrostatik etkileşim, interkalasyon, büyük ve küçük oluğa bağlanma [15; 16]. DNA molekülünün elektroaktif özelliği yapısında bulunan pürin (Adenin ve Guanin) ve pirimidin (Timin ve Sitozin) bazlarından kaynaklanır. Ancak DNA-ilaç mekanizmasının araştırıldığı elektrokimyasal çalışmalarda, yaygın olarak guanin ve adenin yükseltgenme sinyallerinden yararlanılır [17]. Guanin ve adenin yükseltgenme sinyallerinin belirgin bir şekilde gözlenmesini sağlayan puls voltametrik teknikler, ekstraksiyon veya ön-işlem gereksinimi olmadan analiz imkânı sağlaması, kısa analiz süresine ve yüksek duyarlılığa sahip olması gibi üstünlükleri nedeniyle ilaç-DNA etkileşimi çalışmalarında oldukça sık kullanılmaktadır [18-20].

Bu çalışmada, antitiroid ilaç olarak kullanılan ve antikanser ilaç potansiyeli bulunan, 2-TU ilacının, dsDNA molekülü ile etkileşim mekanizması diferansiyel puls voltametri yöntemi ile araştırılmıştır. İlk olarak camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyinde bromokrezol moru (BCP) monomerinin elektrokimyasal olarak polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir GCE/P(BCP). Polimer modifiye elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak dsDNA immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir (GCE/P(BCP)/dsDNA). Bu elektrot ile 2-TU ilacı etkileştirilmiş ve etkileşim mekanizması incelenmiştir. Hazırlanan bu DNA biyosensörü kullanılarak, idrar numunesine uygun miktarda eklenen 2-TU ilacının tayini gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, UV-Görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak da etkileşim modu araştırılmıştır.

## II. MATERYAL VE YÖNTEM

### A. Kimyasallar ve Kullanılan Çözeltiler

Balık spermi dsDNA'sı Serva Company'den, bromokrezol moru (BCP,  $C_{21}H_{16}Br_2O_5S$ , IUPAC ismi: 4,4'-(1,1-Dioksido-3H-2,1-benzoksatiyol-3,3-diil)bis(2-bromo-6-metilfenol) monomeri, 2-Tiyourasil (2-TU,  $C_4H_4N_2OS$ ), dimetil sülfoksit ( $C_2H_6OS$ ), sodyum asetat ( $CH_3COONa$ ), asetik asit ( $CH_3COOH$ ), sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ), dopamin hidroklorür ( $C_8H_{11}NO_2.HCl$ ) Sigma-Aldrich'ten, sodyum klorür ( $NaCl$ ), askorbik asit ( $C_6H_8O_6$ ), ürik asit ( $C_5H_4N_4O_3$ ), üre ( $CH_4N_2O$ ), kreatin ( $C_4H_9N_3O_2$ ), potasyum klorür ( $KCl$ ), sodyum hidroksit ( $NaCl$ ), lityum karbonat ( $Li_2CO_3$ ), magnezyum klorür ( $MgCl_2$ ), kalsiyum klorür ( $CaCl_2$ ) Merck'ten, di-sodyum monohidrojenfosfat dihidrat ( $Na_2HPO_4.2H_2O$ ), sodyum dihidrojenfosfat dihidrat ( $NaH_2PO_4.2H_2O$ ), etanol ( $C_2H_6O$ ) Riedel de Haën'dan temin edilmiştir.

2-TU çözeltisi, derişimi, 100 mg L<sup>-1</sup> olacak şekilde, dimetil sülfoksit-saf su karışımında hazırlandı. Derişimi 100 mg mL<sup>-1</sup> olan dsDNA stok çözeltisi ultra saf suyla hazırlandı ve -20°C'de saklandı. Diğer derişimdeki dsDNA çözeltileri, 20 mmol L<sup>-1</sup> NaCl içeren 0,5 mol L<sup>-1</sup> asetat tampon çözeltisi (ABS, pH 4,8) ile stok çözelti seyreltilerek hazırlandı. Diğer tüm çözeltileri hazırlamak için analitik saflıkta kimyasallar kullanıldı.

#### B. Cihazlar

Elektrokimyasal çalışmalar, bilgisayar bağlantılı Autolab-PGSTAT 204 (Eco Chemie, The Netherlands) potansiyostat/galvanostat cihazı ve ona bağlı BAS marka 3 elektrotlu elektrokimyasal hücre standı kullanılarak yapıldı. Üç elektrotlu sistem, çalışma elektrodu olarak camı karbon elektrot (BGCE, BAS MF-2012) veya modifiye GCE, karşıt elektrot olarak platin tel (BAS MW-1032) ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 mol L<sup>-1</sup> NaCl, BAS MF-2052) elektrottan oluşmaktadır. Deneysel çalışmalar dönüşümlü voltametri (CV) kronoamperometri (CA), ve diferansiyel puls voltametri (DPV) teknikleriyle gerçekleştirildi. DPV parametreleri: potansiyel basamağı: 0,003 V; puls genliği: 0,05 V; puls zamanı: 0,02 s; zaman aralığı: 0,2 s ve tarama hızı: 0,015 V s<sup>-1</sup>. Elde edilen veriler NOVA 1.10.4 yazılımı ile değerlendirildi. UV-Görünür bölge moleküler absorpsiyon spektrumları Shimadzu UV-2550 spektrofotometre cihazında 1 cm'lik kuvars küvetler içerisinde ölçümler yapılarak kaydedildi. Numunelerin absorpsiyon spektrumları 225-400 nm dalga boyu aralığında kaydedildi. pH ölçümleri Mettler Toledo FE20 pH metre (Mettler Toledo, China) kullanılarak gerçekleştirildi. Tüm çözeltiler Millipore Synergy (Merck, France) cihazından elde edilen ultra-saf suyla (18,2 MΩ cm) hazırlandı.

#### C. DNA Biyosensörünün Hazırlanması

Camsı karbon elektrot (GCE) yüzeyi, 0,05 µm alümina süspansiyonu ile temizleme pedi kullanılarak temizlendi. Elektrotlar, sırasıyla, saf su ve etanol içerisinde ultrasonik tutuldu ve havada kurutuldu. Daha sonra çalışma elektrodu, 0,50 mol L<sup>-1</sup> derişimindeki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde dönüşümlü voltamogramlar (CV) alınarak elektrokimyasal olarak temizlendi (Potansiyel aralığı: (-0,5) – (+1,5) V, tarama hızı: 100 mV s<sup>-1</sup>, Döngü Sayısı: 20).

Temizlenmiş GCE yüzeyine, 5×10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> BCP monomeri içeren 0,10 mol L<sup>-1</sup> PBS (pH 6,0) içerisinde, CV yöntemiyle, poli(bromokrezol moru) (P(BCP)), elektropolimerizasyon yoluyla kaplandı. Elektropolimerizasyon, (-0,4) – (+1,8) V potansiyel aralığında, 100 mV s<sup>-1</sup> tarama hızında, 50 döngü ile gerçekleştirildi [21]. Hazırlanan bu elektrot GCE/P(BCP) olarak gösterildi ve daha sonra oda sıcaklığında kurutulmaya bırakıldı.

dsDNA'nın, poli(bromokrezol moru) modifiye çalışma elektroduna immobilizasyonu, 30 mg L<sup>-1</sup> dsDNA ve 20 mmol L<sup>-1</sup> NaCl içeren 0,5 mol L<sup>-1</sup> ABS'de (pH 4,8) 240 saniye süreyle Ag/AgCl'e karşı +0,5 V potansiyel uygulanarak kronoamperometri (CA) tekniği ile gerçekleştirildi. Bu işlem sonrası P(BCP) modifiye GCE'ye bağlanmamış dsDNA moleküllerini uzaklaştırmak için çalışma elektrodu birkaç kez ABS ile yıkandı ve daha sonra kurutuldu. Bu elektrot GCE/P(BCP)/dsDNA olarak adlandırıldı.

#### D. 2-TU ile dsDNA'nın Etkileşimi

2-TU ve dsDNA arasındaki etkileşim, guanin yükseltgenme sinyalindeki değişime bağlı olarak çalışıldı. Bunun için optimize koşullarda (optimum dsDNA miktarı, optimum dsDNA immobilizasyon süresi, ilaç-dsDNA etkileşim süresi) GC/P(BCP)/dsDNA elektrot, 0,1-50 mg L<sup>-1</sup> derişimlerdeki çeşitli 2-TU çözeltilerinde bekletildi. Etkileşim sonrasında 20 mmol L<sup>-1</sup> NaCl içeren 0,5 mol L<sup>-1</sup> ABS çözeltisi içerisinde, (+0,5 V) – (+1,3 V) (Ag/AgCl'e karşı) potansiyel aralığında diferansiyel puls voltamogramları kaydedildi ve guanin sinyalleri belirlendi. Daha sonra ilaç derişimlerine karşı guanin sinyalleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi elde edildi. İlaçların dsDNA ile elektrokimyasal etkileşimi sonrası çizilen kalibrasyon eğrileri üzerinden doğrusal çalışma aralığı ve gözlenebilme sınırı (LOD) hesaplandı.

#### E. İdrar Numunesinde 2-TU analizi

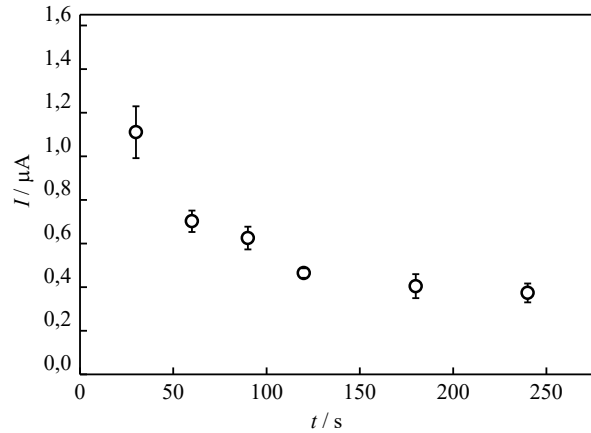
Sağlıklı bir bireyden alınan 10 mL idrar numunesi 30 dakika 2000 rpm de santrifüjlendi ve süpernatant sıvı alınarak Agilent marka 0,45 µm'lik filtre ile süzüldü. Süzülen kısımda 1,0 mL'lik örnekler alınarak buzdolabında 4 °C'de depolandı. İdrar örneğine belli derişimde olacak şekilde 2-TU ilave edilerek % geri kazanım ve % bağıl standart hata değerleri hesaplandı.

### III. BULGULAR

2-Tiyourasilin elektrokimyasal tayinini gerçekleştirmek ve dsDNA ile etkileşim modunun araştırılması için ilk olarak hazırlanan P(BCP) modifiye GC elektrotlara dsDNA immobilize edildi. Bu aşamada immobilize edilen dsDNA miktarı ve immobilizasyon süresi optimize edildi [19]. Buna göre, optimum dsDNA miktarı ve optimum immobilizasyon süresi sırasıyla, 30 mg L<sup>-1</sup> ve 240 s olarak alındı. 2-TU ile ilgili yapılan diğer deneysel çalışmalar aşağıda sunuldu.

#### A. 2-TU ile dsDNA Arasındaki Etkileşim Sürenin Belirlenmesi

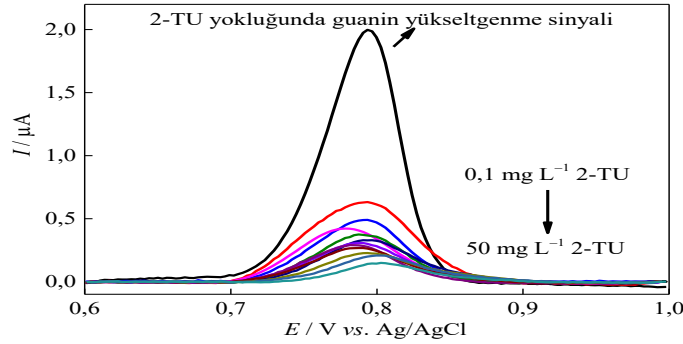
dsDNA immobilize edilmiş modifiye elektrot (GCE/P(BCP)/dsDNA) ile 2-TU ilacı arasındaki etkileşim süresinin belirlenmesi için hazırlanan elektrot, 30-240 saniye sürelerinde 2-TU çözeltisi içinde bekletildi. Etkileşim sonrası 20 mmol L<sup>-1</sup> NaCl içeren 0,5 mol L<sup>-1</sup> ABS (pH 4,8) ortamında (+0,5 V)–(+1,3 V) (Ag/AgCl'e karşı) potansiyel aralığında DPV'ler alınarak, guanin yükseltgenme pik akımları belirlendi ve süreye karşı grafiğe geçirildi (Şekil 1). Şekil incelendiğinde, etkileşim süresi arttıkça guanin sinyallerinin azaldığı görüldü. Bu azalma oranının neredeyse sabit kaldığı süre olan 120 saniye 2-TU için optimum etkileşim süresi olarak seçildi.



Şekil 1. GCE/P(BCP)/dsDNA elektrotu ile 2-TU ilacının farklı etkileşim süreleri için guanin yükseltgenme pik akım cevapları (Hata çubukları 3 ölçüm için elde edilmiştir)

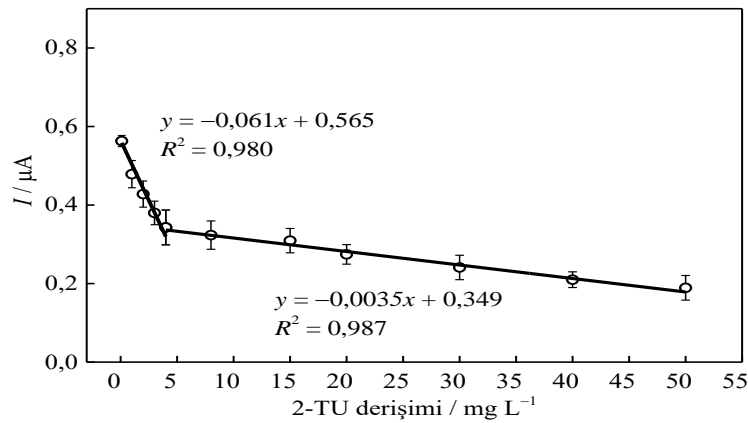
#### B. 2-TU ile dsDNA Etkileşimi ve Analitik Parametreler

Optimize edilen koşullar kullanılarak, 2-TU ilacının tasarlanan DNA biyosensörü ile tayin edilip edilemeyeceği ve ilaç-dsDNA arasındaki etkileşim tipi araştırıldı. GCE/P(BCP)/dsDNA elektrot, farklı derişimlerde (0,1-50 mg L<sup>-1</sup>) 2-TU içeren çözeltilerde 120 s bekletildi. Etkileşim sonrası DPV'ler kaydedildi ve ilaç derişiminin artışıyla, guanin yükseltgenme sinyallerinin azaldığı görüldü (Şekil 2). Grafik incelendiğinde, guanin yükseltgenme akımlarının etkileşim sonrasında azaldığı ve genel olarak artan 2-TU derişimi ile pik potansiyellerinin daha pozitif değerlere kaydığı görüldü. 2-TU ile dsDNA arasındaki etkileşimin interkalasyon yoluyla olduğu söylenebilir [22].



**Şekil 2.** 2-TU ile etkileşim öncesi ve farklı derişimlerde (0,1 mg L<sup>-1</sup>- 50 mg L<sup>-1</sup>) 2-TU ile etkileşim sonrası elde edilen guanin yükseltgenme pik akımları

Şekil 2’de görülen 2-TU derişiminin artışı ile guanin sinyalindeki azalma, 2-TU tayini için bir gösterge olarak kullanılması düşünüldü ve guanin yükseltgenme pik akımları, ilaç derişimine karşı grafiğe geçirildi (Şekil 3) ve iki doğrusal çalışma aralığı gözlemlendi. Elde edilen analitik parametreler Tablo 1’de verildi.



**Şekil 3.** 2-TU'nun kalibrasyon eğrisi (GCE/P(BCP)/dsDNA elektrot) (Hata çubukları 3 ölçüm için elde edilmiştir)

**Tablo 1.** 2-TU için elde edilen analitik parametreler

Parametre	Sonuç	
	1. doğrusal aralık	2. doğrusal aralık
Doğrusal aralık (mg L <sup>-1</sup> )	0,1 – 4,0	4,0 – 50,0
Gözlenebilme sınırı ve alt tayin sınırı (mg L <sup>-1</sup> )	0,033 ve 0,100	–
Eğim (µA L mg <sup>-1</sup> )	0,0610	0,0035
Determinasyon katsayısı (R <sup>2</sup> )	0,980	0,987
Kesim noktası (µA)	0,565	0,349
Eğimin standart sapması (µA L mg <sup>-1</sup> )	5,05×10 <sup>-3</sup>	1,66×10 <sup>-4</sup>
Kesim noktasının standart sapması (µA)	8,30×10 <sup>-3</sup>	5,00×10 <sup>-3</sup>

GCE/P(BCP)/dsDNA elektrot ile elde edilen ve literatürde bildirilen sonuçlar Tablo 2'de karşılaştırıldı. Bu çalışmada, dsDNA esas alınarak dolaylı bir tayin işlemi yapılmış olup literatürde 2-TU'in elektrokimyasal yükseltgenmesini esas alarak doğrudan tayin işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada geliştirilen DNA sensörü, 2-TU tayini için düşük gözlenebilme sınırına ve geniş doğrusal aralığa sahiptir ve literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılabilir bir performans sergilemiştir.

**Tablo 2.** 2-TU tayini için farklı elektrokimyasal sensörlerin performanslarının karşılaştırılması.

Yöntem / Elektrot	Doğrusal aralık	LOD	LOQ	Kaynak
Merdiven voltametri / poli(pirrol) film modifiye grafit kalem elektrot	0,01 – 0,15 $\mu\text{mol L}^{-1}$	1,63 $\text{nmol L}^{-1}$	5,05 $\text{nmol L}^{-1}$	[1]
Merdiven voltametri / poli(anilin) film modifiye grafit kalem elektrot	0,01 – 0,13 $\mu\text{mol L}^{-1}$	1,81 $\text{nmol L}^{-1}$	6,30 $\text{nmol L}^{-1}$	[1]
DPV / Kobalt ftalosiyenin ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot	0,70 – 800 $\text{nmol L}^{-1}$	40,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	–	[8]
DPV / TiO <sub>2</sub> nanopartikül modifiye altın elektrot	0,10 – 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	1,68 $\text{nmol L}^{-1}$	5,60 $\text{nmol L}^{-1}$	[10]
Kare dalga voltametri / Camı karbon elektrot	1,00 – 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,16 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,53 $\mu\text{mol L}^{-1}$	[23]
DPV / NiSO <sub>4</sub> modifiye karbon pasta elektrot	0,10 – 1,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$	2,10 $\text{nmol L}^{-1}$	6,90 $\text{nmol L}^{-1}$	[24]
Diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametri / Polibenzoin modifiye karbon pasta elektrot	0,20 – 1,20 $\mu\text{mol L}^{-1}$	2,21 $\text{nmol L}^{-1}$	7,38 $\text{nmol L}^{-1}$	[25]
DPV / Altın elektrot	1,00 – 11,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	20,5 $\text{nmol L}^{-1}$	68,2 $\text{nmol L}^{-1}$	[26]
DPV / GCE/P(BCP)/dsDNA	0,10 – 50,0 $\text{mg L}^{-1}$ (0,79 – 394 $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	0,033 $\text{mg L}^{-1}$ (0,26 $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	0,10 $\text{mg L}^{-1}$ (0,79 $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Bu çalışma

Elde edilen veriler ışığında ilacın bağlanma sabiti aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı. [27].

DNA + ilaç  $\rightleftharpoons$  İlaç-DNA

$$\log\left(\frac{1}{I_{\text{ilaç}}}\right) = \log K + \log\left(\frac{I_{\text{ilaç-DNA}}}{I_{\text{DNA}} - I_{\text{ilaç-DNA}}}\right)$$

$K$ : bağlanma sabiti

$I_{DNA}$ : immobilize edilmiş dsDNA'nın pik akımı,

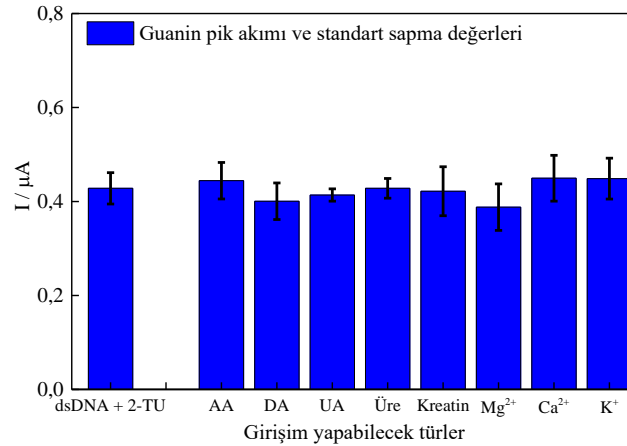
$I_{ilaç-DNA}$ : İlaç-dsDNA kompleksinin pik akımı

2-TU bağlanma sabiti  $K = 2,1 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$  olarak hesaplandı.

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, interkalasyon yolu ile DNA ile etkileşime giren ilaçlar için bağlanma sabitleri genel olarak  $10^4$ - $10^5$  olarak bulunmuştur [28; 29].

#### C. Girişim Yapabilecek Türlerin Cevap Üzerine Etkisinin İncelenmesi

2-TU tayini için geliştirilen DNA biyosensörünün, seçiciliğini araştırmak amacıyla, askorbik asit (AA), ürik asit (UA), dopamin (DA), üre, kreatin gibi moleküler türlerin ve magnezyum ( $Mg^{2+}$ ), kalsiyum ( $Ca^{2+}$ ), potasyum ( $K^+$ ) gibi iyonların guanin sinyali üzerine etkisi çalışıldı. Bunun için 2-TU derişimi  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  ve ilgili türlerin derişimi  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$  olan çözeltide DPV ölçümleri gerçekleştirildi. Elektrodun guanin piki için akım değerleri ve standart sapmaları Şekil 4'te gösterildi. Bağlı hatanın  $\pm\%9$ 'un altında olduğu görüldü. Hazırlanan elektrokimyasal biyosensörün 2-TU için iyi bir seçiciliğe sahip olduğu söylenebilir.



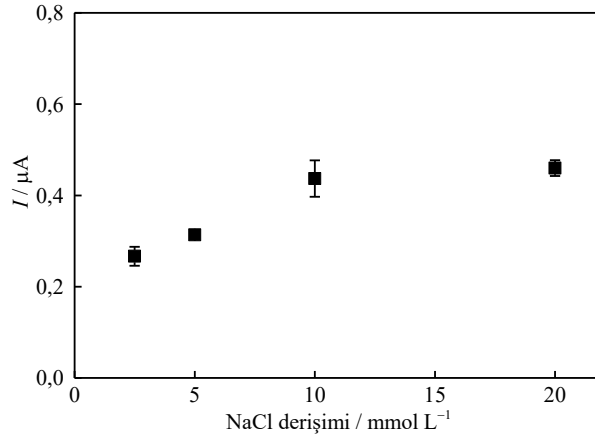
Şekil 4. 2-TU için GCE/P(BCP)/dsDNA elektrodun ilgili türler varlığında görülen DPV pik akım değerleri ve standart sapmaları

#### D. NaCl Etkisinin İncelenmesi

dsDNA ile 2-TU arasındaki etkileşimini daha iyi açıklayabilmek için, GCE/P(BCP)/dsDNA elektrotta guanin yükseltgenme sinyaline, iyonik gücün etkisi araştırıldı. Bunun için GCE/P(BCP)/dsDNA ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) elektrotlar, 2-TU derişimi  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  olacak şekilde ilaç ile etkileşime sokuldu. Elektrodun, NaCl derişimi  $2,5$ - $20 \text{ mmol L}^{-1}$  olacak şekilde hazırlanan  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  ABS (pH 4,8) tampon içerisinde ayrı ayrı diferansiyel puls voltamogramları kaydedildi. Voltamogramlardan yararlanılarak NaCl derişimine karşı guanin pik akımları grafiğe geçirildi (Şekil 5).

2-TU için guanin yükseltgenme sinyallerinin  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  NaCl derişimine kadar arttığı daha sonra ise önemli bir değişikliğin olmadığı görüldü. Bu şekilde bir davranış düşük NaCl derişimlerinde ilgili ilaçların dsDNA'nın negatif yüklü fosfat gruplarına elektrostatik olarak bağlandığını gösterir. Ancak derişim arttıkça dsDNA, pozitif yüklü  $Na^+$  iyonları ile daha fazla çevrelenir. Bunun sonucunda ilaçların dsDNA ile elektrostatik etkileşimi azalır. Bu sebepten yüksek NaCl derişimlerinde dsDNA-ilaç etkileşiminin başlıca interkalasyon yoluyla olduğu söylenebilir [27]. dsDNA negatif yüklerin iyonik koruyucu kalkan oluşturması sebebiyle iyonik kuvvet arttıkça ilaç molekülleri dsDNA çift sarmal arasına interkale olurlar.





Şekil 5. dsDNA- 2-TU etkileşimi üzerine NaCl derişimin etkisi (Hata çubukları 3 ölçüm için elde edilmiştir)

#### E. Tekrarlanabilirlik

dsDNA immobilize edilmiş modifiye elektrodun tekrarlanabilirliği, dsDNA ile 2-TU'nun etkileşimi sonrası guanin yükseltgenme sinyaline dayalı ölçümler yaparak incelendi. Gün içi ve günler arası % BSS değeri sırasıyla % 2,6 ve % 2,2 olarak belirlendi.

#### E. İdrar Örneğinde 2-Tiyourasil Tayininin Yapılması

Hazırlanan DNA biyosensörünün idrar örneğindeki 2-TU tayini için kullanıp kullanılmayacağı araştırıldı. Bunun için belli miktarlarda stok 2-TU çözeltisinden ön muamele edilmiş idrar örneklerine ilaveler yapıldı ve kalibrasyon grafiği kullanılarak idrar numunesi içerisindeki ilaç miktarları bulundu. GCE/P(BCP)/dsDNA elektrot ile analiz sonucunda bağlı standart sapmalar ve % geri kazanım değerleri hesaplandı (Tablo 3).

Tablo 3. İdrar numunesinde 2-TU analizi (Sonuçlar 3 ölçüm için verilmiştir).

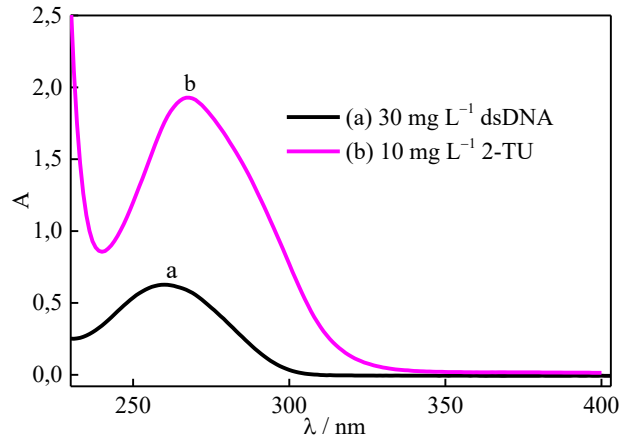
İdrar Numunesi	GCE/P(BCP)/dsDNA
İdrara eklenen (mg L <sup>-1</sup> )	2,00
Bulunan miktar (mg L <sup>-1</sup> )	2,21±0,12
Geri kazanım (%)	110,75
BSS (%)	5,40
İdrara eklenen (mg L <sup>-1</sup> )	10,00
Bulunan miktar (mg L <sup>-1</sup> )	10,75±0,64
Geri Kazanım (%)	107,50
BSS (%)	5,92

F. dsDN-2TU Etkileşiminin Spektroskopik Olarak İncelenmesi ve Etkileşim Modunun Belirlenmesi

Bağlanma parametrelerinin saptanabilmesi için absorptans ve dalga boyundaki değişimler de kullanılabilir. Bu sebepten UV-Görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi, dsDNA ile 2-TU ilacı arasındaki etkileşim modunun aydınlatılması için kullanıldı. Ligand olarak kullanılan küçük maddeler absorptans bandında/dalga boyunda ve absorptans değerlerinde değişiklikler oluşturur. Bu değişiklikleri anlamak için dsDNA-ilaç etkileşimi sonrası alınan spektrumda en yüksek absorptansın gözlemlendiği dalga boyundaki kaymalar incelenir. DNA'ya interkalasyon yoluyla bağlanan ilaçlar genellikle hipokromizme ve batokromizme (kırmızı kayma) yol açabilir. Çünkü interkalatif mod DNA'nın baz çiftleri ile aromatik kromofor arasındaki istiflenme etkileşimini içerir. DNA ve ilaç arasında elektrostatik etkileşim olduğunda ise hiperkromik etki gözlenir. Küçük moleküllerin DNA oluklarına bağlanması halinde ise önemli bir kayma gözlenmez [14].

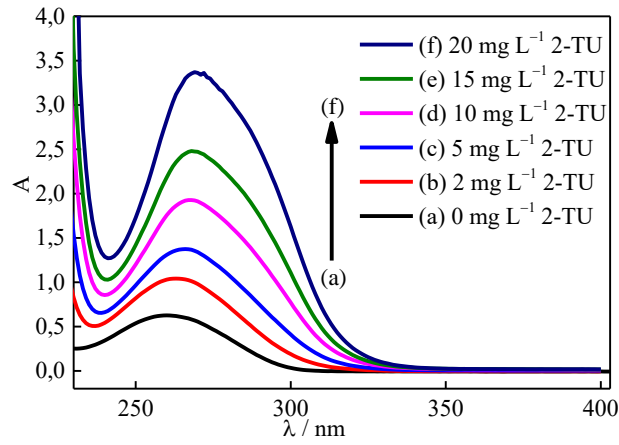
DNA ile diğer moleküller etkileşime geçtiğinde çift sarmal dsDNA yapısındaki değişiklikler sonucu izlenen spektral özellikler hiperkromizm ve hipokromizm olarak kabul edilir. Hiperkromizm ikincil DNA yapısının kopması anlamına gelmektedir. Hipokromizm ise elektrostatik etki ile ya da küçük moleküllerin interkalasyon bağlanma modunda DNA dubleks stabilizasyonunu ifade eder [30].

Şekil 6'da serbest 2-TU ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) ve serbest dsDNA ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) absorpsiyon spektrumları görülmektedir. Serbest 2-TU için  $275 \text{ nm}$ 'de maksimum absorptans gözlenirken, dsDNA için ise  $260 \text{ nm}$ 'de maksimum absorptans elde edildi.



Şekil 6. Serbest 2-TU ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) ve serbest dsDNA'nın ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) UV-Görünür bölge moleküler absorpsiyon spektrumları

2-TU ile etkileşim öncesi ve sonrası elde edilen spektrumlar ise Şekil 7'de verildi. Artan derişimlerde 2-TU ilave edildiğinde, yaklaşık  $260 \text{ nm}$  dalga boyundaki dsDNA pik absorptansının arttığı ve daha uzun dalga boylarına doğru hafif bir kayma gösterdiği belirlendi. dsDNA'nın absorpsiyon spektrumundaki değişiklik 2-TU-dsDNA kompleksinin oluşumuna atfedilebilir.



Şekil 7. dsDNA (30 mg L<sup>-1</sup>) ve 2-TU yokluğunda ve varlığında (2-20 mg L<sup>-1</sup>) UV-Görünür bölge moleküler absorpsiyon spektrumları

UV-Görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi ile elde edilen veriler kullanılarak aşağıdaki eşitliğe göre 2-TU ilacının bağlanma sabiti ( $K$ ) hesaplanabilir:

$$\frac{A_o}{A-A_o} = \frac{\epsilon_G}{\epsilon_{H-G}} + \frac{\epsilon_G}{\epsilon_{H-G}} \times \frac{1}{K[\text{ilaç}]}$$

$K$ : bağlanma sabiti,  $A$  ve  $A_o$ : ilaç varlığında ve yokluğunda dsDNA'nın absorpsiyonu,  $\epsilon_G$  ve  $\epsilon_{H-G}$ : dsDNA ve ilaç-dsDNA kompleksinin absorpsiyon katsayılarıdır.

$1/(A-A_o)$ 'a karşı  $1/K[\text{ilaç}]$  grafiğe geçirilerek, kesim noktası/eğim oranından bağlanma sabiti ( $K$ ) bulunabilir. Buna göre,  $2,09 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$  olarak hesaplandı. Bu bağlanma sabiti değerinin klasik bir interkalatör olarak bilinen etidiyum bromürün bağlanma sabiti değerinden ( $K= 1,23 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$ ) ve DPV yöntemi ile hesaplanan değerden daha düşük olduğu görüldü. dsDNA'nın immobilize edilmediği şartlar altında, 2-TU'nun dsDNA'ya nispeten daha ılımlı bağlandığı şeklinde açıklanabilir [31].

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, poli(bromokrezol moru) ile modifiye edilmiş camı karbon elektroda dsDNA elektrokimyasal yolla immobilize edilerek, 2-tiyourasil (2-TU) tayini için ilk kez bir DNA biyosensörü hazırlandı. 2-TU ve dsDNA molekülünün etkileştirilmesi sonrası, guanin sinyalindeki azalma, 2-TU'nun tayini için kullanıldı. 2-TU için doğrusal çalışma aralığı  $0,1-50 \text{ mg L}^{-1}$  ve gözlenebilir sınır  $0,033 \text{ mg L}^{-1}$  olarak belirlendi. Bunun yanında söz konusu DNA biyosensörü kullanılarak, 2-TU ve dsDNA arasındaki etkileşimin tipi aydınlatılmaya çalışıldı ve başlıca bağlanma modunun interkalasyon olduğu belirlendi. Benzer şekilde, etkileşim tipi spektroskopik olarak da çalışıldı. Çözültideki 2-TU derişimi arttıkça, yaklaşık 260 nm dalga boyunda gözlenen dsDNA pik absorpsiyonunun arttığı ve daha uzun dalga boylarına doğru hafif bir kayma gösterdiği belirlendi. Ayrıca,  $K$  bağlanma sabiti hem DPV hem de UV-Görünür bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi yöntemiyle hesaplandı. Hazırlanan biyosensör ile gerçek numuneye ilave edilen 2-TU'nin tayini başarıyla gerçekleştirildi.

#### TEŞEKKÜR

Yazarlar 2015-41 nolu proje ile destek sağlayan Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve Burcu Demir'e yüksek lisans tez dönemi boyunca Yurtiçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı (2210-C) kapsamında burs sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkür ederler.

#### KAYNAKLAR

- [1] Pattar, V. P., & Nandibewoor, S. T. (2016). Staircase voltammetric determination of 2-thiouracil in pharmaceuticals and human biological fluids at polyaniline and polypyrrole film modified sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*, 250, 40-47.
- [2] Shah, A., Nosheen, E., Zafar, F., uddin, S. N., Dionysiou, D. D., Badshah, A., . . . Khan, G. S. (2012). Photochemistry and electrochemistry of anticancer uracils. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 117, 269-277.
- [3] Palumbo, A., d'Ischia, M., & Cioffi, F. A. (2000). 2-Thiouracil is a selective inhibitor of neuronal nitric oxide synthase antagonising tetrahydrobiopterin-dependent enzyme activation and dimerisation. *FEBS Letters*, 485(2), 109-112.
- [4] Sułkowska, A., Równicka, J., Bojko, B., & Sułkowski, W. (2003). Interaction of anticancer drugs with human and bovine serum albumin. *Journal of Molecular Structure*, 651-653, 133-140.
- [5] Saleh, T. A., Al-Shalalfeh, M. M., & Al-Saadi, A. A. (2018). Silver loaded graphene as a substrate for sensing 2-thiouracil using surface-enhanced Raman scattering. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 254, 1110-1117.
- [6] Beheshti, A., Riahi, S., Pourbasheer, E., Ganjali, M. R., & Norouzi, P. (2010). Simultaneous Spectrophotometric Determination of 2-Thiouracil and 2-Mercaptobenzimidazole in Animal Tissue Using Multivariate Calibration Methods: Concerns and Rapid Methods for Detection. *Journal of Food Science*, 75(2), C135-C139.
- [7] Chi, Y., Duan, J., Lin, S., & Chen, G. (2006). Flow Injection Analysis System Equipped with a Newly Designed Electrochemiluminescent Detector and Its Application for Detection of 2-Thiouracil. *Analytical Chemistry*, 78(5), 1568-1573.
- [8] Shahrokhian, S., Hamzehloei, A., Thaghani, A., & Mousavi, S. R. (2004). Electrocatalytic Oxidation of 2-Thiouracil and 2-Thiobarbituric Acid at a Carbon-Paste Electrode Modified with Cobalt Phthalocyanine. *Electroanalysis*, 16(11), 915-921.
- [9] Gokavi, N. M., Patil, S. M., & Nandibewoor, S. T. (2015). Fabrication of Polyethylene Glycol Modified Carbon Paste Electrode for the Sensitive Determination of Anti-thyroidal Drug 2-Thio-Uracil in Human Biological Fluids. *Analytical Chemistry Letters*, 5(4), 239-250.
- [10] Bukkitgar, S. D., Shetti, N. P., & Kulkarni, R. M. (2017). Electro-oxidation and determination of 2-thiouracil at TiO<sub>2</sub> nanoparticles-modified gold electrode. *Surfaces and Interfaces*, 6, 127-133.
- [11] Liu, Y., Zou, Q.-H., Xie, M.-X., & Han, J. (2007). A novel approach for simultaneous determination of 2-mercaptobenzimidazole and derivatives of 2-thiouracil in animal tissue by gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 21(9), 1504-1510.
- [12] Kurbanoglu, S., Dogan-Topal, B., Rodriguez, E. P., Bozal-Palabiyik, B., Ozkan, S. A., & Uslu, B. (2016). Advances in electrochemical DNA biosensors and their interaction mechanism with pharmaceuticals. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 775, 8-26.
- [13] Florea, A., Guo, Z., Cristea, C., Bessueille, F., Vocanson, F., Goutaland, F., . . . Jaffrezic-Renault, N. (2015). Anticancer drug detection using a highly sensitive molecularly imprinted electrochemical sensor based on an electropolymerized microporous metal organic framework. *Talanta*, 138, 71-76.

- [14] Sirajuddin, M., Ali, S., & Badshah, A. (2013). Drug–DNA interactions and their study by UV–Visible, fluorescence spectroscopies and cyclic voltametry. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 124, 1-19.
- [15] Rauf, S., Gooding, J. J., Akhtar, K., Ghauri, M. A., Rahman, M., Anwar, M. A., & Khalid, A. M. (2005). Electrochemical approach of anticancer drugs–DNA interaction. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 37(2), 205-217.
- [16] Dogan-Topal, B., Bozal-Palabiyik, B., Ozkan, S. A., & Uslu, B. (2014). Investigation of anticancer drug lapatinib and its interaction with dsDNA by electrochemical and spectroscopic techniques. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 194, 185-194.
- [17] Oliveira-Brett, A. M. (2008). Electrochemical DNA Assays. In P. N. Bartlett (Ed.), *Bioelectrochemistry: Fundamentals Experimental Techniques and Applications* (pp. 411-442).
- [18] Kurbanoglu, S., Dogan-Topal, B., Hlavata, L., Labuda, J., Ozkan, S. A., & Uslu, B. (2015). Electrochemical investigation of an interaction of the antidepressant drug aripiprazole with original and damaged calf thymus dsDNA. *Electrochimica Acta*, 169, 233-240.
- [19] Koyuncu Zeybek, D., Demir, B., Zeybek, B., & Pekyardımcı, Ş. (2015). A sensitive electrochemical DNA biosensor for antineoplastic drug 5-fluorouracil based on glassy carbon electrode modified with poly(bromocresol purple). *Talanta*, 144, 793-800.
- [20] Ersin, D., Onur, I., Recai, I., & Hassan, Y. A.-E. (2018). Voltammetric Determination of Ophthalmic Drug Dexamethasone Using Poly-glycine Multi Walled Carbon Nanotubes Modified Paste Electrode. *Current Analytical Chemistry*, 14(1), 83-89.
- [21] Yang, G., Yan, J., Qi, F., & Sun, C. (2010). High Sensitivity and Reproducibility of a Bismuth/Poly(bromocresol purple) Film Modified Glassy Carbon Electrode for Determination of Trace Amount of Cadmium by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. *Electroanalysis*, 22(22), 2729-2738.
- [22] Carter, M. T., Rodriguez, M., & Bard, A. J. (1989). Voltammetric studies of the interaction of metal chelates with DNA. 2. Tris-chelated complexes of cobalt(III) and iron(II) with 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine. *Journal of the American Chemical Society*, 111(24), 8901-8911.
- [23] Gokavi, N. M., Pattar, V. P., Bagoji, A. M., & Nandibewoor, S. T. (2013). Square Wave Voltammetric Determination of 2-Thiouracil in Pharmaceuticals and Real Samples Using Glassy Carbon Electrode. *International Journal of Electrochemistry*, 2013, 8.
- [24] Bagoji, A. M., Gokavi, N. M., Pattar, V. P., & Nandibewoor, S. T. (2015). Fabrication, characterization and application of NiSO<sub>4</sub> modified carbon paste electrode for the detection of 2-thiouracil in biological fluids. *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, 7(6), 684-700.
- [25] Pattar, V. P., & Nandibewoor, S. T. (2015). Polybenzoin Based Sensor for Determination of 2thiouracil in Biological Fluids and Pharmaceutical Formulations. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 62(3), 287-295.
- [26] Pattar, V. P., Bagoji, A. M., Gokavi, N. M., & Nandibewoor, S. T. (2014). Electrochemical determination of 2-thiouracil in pharmaceuticals and real samples using gold electrode. *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, 6(1), 1-15.
- [27] Nawaz, H., Rauf, S., Akhtar, K., & Khalid, A. M. (2006). Electrochemical DNA biosensor for the study of ciprofloxacin–DNA interaction. *Analytical Biochemistry*, 354(1), 28-34.

- [28] Chu, X., Shen, G.-L., Jiang, J.-H., Kang, T.-F., Xiong, B., & Yu, R.-Q. (1998). Voltammetric studies of the interaction of daunomycin anticancer drug with DNA and analytical applications. *Analytica Chimica Acta*, 373(1), 29-38.
- [29] Ibrahim, M. S. (2001). Voltammetric studies of the interaction of nogalamycin antitumor drug with DNA. *Analytica Chimica Acta*, 443(1), 63-72.
- [30] Rahban, M., Divsalar, A., Saboury, A. A., & Golestani, A. (2010). Nanotoxicity and Spectroscopy Studies of Silver Nanoparticle: Calf Thymus DNA and K562 as Targets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(13), 5798-5803.
- [31] Dimitrakopoulou, A., Dendrinou-Samara, C., Pantazaki, A. A., Alexiou, M., Nordlander, E., & Kessissoglou, D. P. (2008). Synthesis, structure and interactions with DNA of novel tetranuclear, [Mn<sub>4</sub>(II/II/II/IV)] mixed valence complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 102(4), 618-628.

*Araştırma Makalesi - Research Article*

## **CMT ve Darbeli CMT Ark Kaynaklı AA7075-T6 Al- Alaşımı Alın Bağlantıların Mekanik Davranışına Kaynak Hatalarının Etkisinin Araştırılması**

H. Tarık SERİNDAG<sup>1\*</sup>, Gürel ÇAM<sup>2</sup>

*Geliş / Received: 03/12/2019*

*Revize / Revised: 06/01/2020*

*Kabul / Accepted: 27/02/2020*

### **ÖZ**

Al-alaşımları hafiflik, iyi korozyon performansı, iyi şekillendirilebilirlik ve yüksek mukavemet gibi oldukça iyi bir mekanik özellik kombinasyonuna sahiptir. Bunun sonucu, özellikle de hafiflik istenen taşımacılık sanayi başta olmak üzere birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ancak, bu alaşımların, özellikle de yaşlandırma sertleşmesi yapılmış AA7075-T6 gibi yüksek mukavemetli olan türlerinin, ergitme kaynağında porozite oluşumu, çatlama ve kaynak bölgesinde aşırı mukavemet kaybı gibi problemlerle karşılaşmaktadır. Dolayısıyla, bu alaşımların başarılı bir şekilde kaynaklanabilir olması endüstride daha da yaygın olarak kullanılmalarını sağlayacaktır. Bu bağlamda, katı hal kaynakları ve soğuk metal transferi (cold metal transfer – CMT) gaz metal ark kaynağı (GMAK) veya lazer kaynağı gibi düşük ısı girdili ergitme kaynakları ümit vadetmektedir.

Bu çalışmanın amacı, soğuk metal transferi (CMT) ark kaynağı tekniği kullanılarak kaynak edilen AA7075-T6 levhaların kaynak dikişinde porozite oluşumu ve oluşan porozitenin kaynaklı levhanın mekanik özelliklerine etkisinin incelenmesidir. Bu çerçevede, 2 mm kalınlığındaki AA7075-T6 Al-alaşımı levhalar hem geleneksel CMT hem de darbeli CMT ark kaynağı yöntemleri kullanılarak birleştirilmiştir. Kaynaklı levhaların içyapıları ve mekanik özellikleri detaylı optik mikroskop çalışmaları, mikrosertlik ölçümleri ve çekme deneyi ile incelenmiştir. Ayrıca, kaynak dikişinde oluşan iri porozitelerin kaynaklı levhanın mekanik davranışına etkisini belirlemek için porozite oluşumu ile kaynak performansı arasında bir ilişki kurulmaya çalışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler-** Al-alaşımı, AA7075, Soğuk metal transfer (CMT) ark kaynağı, Porozite oluşumu, Kırılma davranışı.

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: [htarik.serindag@iste.edu.tr](mailto:htarik.serindag@iste.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0003-3864-8147>)

Makine Mühendisliği Bölümü, İskenderun Teknik Üniversitesi, Merkez Kampüs 31200 İskenderun-HATAY

<sup>2</sup>İletişim: [gurel.cam@iste.edu.tr](mailto:gurel.cam@iste.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0003-0222-9274>)

Makine Mühendisliği Bölümü, İskenderun Teknik Üniversitesi, Merkez Kampüs 31200 İskenderun-HATAY



## Investigation of the Influence of Weld Defects on the Mechanical Behavior of Cold Metal Transfer (CMT) and Cold Metal Transfer Pulsed (CMT-Pulsed) Arc Welded AA7075-T6 Al-Alloy Butt Joints

### ABSTRACT

Al-alloys possess a very good combination of mechanical properties such as lightweight, good corrosion performance, good formability and high strength. Thus, they are widely employed in several industries, particularly in transport industry, where lightweight is required. However, fusion joining of these alloys, particularly age hardened grades such as AA7075-T6, involve several difficulties such as porosity formation, cracking and loss of strength in the weld area. Thus, successful joining of these alloys will further increase their use in industrial applications. In this respect, solid state joining or fusion welding techniques with low heat input such as cold metal transfer (CMT) gas metal arc welding (GMAW) technique or laser beam welding are promising joining methods.

This study aims at investigating the formation of weld defects (i.e., pores) and determining the effect of pores on mechanical performance of the AA7075-T6 plate joints produced using CMT arc welding technique. For this purpose, AA7075-T6 Al-alloy plates with a thickness of 2 mm were joined using both conventional CMT and CMT pulse arc welding techniques. The microstructural and mechanical properties of the welded plates were investigated by detailed optical microscopy investigations, micro-hardness measurements and tensile tests. Moreover, a correlation between the joint performance and the formation of porosity in the fusion zone (FZ) was also attempted to show the effect of the presence of large pores on the mechanical behavior of the joint.

**Keywords-** *Al-alloy, AA7075, Cold metal transfer (CMT) arc welding, Porosity formation, Fracture behavior.*

## I. GİRİŞ

Al-alaşımaları, mükemmel spesifik mukavemet ve kırılma özellikleri, kolay şekil verilebilirlik ve iyi korozyon dirençlerinden dolayı, günümüzde taşımacılık sektöründe, özellikle de hafiflik gerektiren uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Alüminyum alaşımları içerisinde yaşlandırma sertleştirilmesi yapılmış AA7075 Al-alaşımı (T6 temper durumunda) çeliklere yakın yüksek bir mukavemet değerine sahip bir alaşımdır [2]. Bir malzemenin ticari olarak yaygın olarak kullanımı o malzemenin kaynaklanabilirliğine bağlıdır. Ancak, Al-alaşımalarının – özellikle de yüksek mukavemetli yaşlandırılmış alaşımların – geleneksel ergitme kaynaklarında elektron ışını kaynağı dışındaki tüm ergitme kaynaklarında sorun olan porozite oluşumu yanında katılaşıma çatlakları ve kaynak bölgesinde aşırı mukavemet kaybı gibi sorunlarla karşılaşmaktadır [2-7]. Özellikle de, AA7075-T6 alaşımının ergitme kaynağı problemlidir, hatta ergitme kaynağı yapılamaz diye nitelendirilmektedir. Bu problemlerin ana nedeni ergitme kaynaklarında malzemenin maruz kaldığı yüksek ısı girdisidir. Dolayısıyla, bu sorunların giderilmesi için bir yaklaşım doğaları gereği düşük ısı girdisinin söz konusu olduğu, sürtünme karıştırma kaynağı (SKK) gibi katı hal kaynak yöntemlerini kullanmaktır. Nitekim son 30 yıl içerisinde Al-alaşımaları [2,3,8-20], saf kurşun [21], Cu-alaşımaları [22], Mg-alaşımaları [23] ve çelikler gibi yüksek ergime dereceli yapı malzemelerinin [24-27], SKK yöntemiyle birleştirilebilirliği konusunda çok sayıda çalışma gerçekleştirilmiştir. Katılaşıma sırasında meydana gelen çatlakları ve kaynak bölgesindeki mukavemet kaybını önlemek için alınabilecek ikinci önlem düşük ısı girdili ergitme kaynaklarının kullanılmasıdır. Örneğin, Fronius firması tarafından 2004 yılında Avusturya'da geliştirilen gaz metal ark kaynağının (GMAK) bir versiyonu olan soğuk metal transferi (CMT) ark kaynağı, kaynak esnasında veya sonrasında çatlamanın söz konusu olduğu Al-alaşımaları gibi malzemelerin kaynağında bir avantaj sunmaktadır [28,29]. Soğuk kaynak olarak adlandırılan bu yöntem, kaynak dikişinin görünümünü iyileştirmek ve düşük bir ısı girdisi ile kontrollü bir biçimde kaynak bölgesine metal transferi gerçekleştirmek amacıyla geliştirilen kısa devre temelli bir kaynak tekniğidir. Bu yöntemde, GMAK yönteminden farklı olarak kısa aralıklarla ark oluşturularak daha düşük ısı girdisi ve hızlı dijital işlem ünitesi ile desteklenmiş yenilikçi bir ilave tel besleme sistemi ile de proses parametrelerini daha iyi şekilde kontrol edilebilirliği durumundan dolayı da çok daha iyi bir kaynak performansı elde edilebilmektedir [27]. Darbeli-CMT kaynağı yöntemi ise, CMT kaynağı ile darbeli arkın birleşimi ile ortaya çıkan diğer bir CMT kaynak versiyonudur. Bu versiyonda, CMT kaynak döngüsünün ark fazı sırasında darbeli akım uygulanır. Bu sayede kaynak bölgesine daha fazla ısı girdisi verilir. Böylece, hem daha fazla metal transferi hem de daha fazla nüfuziyet meydana gelir. Bu yöntemde, kaynak bölgesine olan metal transferi damlacık şeklinde gerçekleşir. Kaynak döngüsünün ark fazı sırasında daha yüksek akım uygulanacaksa (tepe akım ve/veya uygulanan akım süresi), kontrolsüz damlacık ayrılmasına neden olabilir. Bu sorunun önüne geçmek için damlacık ayrılmasının kontrollü bir şekilde gerçekleştiği CMT ark fazına akım darbeleri uygulamaktır. Yani kaynak arkı boyunca darbe başına kaynak dikişine bir damlacık transfer edilir [28]. Ayrıca, soğuk metal transferi (CMT) ark kaynağı yönteminin geleneksel CMT, darbeli CMT, ileri CMT ve ileri darbeli CMT olmak üzere değişik varyasyonları da bulunmaktadır [30].

Literatürde, Al-alaşımalarının CMT ark kaynağı konusunda son yıllarda yürütülen çok sayıda çalışma bulunmakta iken [28-32], ancak AA7075 Al-alaşımının CMT ark kaynağı üzerine çok az sayıda çalışma söz konusudur [33]. Dolayısıyla, bu alaşımın CMT ark kaynağı yöntemiyle kaynak edilebilirliğinin tam olarak anlaşılabilmesi için bu konuda daha fazla araştırma yapılmasına gereksinim bulunmaktadır. Bu çalışmanın motivasyonu da budur. Bu çalışmanın amacı, hem CMT hem de darbeli CMT ark kaynağı yöntemleri ile AA7075 Al-alaşımında hatasız kaynak elde edilme potansiyelini belirlemektir. Bu amaçla, 2 mm kalınlığındaki AA7075-T6 Al-alaşımı levhalar her iki ark kaynağı yöntemi kullanılarak birleştirilmişlerdir. Elde edilen kaynaklı alın birleştirmelerin içyapıları ve mekanik özelliklerini incelemek için detaylı optik mikroskop çalışmaları, mikrosertlik ölçümleri ve çekme deneyleri yapılmıştır. Ayrıca, kaynak performansı ile porozite oluşumu ilişkisini açıklayabilmek için de kırılmış çekme numuneleri üzerinde detaylı optik mikroskop incelemeleri yapılmıştır.

## II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, 2 mm kalınlığında AA7075-T6 plakalar kullanılmıştır. Robotik geleneksel CMT kaynak yöntemi ve darbeli CMT ark kaynağı tekniği kullanılarak kaynak işlemlerini gerçekleştirmek için baz malzemeden 245 x 150 x 2 mm<sup>3</sup> ölçülerinde deney numuneleri çıkarılmıştır. Numunelerde, kaynak yapılacak yüzeyler kaynak öncesi metal bir fırça ile temizlemiştir. Kaynaklanacak yüzeylere başka bir temizleme işlemi uygulanmamıştır. Kaynak işleminde, 1.2 mm çapında ER5356 besleyici tel kullanılmıştır. Kaynak işlemi için kullanılan parametreler Tablo 1'de verilmiştir. Tüm kaynak işlemlerinde, argon koruyucu gaz ark oluşturulduktan 0.1 s önce beslenmeye başlanmış ve kaynak işlemi tamamlandıktan 0.5 s sonra kesilmiştir.

Tablo 1. Kaynak işlemlerinde kullanılan kaynak parametreleri.

Kaynak işlemi	Akım (A)	Gerilim (V)	Kaynak hızı (mm/dak)	Tel besleme hızı (m/dak)	Koruma gazı debisi (l/dak)
Robotik CMT	120	15.2	900	11	15
Darbeli CMT*	103	18.3	900	8.3	15

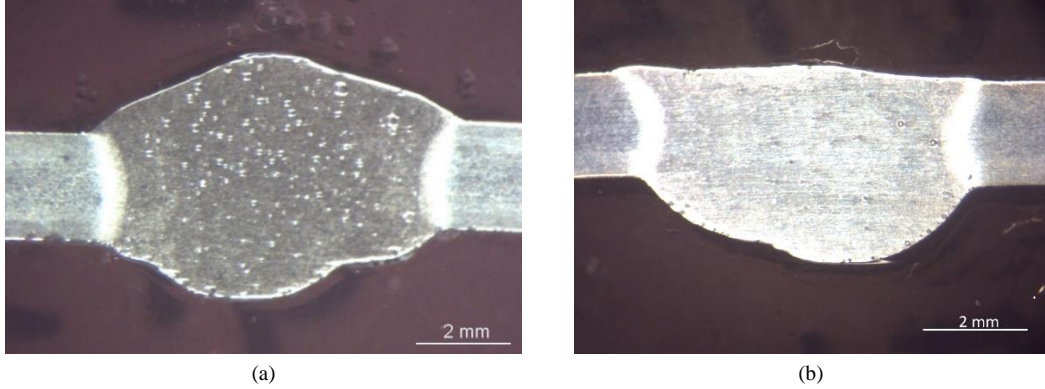
\* darbeli ark (puls) akım 90 amper ile 120 amper aralığında değiştirilerek oluşturulmuştur.

Kaynak bölgelerindeki mikroyapı ve sertlik değişimlerini değerlendirmek ve çekme dayanımı ve benzeri mekanik özellikler ile kaynaklı bağlantıların kaynak performans değerlerini belirleyebilmek için kaynağı yapılmış her bir kaynaklı levhadan, bir tane metalografi numunesi ve 4 tane de çekme testi numunesi çıkarılmıştır. Metalografi numuneleri zımparalanmış ve sonrasında parlatılmıştır ve sonrasında da içyapı incelemeleri ve mikrosertlik ölçümleri yapabilmek için Keller ayracı (150 ml saf su, 3 ml HNO<sub>3</sub>, 6 ml HCl ve 6 ml HF) kullanılarak 120 s süresince dağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan kaynak işlemleri sonunda çıkarılan metalografi numunelerinin kaynak bölgelerinde (Ergime Bölgesi ve Isıdan Etkilenen Bölge) kesit alanı boyunca içyapı değişimlerini ve bu bölgelerde meydana gelen porozite oluşumunu değerlendirmek için detaylı bir optik mikroskop çalışması yapılmıştır. Kaynaklı birleştirmelerin sertlik dağılımlarını belirlemek için her bir kaynaklı bağlantının kaynak bölgesinin kesit alanı boyunca malzemenin kalınlığının ortasına denk gelecek bir çizgi boyunca birçok noktada 200 g ağırlık kullanılarak Vickers mikro sertlik ölçümleri (HV<sub>0.2</sub>) gerçekleştirilmiştir. Standart enine çekme testi numuneleri hem baz malzemeden hem de kaynaklanmış olan plakalardan çıkarılarak 0.1 mm/dak çekme hızı kullanılarak çekme testleri gerçekleştirilmiştir. Bunlara ek olarak, çekme testinden sonra kırılmış numunelerden hazırlanmış metalografi numuneleri üzerinde de, kaynak bölgesinin mekanik özellikleri ile içyapıdaki değişimler arasında bir bağlantı kurabilmek ve çekme deneyi sonucunda kaynaklı numunelerin kırılma modlarını belirlemek için, detaylı bir optik mikroskop çalışması yapılmıştır.

## III. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIRŞMA

### Mikroyapı

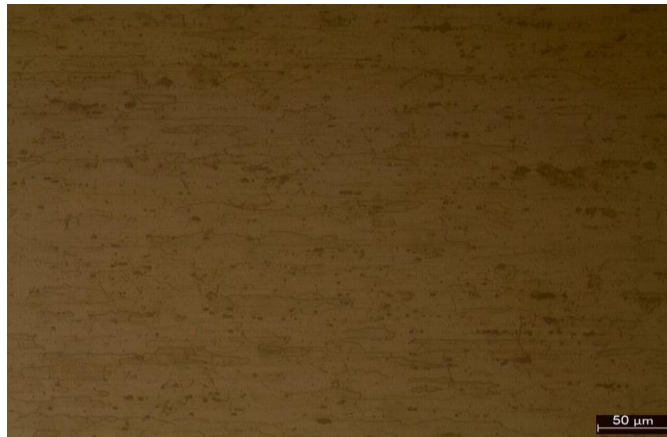
Geleneksel ve darbeli CMT kaynak yöntemleri kullanılarak bu çalışma kapsamında yapılmış olan kaynaklı birleştirmelerden elde edilmiş olan makro resimler Şekil 1'de verilmiştir. Bu resimde görüleceği üzere, her iki kaynaklı birleştirmede de herhangi bir çatlak gözlenmemiştir. Diğer taraftan, her iki yöntemle elde edilen kaynaklı parçaların ergime bölgesinde nispeten yoğun bir porozite oluşumu söz konusudur. Bu durum, Elrefaey [33] tarafından rapor edilen ve çok benzer kaynak parametreleri kullanılarak üretilen CMT kaynaklı 7075-T6 bağlantıların ergime bölgesinde çok az miktarda nispeten küçük porozite oluşumunu bildiren sonuçların aksine bir durum ortaya çıkarmıştır. Bununla birlikte, yukarıda belirttiğimiz çalışmada yazarlar, kaynak öncesi yüzeylerin aseton ile temizlendiğini rapor ederken, bu çalışmada sadece metal fırça kullanarak mekanik olarak bir temizlik gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, CMT ve darbeli CMT ile elde edilen kaynaklı bağlantıların ergime bölgelerinde porozite oluşumunun nedeni, birleştirme işleminden önce uygulanan yüzey temizleme prosedürünün yüzeydeki oksit tabakasının ve diğer yüzey kirliliklerinin uzaklaştırılması için yetersiz olmasıdır. Yoğun porozite oluşumu için diğer bir neden de, bu çalışmada yapılan kaynak işlemleri sonrasında soğuma hızının yüksek olması olabilir.



Şekil 1. Kaynaklı bağlantıların kesitlerini gösteren makro resimler: a) geleneksel CMT ve b) darbeli CMT ark kaynaklı bağlantı.

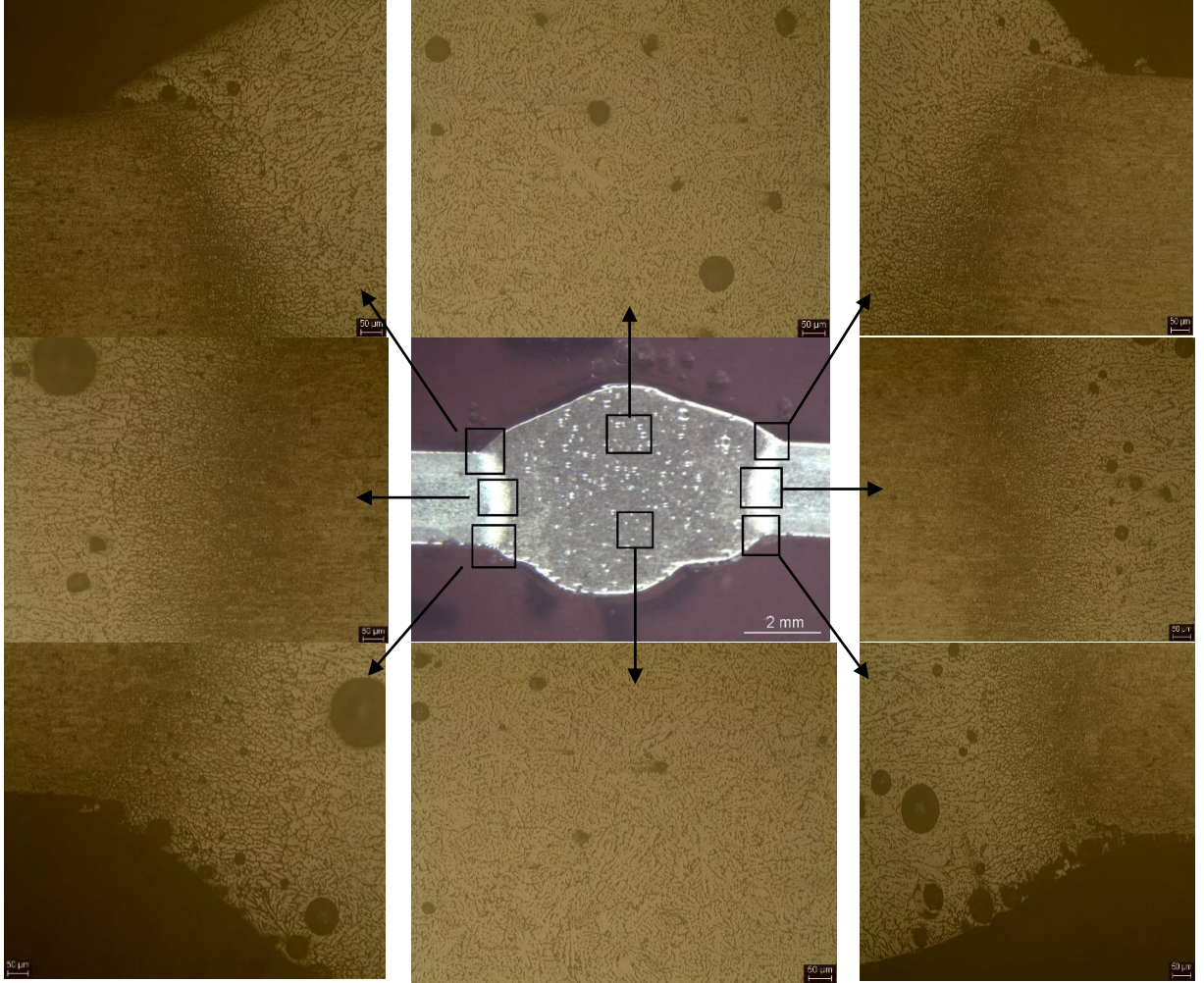
Bu çalışmada kullanılan AA7075-T6 baz malzemenin içyapısı Şekil 2'de verilmiştir. Bu mikro resimden anlaşılacağı üzere, baz malzeme içyapısı, homojen bir şekilde dağılım göstermeyen demir ve silikon bakımından zengin iri partiküller içeren alfa tanelerinden oluşmaktadır. Daha önce yapılmış olan yayınlarda rapor edildiği üzere [13,16,17],  $Al_7Cu_2Fe$ ,  $Al_{12}Fe_3Si$  ve  $Mg_2Si$  partikülleri, alfa matrisinde gelişmiş güzel bir biçimde yönelmişlerdir. AA7075 baz malzemenin içyapısı, ayrıca bu alaşımın T6 temper durumunu alması için yapılan sertleştirme ısı işlemi sonucunda alfa taneleri içerisinde homojen bir biçimde dağılmış çok ince taneli mukavemet artırıcı  $MgZn_2$  çökeltilerini de içermektedir. Ancak, bu sert partiküller ( $MgZn_2$ ) fazlasiyla ince taneli olduklarından (mikron-altı) optik mikroskop altında ve hatta taramalı elektron mikroskopu altında da görülemezdir.

Şekil 3 ve Şekil 4'den açıkça görüleceği üzere, her iki kaynaklı bağlantının ergime bölgesi de, kaynak işleminden sonra meydana gelen katılma sonucu oluşan içinde bazı partiküller içeren dendritik bir yapı sergilemiştir. Ayrıca, daha önce de belirtildiği gibi ergime bölgesinde belirgin miktarda büyük poroziteler açıkça gözlemlenmiştir. Ayrıca yaşlandırma sertleştirilmesi yapılan AA7075-T6 alüminyum alaşımlarının içyapısında (alfa fazı tanelerinin içerisinde homojen dağılmış çok ince taneli) mukavemet artırıcı partiküllerin varlığı söz konusudur. Kaynak işlemi esnasında, kaynak bölgesine verilen ısı girdisi sonucunda, kaynak dikişindeki bu partiküller çözülür ve dendritik bir yapı oluşur, dolayısıyla bu bölgede sertlik düşer. Ayrıca, kaynak dikişinin her iki tarafındaki ısıdan etkilenen bölgelerinde (IEB) bu mukavemet artırıcı ince taneli partiküller difüzyon yoluyla biraraya gelerek kabalaştığı aşırı yaşlanma gerçekleşir. Ek olarak, IEB'lerde matris fazı olan alfa taneleri de irileşir. Buna paralel olarak da hem çökelti partiküllerinin çözüldüğü kaynak dikişinde hem de tane irileşmesinin (aşırı yaşlanmanın) gerçekleştiği IEB'lerde sertlik düşüşünün meydana geldiği gözlemlenmiştir.

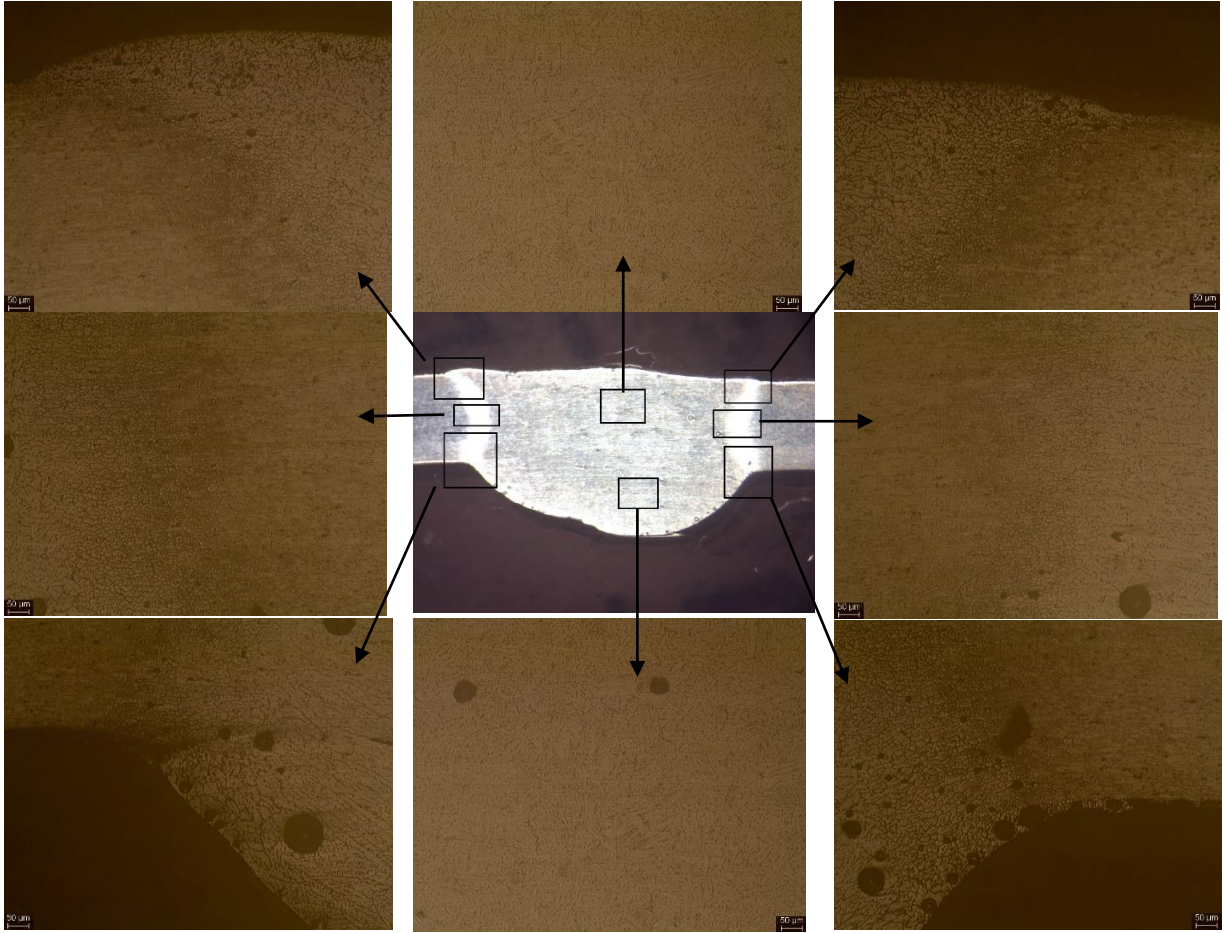


Şekil 2. Baz malzeme içyapısını gösteren mikro resim





Şekil 3. Geleneksel CMT kaynaklı levhaların belirli bölgelerindeki içyapıları gösteren mikro resimler.



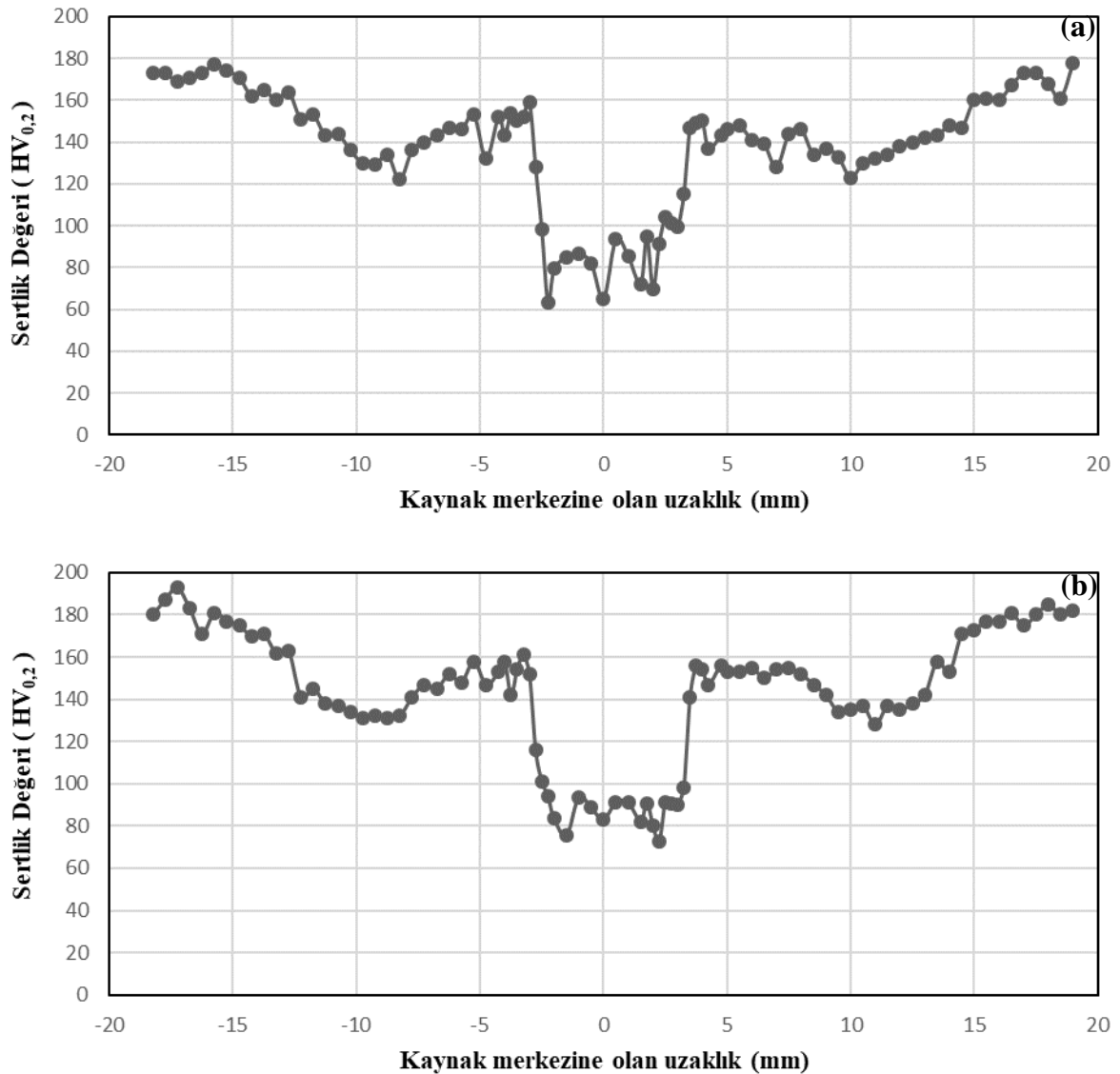
Şekil 4. Darbeli CMT kaynaklı levhaların belirli bölgelerindeki içyapıları gösteren mikro resimler.

#### Mekanik Özellikler

Şekil 5, elde edilen birleştirmelerin sertlik profillerini göstermektedir. Şekilden açıkça görüleceği üzere, her iki bağlantıda da, kaynak bölgesinde sertlik düşüşü meydana gelmektedir. Kaynak bölgesindeki en düşük sertlik değeri yaklaşık 65 HV olarak ergime bölgesinde (kaynak dikişinde) gözlenmiştir. Bu durum şaşırtıcı değildir, çünkü yaşlandırma sertleştirilmesi yapılmış Al alaşımlarının ergitme kaynağında genellikle kaynak bölgesinde sertlik düşüşü meydana gelmektedir [4-7]. Ergime bölgesindeki ve ısıdan etkilenen bölgedeki sertlik kaybının nedeni sırasıyla dendritik yapı oluşumu ve mukavemet artıran çökelti partiküllerinin irileşmesidir. Bu çalışmada kullanılan baz plakasının temper durumu yapay olarak yaşlandırılmış haldedir (T6) ve bu temper durumundaki sertlik esas olarak alfa taneleri içindeki homojen dağılmış sertleştirici çökelti partiküllerinden kaynaklanmaktadır. Bu alaşım, yaşlandırma sonrası, kaynak benzeri bir işlem sırasında yüksek ısıya maruz bırakıldığında, ergime bölgesinde çökelti partiküllerinin çözülmesi ve dendritik bir yapının oluşumu ile IEB'de sertleştirici çökelti partiküllerinin irileşmesi meydana gelmektedir. Bunun sonucu, her iki bölgedeki sertlik değerlerinde bir düşüş gerçekleşmektedir. CMT ark kaynaklı AA7075-T6 plakaları için Elrefaey [33] tarafından da benzer sonuçlar rapor edilmiştir. Bu çalışmada ergime bölgesinde gözlemlenen sertlik değeri, Elrefaey tarafından rapor edilen değerlerden biraz daha düşüktür [33].

Şekil 5' den görüleceği üzere, bu çalışmada üretilen kaynaklı bağlantılarda elde edilen sertlik profilleri, ergitme kaynaklı veya sürtünme karıştırma kaynağı ile birleştirilen AA7075-T6 alüminyum alaşımlarında

gözlemlenen sertlik profillerinden biraz farklıdır. Sürtünme karıştırma kaynaklı AA7075-T6 alüminyum alaşımlarından elde edilen sertlik profilleri incelendiğinde W şeklinde bir sertlik profilinin elde edildiği görülecektir [16]. Hâlbuki bu çalışmada, elde edilen kaynak sonrası sertlik profilleri göz önüne alınırsa, en düşük sertlik değerinin kaynak dikişinde meydana geldiği görülmektedir. Kaynak işlemi esnasında bu bölgede çökelti partiküllerinin çözülmesi gerçekleşmekte ve döküm yapısına benzer dendritik bir yapı oluşmakta, bunun sonucunda en düşük sertlik değerinin bu bölgede olması genellikle karşılaşılan bir durumdur. Bu çalışmadaki bağlantıların kaynak dikişinin her iki tarafındaki aşırı yaşlanmış IEB bölgelerinde bir sertlik kaybı olmasına rağmen, burada meydana gelen sertlik kaybı, geleneksel ergitme kaynaklı veya sürtünme karıştırma kaynaklı AA7075-T6 bağlantılarının IEB bölgelerinde meydana gelen sertlik düşüşleri ile kıyaslandığında daha düşük mertebededir [16]. Öte yandan, elde edilen sertlik profilleri, düşük ısı girdisi söz konusu olan ergitme kaynaklı (elektron ışını kaynaklı veya lazer kaynaklı) yaşlandırma sertleştirilmesi yapılmış Al-alaşımlarında rapor edilen sertlik profillerine benzemektedir [4-7].



Şekil 5. Kaynaklı bağlantıların sertlik profilleri: (a) geleneksel CMT kaynaklı numune ve b) darbeli CMT kaynaklı numune.



Çalışmada yapılan çekme deneyi sonuçları Tablo 2’de özetlenmiştir. Baz malzeme ve kaynaklı parçalardan çıkarılmış olan üç çekme testi numunesi için çekme deneyi yapılmış ve elde edilen üç sonucun ortalaması alınarak tabloda koyu karakterlerle yazılan ortalama bir çekme dayanımı değeri elde edilmiştir. Elde edilen bu ortalama çekme dayanımı değerleri yapılan kaynaklı bağlantıların mukavemet performansları değerlerini belirlemek için kullanılmıştır. Bağlantıların mukavemet performansları aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplanmıştır.

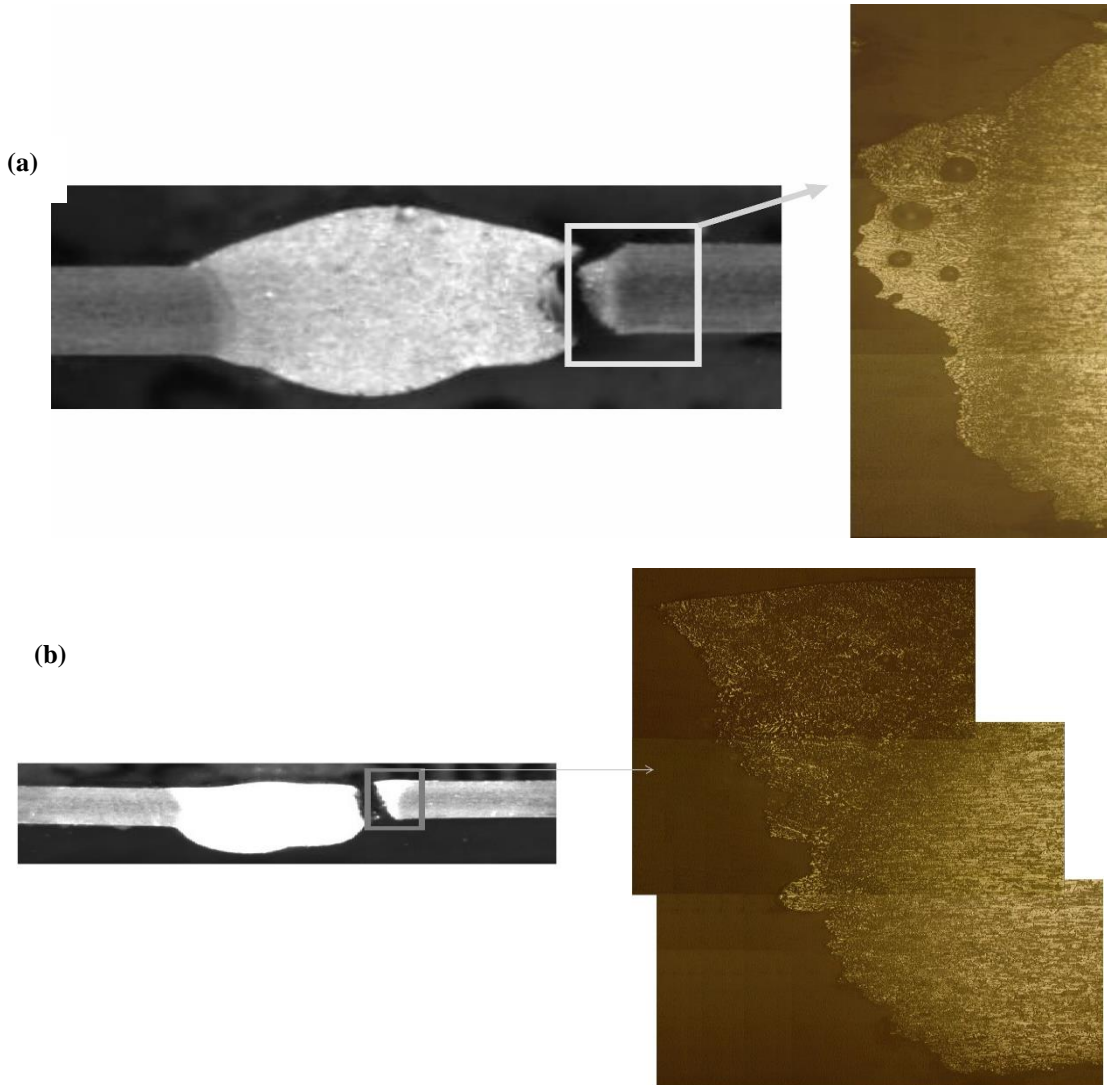
Çekme Mukavemeti Performansı (%) = (Kaynaklı Bağlantının Çekme Mukavemeti / Baz Malzemenin Çekme Mukavemeti) x 100

Tablo 2’den görüleceği üzere, elde edilen geleneksel CMT ve darbeli CMT ark kaynaklı bağlantıların mukavemet performansları değerleri sırasıyla yaklaşık %52 ve 42 olarak bulunmuştur. Bu değerler daha önce Elrefaey rapor edilen çalışmada bulunan değerden daha düşüktür (% 60) [33]. Bunun nedeni, bu çalışmada elde edilen birleştirmelerin ergime bölgelerinde daha fazla miktarda porozite meydana gelmesidir. Ayrıca, bu çalışmada elde edilen kaynaklı birleştirmelerin ergime bölgesinde oluşan poroziteler Şekil 1’den görüleceği üzere, hem daha iri hem de oldukça büyük miktardadır. Bunun nedeni olarak da, bir önceki bölüm olan mikroyapı da tartışıldığı üzere, kaynak öncesi birleştirilecek yüzeylere uygulanan temizlik işleminin yetersizliği olarak düşünülmektedir. Bu sonuç, ayrıca Şekil 5’de verilen sertlik dağılımı ile uyumludur. Şekil 5’de görüleceği üzere, elde edilen bağlantıların ergime bölgelerinde sertlik değeri minimum olup, 65 HV civarındadır ve dolayısıyla bu bölgede baz malzeme sertlik değerine (175 HV) oranla yaklaşık 110 HV’ lik kayda değer bir sertlik düşüşü olmuştur. Buna ilaveten, kaynaklı plakalardan çıkarılan numunelerde elde edilen uzama değeri %0.003 gibi son derece düşüktür. Bu durum, kısmi olarak ergime bölgesinde meydana gelen mukavemet düşüşü ile alakalıdır. Ergime bölgesi içinde mukavemet, baz malzemenin mukavemetinden daha düşük olduğu için uzama sadece enine çekme testi numunelerinin kaynak bölgesi bölümünde gerçekleşir ve numunenin baz malzeme kısımlarında akma durumu gerçekleşmez (test boyunca elastik bölgededir) ve bu durumdan dolayı bu bölgelerin toplam uzamaya bir etkisi olmamaktadır. Ayrıca, kaynaklı bağlantıların kaynak dikişlerindeki mukavemet düşüşü sonucu, kaynak dikişinde gerilme yoğunluğu artmakta ve kırılma düşük mukavemetin olduğu kaynaklı bölgede gerçekleşmektedir (kaynak dikişi ile sınırlı plastik şekil değiştirme sonucu), bu da süneklik seviyesinde çok büyük oranda bir düşüşe yol açmaktadır. Sadece kaynak dikişi ile sınırlı olan bu plastik şekil değiştirme olayı kaynak bölgesinde mukavemet düşüşünün meydana geldiği ergitme kaynaklı ve difüzyon kaynaklı bağlantıların birçoğunda sıklıkla karşılaşılan bir durumdur [2-7,10, 34-36]. Ayrıca, aşırı derecede düşük olan bu uzama değerinin bir diğer sebebi de Şekil 3’de görüleceği üzere, ergime bölgesinde meydana gelen iri boşlukların (porozitelerin) varlığıdır. He ve ark. [37] ortaya koyduğu gibi ergime bölgesi ile sınırlı olan bu lokal plastik deformasyon, porozitelerin varlığı söz konusu ise, porozitelerin etrafında yoğunlaşmaktadır. Dolayısıyla, bu durum da (yani porozitelerde plastik deformasyonun yoğunlaşması) çekme numunesinin kırılmasını hızlandırmakta ve sünekliği dikkate değer oranda düşürülmektedir.

**Tablo 2.** Çekme deneyi sonuçları.

Numune	0.2% Akma Gerilmesi (MPa)	Çekme Gerilmesi (MPa)	Uzama (%)	Çekme Gerilmesi Performansı (%)
Baz Malzeme	526; 550; 541 (539)	589; 605; 597 (597)	14.2; 14.7; 14.9 (14,6)	---
Geleneksel CMT kaynaklı numune	---	304; 307; 315; 323 (312)	0.002; 0.004; 0.005; 0.002 (0.003)	52
Darbeli CMT kaynaklı numune	----	267; 263; 215; 258 (251)	0.004; 0.004; 0.003; 0.004 (0.004)	42

Kaynaklı bağlantılardan çıkarılan ve çekme deneyine tabi tutularak kırılan numuneler üzerinde kırılmanın hangi bölgede ve nasıl gerçekleştiğini belirlemek için detaylı bir metalografik çalışma yürütülmüştür. Bu çalışma sonucunda, kopmanın her iki kaynaklı levhadan çıkarılan numunelerde de ergime bölgesi içinde, ergime bölgesi ve IEB arasındaki geçiş bölgesine yakın bir yerde, meydana geldiği açık bir biçimde görülmektedir (Şekil 6). Bu durum her iki kaynaklı levhanın da, kaynak dikişinde meydana gelen mukavemet düşüşü nedeni ile hiç de şaşırtıcı değildir. Ayrıca, detaylı kırılma resimleri, çatlak ilerlemesinin ve kırılma modunun kaynak dikişinde mevcut iri poroziteler tarafından belirlendiğini ve bunun da gevrek kırılmaya yol açtığını, net bir biçimde göstermiştir. Şekil 6'dan açık bir biçimde görüleceği üzere, numunelerde kopma, çatlağın ergime bölgesi içindeki bir poroziteden diğerine geçerek poroziteler arasında köprü oluşturarak ilerlemesi sonucu ergime bölgesi içerisinde ergime bölgesi-IEB arayüzüne yakın bir bölgede kaynak kesiti boyunca gerçekleşmiştir. Dolayısıyla bu durum, aslında ergime bölgesinin oldukça sünek (çok düşük mukavemetli) olmasına rağmen, kırılan bir kopmaya, sonuç olarak aşırı düşük bir uzama değerine yol açmıştır.



**Şekil 6.** Kırılma bölgelerini gösteren enine çekme deneyi numunelerinin makro resimleri ve dikkörtgen içine alınan kırılma bölgelerinin detayını gösteren daha yüksek büyütme mikro resimleri: a) geleneksel CMT ve b) darbeli CMT. (IEB'nin yanındaki ergime bölgesi içindeki çatlak ilerlemesine ve bir boşluktan diğerine köprü yaparak meydana gelen çatlak büyümesine dikkat ediniz).

#### IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada 2 mm kalınlığa sahip AA7075-T6 Al-alışımı levhalar geleneksel CMT ve darbeli CMT ark kaynağı yöntemleri ile kaynak edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar şunlardır:

- Geleneksel ve darbeli CMT kaynak yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilen kaynak işlemleri sonucunda, her iki kaynak dikişinde de fazlaca büyük poroziteler içeren dendritik bir içyapı ortaya çıkmıştır. Kaynak dikişindeki bu yüksek oranda oldukça iri porozitelerin oluşmasının nedeni, kaynak öncesi kaynaklanacak levhaların yüzeylerinin yetersiz temizlenmesinden dolayıdır.
- Her iki kaynaklı levhada da en düşük sertlik dendritik içyapının gözleendiği kaynak dikişinde ölçülmüştür. Ayrıca, her iki kaynaklı levhada da kaynak dikişinin her iki tarafındaki ısıdan etkilenen bölgelerde (IEB) de sertlik düşüşü gerçekleşmiş, ancak bu sertlik düşüşü kaynak dikişine göre çok daha düşük mertebededir. Bunun geleneksel CMT ve darbeli CMT ark kaynağı yöntemlerinde söz konusu olan düşük ısı girdisi sonucu IEB’de ince taneli bir içyapı oluşumu ve mukavemetlendirici partiküllerin aşırı kabalaşmaması olduğu düşünülmektedir.
- Her iki kaynaklı levhada da çekme deneyi numuneleri kaynak dikişi içerisinde ve IEB’ye yakın kısımda kırılmıştır ve bu en düşük sertlik değerinin kaynak dikişinde olduğu kaynaklı levhaların sertlik profilleri ile uyumludur.
- Geleneksel CMT ve darbeli CMT ark kaynaklı levhaların çekme mukavemeti performanslarının düşük olduğu (sırasıyla yaklaşık %52 ve %42 civarında) ve bu düşük çekme mukavemeti performanslarının hem kaynak dikişinde sertliğin en düşük olması hem de büyük oranda porozite olmasından kaynaklanmaktadır.
- Her iki kaynaklı levha da oldukça düşük süneklik performansı değeri göstermiştir. Bu çok düşük süneklik performansı değerlerinin iki nedeni bulunmaktadır. Bunlardan ilki her iki kaynaklı levhanın da kaynak dikişinde sertliğin en düşük olması sonucu çekme deneyinde numunenin sadece kaynak dikişi bölgesinin plastik şekil değiştirmesidir. İkinci neden ise her iki kaynaklı levhanın kaynak dikişinde büyük ve çok sayıda mevcut porozitenin plastik deformasyonun lokal olarak porozite bölgelerinde yoğunlaşması sonucu kırılmayı hızlandırmasıdır.
- Ayrıca, kaynak dikişinde çatlağın mevcut çok sayıda birbirine yakın büyük poroziteler üzerinden ilerlemesi sonucu porozitelerin çatlak ilerlemesini dikte ettiği, kırılma modunu belirlediği ve gevrek kırılmaya yol açtığı gözlemlenmiştir.

#### KAYNAKLAR

- [1] Anderson, T. (2010). *Welding Aluminium - Questions and Answers: A practical guide for troubleshooting aluminum welding-related problems 2nd edition*, American Welding Society, FL, USA, 1-9.
- [2] Çam, G. & İpekoğlu, G. (2017). Recent developments in joining of aluminum alloys. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 91, 1851-1866.
- [3] Kashaev, N., Ventzke, V. & Çam, G. (2018). Prospects of laser beam welding and friction stir welding processes for aluminum airframe structural applications. *Journal of Manufacturing Processes*, 36, 571-600.
- [4] Pakdil, M., Çam, G., Koçak, M. & S. Erim, (2011) Microstructural and mechanical characterization of laser beam welded AA6056 Al-alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 528, 7350-7356.
- [5] Çam, G. & Koçak, M. (2007). Microstructural and mechanical characterization of electron beam welded Al-alloy 7020”, *Journal of Materials Science*, 42, 7154-7161.
- [6] Çam, G., Ventzke, V. & dos Santos, J. (1999). Characterization of laser and electron beam welded Al-alloys. *Praktische Metallographie*, 36 (2), 59-89.

- [7] Çam G., Ventzke, V., dos Santos, J., Koçak, M., Jennequin, G. & Gonthier-Maurin, P. (1999). Characterisation of electron beam welded aluminium alloys. *Science and Technology of Welding and Joining*, 4, 317-323.
- [8] Çam, G. & Mistıkođlu, S. (2014). Recent developments in friction stir welding of Al-alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23, 1936-1953.
- [9] Çam, G., Güçlüer, S., Çakan, A. & Serindağ H.T. (2009). Mechanical properties of friction stir butt-welded Al-5086 H32 plate. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 40, 638-642.
- [10] Çam, G. (2005). Sürtünme Karıştırma Kaynağı. (SKK): Al-Alaşımaları İçin Geliştirilmiş Yeni. Bir Kaynak Teknolojisi', *Mühendis ve Makine (Engineer and Machinery)*, 46, 30-39.
- [11] Von Strombeck, A., Cam, G., dos Santos, J. F., Venzke, V. & Kocak, M. (2001). A Comparison Between Microstructure, Properties, and Toughness Behavior of Power Beam and Friction StirWelds in Al-Alloys, *The TMS 2001 Annual Meeting Aluminum, Automotive and Joining*, February 12-14, Warrendale, PA, 49-264.
- [12] dos Santos, J. F., Çam, G., Torster, F., Insfran, A., Riekehr, S., Ventzke, V. & Koçak, M. (2000). Properties of power beam welded steel, Al-and Ti alloys: Significance of strength mismatch", *Welding in the World*, 44, 42-64.
- [13] İpekoğlu, G., Kırıl B. G., Erim, S. & Çam, G. (2012). Investigation of the effect of temper condition on friction stir weldability of AA7075 Al-alloy plates. *Materiali in tehnologije*, 46, 627-632.
- [14] İpekoğlu, G., Erim, S., Kırıl, B. G. & Çam, G. (2013). Investigation into the effect of temper condition on friction stir weldability of AA6061 Al-alloy plates", *Kovové materiály*, 51, 155-163.
- [15] G. İpekoğlu, Erim, S., & Çam, G. (2014). Investigation into the influence of post-weld heat treatment on the friction stir welded AA6061 Al-alloy plates with different temper conditions, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45, 864-877.
- [16] İpekoğlu, G., Erim, S. & Çam, G. (2014). Effects of temper condition and post weld heat treatment on the microstructure and mechanical properties of friction stir butt welded AA7075 Al-alloy plates. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 70, 201-213.
- [17] İpekoğlu, G. & Çam, G. (2014). Effects of initial temper condition and postweld heat treatment on the properties of dissimilar friction-stir-welded joints between AA7075 and AA6061 aluminum alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45, 3074-3087.
- [18] Çam, G., İpekoğlu, G. & Serindağ, H. T. (2014). Effects of use of higher strength interlayer and external cooling on properties of friction stir welded AA6061-T6 joints. *Science and Technology of Welding and Joining*, 19, 715-720.
- [19] Bozkurt, Y., Salman, S. & Çam, G. (2013). The effect of welding parameters on lap-shear tensile properties of dissimilar friction stir spot welded AA5754-H22/2024-T3 joints. *Science and Technology of Welding and Joining*, 18, 337-345.
- [20] Çam, G. (2001). Al-Alaşımaları İçin Geliştirilen Yeni Kaynak Yöntemleri. TMMOB Makina Mühendisleri Odası, Kaynak Teknolojisi III. Ulusal Kongresi, 19-20 Ekim, İstanbul, 267-277.
- [21] Günen A., Kanca, E., Demir, M., Cavdar, F., Mistikođlu, S. & Cam, G. (2018). Microstructural and mechanical properties of friction stir welded pure lead. *Indian Journal Of Engineering and Materials Sciences*, 25, 26-32.

- [22] Küçükömeroğlu, T., Şentürk, E., Kara, L., İpekoğlu, G. & Çam, G. (2016). Microstructural and mechanical properties of friction stir welded nickel-aluminum bronze (NAB) alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 25, 320-326.
- [23] Çam, G. (2011). Friction stir welded structural materials: Beyond Al-alloys. *International Materials Reviews*, 56(1), 1-48.
- [24] Çam, G., İpekoğlu, G., Küçükömeroğlu, T. & Aktarer S.M. (2017). Applicability of friction stir welding to steels. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 80, 65-85.
- [25] Çam G., Ventzke, V., dos Santos, J., Koçak, M., Jennequin, G. & Gonthier-Maurin, P. (1999). Characterisation of electron beam welded aluminium alloys. *Science and Technology of Welding and Joining*, 4, 317-323.
- [26] Küçükömeroğlu, T., Aktarer, S.M., İpekoğlu, G. & Çam, G. (2018). Mechanical properties of friction stir welded St 37 and St 44 steel joints. *Materials Testing*, 60, 1163-1170.
- [27] Küçükömeroğlu, T., Aktarer, S.M., İpekoğlu, G. & Çam, G. "Microstructure and mechanical properties of friction stir welded St52 steel joints", *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 25, 1457-1464.
- [28] Selvi, S., Vishvaksean, A. & Rajasekar, E. (2018). Cold metal transfer (CMT) technology - An overview. *Defence Technology*, 14, 28-44.
- [29] Pickin, C.G. & Young, K. (2006). Evaluation of cold metal transfer (CMT) process for welding aluminium alloy. *Science and Technology of Welding and Joining*, 11, 583-585.
- [30] Cornacchia, G., Cecchel, S. & Panvini, A. (2018). A comparative study of mechanical properties of metal inert gas (MIG)-cold metal transfer (CMT) and fiber laser-MIG hybrid welds for 6005A T6 extruded sheet. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 94, 2017-2030.
- [31] Gungor, B., Kaluc, E., Taban, E. & Şık, A. (2014). Mechanical and microstructural properties of robotic cold metal Transfer (CMT) welded 5083-H111 and 6082-T&51 aluminum alloys, *Materials & Design*, 54, 207-211.
- [32] Cong, B., Ding, J. & Williams, S. (2015). Effect of arc mode in cold metal transfer process on porosity of additively manufactured Al-6.3%Cu alloy. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 76, 1593-1606.
- [33] Elrefaey, A. (2015). Effectiveness of cold metal transfer process for welding 7075 aluminium alloys. *Science and Technology of Welding and Joining*, 20, 280-285.
- [34] Koçak, M., Pakdil, M. & Çam, G. (2002). Fracture behaviour of diffusion bonded Ti-alloys with strength mismatch. *Science and Technology of Welding and Joining*, 7, 187-196.
- [35] Çam, G., Koçak, M., Dobi, D., Heikinheimo, L. & Siren, M. (1997). Fracture behaviour of diffusion bonded bimaterial Ti-Al joints. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2(3), 95-101.
- [36] İpekoğlu G., Akçam, Ö. & Çam, G. (2018). Effect of plate thickness on weld speed in friction stir welding of AA6061-T6 Al-alloy plates. *The Paton Welding Journal*, 12, 77-82.
- [37] He, E., Liu, J., Lee, J., Wang, K., Politis, D.J., Li, C. & Wang, L. (2018). Effect of porosities on tensile properties of laser-welded Al-Li alloy: an experimental and modelling study", *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 95, 659-671.



*Araştırma Makalesi - Research Article*

## **Dönen Makinelerde Eksenel Kaçıklık ve Dengesizliğin Titreşim Analizi**

Necdet Alçelik<sup>1\*</sup>, Menderes Kam<sup>2</sup>

*Geliş / Received: 02/01/2020*

*Revize / Revised: 08/02/2020*

*Kabul / Accepted: 14/02/2020*

### **ÖZ**

Dönen makine parçalarına dinamik kuvvetlerin etki etmesiyle bu parçalar üzerinde farklı frekans ve genlikte titreşim oluşabilmektedir. Çok küçük boyuttaki titreşimler rezonansa neden olurken büyük boyutlu titreşimler gürültünün oluşmasına neden olmaktadır. Dönen makine üzerinde eksen kaçıklığı ve dengesizlik ihmal edilemeyecek öneme sahip arızalardır. Eksen kaçıklığı ve dengesizliğin sebep olduğu titreşimler dönen miller aracılığı ile rulmanlı yataklara aktarılır. Bu çalışmada 1380 d/d sabit devirde dönen bir elektrik motorundan hareket alan yatak eksenini kaçık imal edilmiş bir dönen makine-mil sisteminin eksenel kaçıklığının ve dengesizliğinin titreşime olan etkileri deneysel olarak incelenmiştir. Dönen makine üzerinde 8 adet deney yapılmış ve elde edilen veriler, dört kanallı VIBROTEST 80 model FFT analizi yapabilen veri toplama cihazı ile alınmıştır. Titreşim verilerinin toplam ortalaması, kare ortalamalarının karekökü (RMS) yöntemi ile belirlenmiştir. Alınan bu veriler ışığında titreşim verilerinin tahammül edilebilir sınırlar içinde olup olmadığı değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler- Dengesizlik, Dönen Makine, Eksen Kaçıklığı, Titreşim**

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: [nejdethredsteel@gmail.com](mailto:nejdethredsteel@gmail.com) (<https://orcid.org/0000-0002-3551-826X>)

Makine Mühendisliği ABD, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye

<sup>2</sup>İletişim: [mendereskam@duzce.edu.tr](mailto:mendereskam@duzce.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0002-9813-559X>)

Makine ve Metal Tek., Dr. Engin PAK Cumayeri Meslek Yüksekokulu, Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye

## Vibration Analysis of Axis Misalignment and Unbalance in Rotating Machineries

### ABSTRACT

Due to the dynamic forces acting on the rotating machine parts, vibrations of different frequency and amplitude can occur on these parts. Very small vibrations cause resonance while large vibrations cause noise. Axis misalignment and unbalance on the rotating machine are important failures. Vibrations cause to axis misalignment and unbalance and transfer to the rolling bearings employing rotating shafts. In this study, the effects of axial misalignment and unbalance of a rotating machine-shaft system resulting from a rotating electric motor at a constant speed of 1380 rev/min were investigated experimentally. Eight experiments were performed on the rotating machine and the data were obtained by the aid of four-channel VIBROTEST 80 model FFT analysis data collection device. The total average of the vibration data was calculated by the Root Mean Square (RMS) method. In the light of these data, it was evaluated whether the vibration values are within acceptable-limits or not.

**Keywords-** *Axis misalignment, Rotating Machinery, Unbalance, Vibration*



## I. GİRİŞ

Mekanik sistem içerisinde hareketli parçaların bir araya gelmesiyle oluşmuş ve dönme işlemini yapan makineler dönen makineler adı verilmektedir. Dönen makinelerin çalışma şartlarını ortaya çıkarmak için kullanılan parametreler; sıcaklık, yağ analizi, akıntı-sızıntılar, basınç, gürültü ve titreşimdir [1, 2]. İşin pratiğinde, titreşimin olmaması oldukça zordur. Titreşim, hareketli parçaları olan makineye bağlı yapılarda dinamik kuvvetlerin etkisiyle makinenin bütün parçaları üzerinde çeşitli frekans ve genlikte oluşabilmektedir. Dönen makineler üzerinde zamanla aşınma ve hasara neden olan bu titreşimler, çoğu zaman makinenin uzun süre çalışmamasına da neden olabilmektedir. Genellikle boyutu çok küçük olan titreşimler rezonans meydana getirirken, boyutu büyük titreşimler gürültüye sebep olmaktadır [2].

Dönen makineler üzerinde birçok arıza gözlemlenmesine rağmen, eksen kaçıklığı ve dengesizlik ihmal edilemeyecek öneme haiz arızalardan iki tanesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu arızaların sebep olduğu titreşimlerin etkisi dönen miller vasıtası ile yuvarlanmalı yataklara aktarılır. Yataklardan titreşim değerlerinin alınması ile dönen makinelerin içyapısında meydana gelen değişimler kolaylıkla belirlenebilir. Bir algılayıcı tarafından alınan titreşim verileri zaman ve frekans ortamına ayrıştırılır. Dönen makinenin parçalarının zaman ve frekans ortamındaki davranışları bu yolla tayin edilebilmektedir. Değişik arızaların sebep olduğu titreşim frekansları da farklı olduğu için dönen bir makinede oluşan titreşim değerleri analiz edilerek belirlenebilir. Eksen kaçıklığı dönen makinelerde gerçek manada daima vardır. Genel itibarıyla eksen kaçıklığının dönen millerde ve onları bağlayan kaplinler, V-kayışları, ara bağlayıcılar arasında olduğu düşünülmektedir. Fakat dönen milin yataklarında ve dönen makinenin diğer noktalarında da ortaya çıkabilmektedir [3]. Dönen makinelerin tüm donanımlarında meydana gelen mekanik bozulmaların yarısına yakın kısmını eksen kaçıklığı meydana getirmektedir. Mil, kaplin veya yuvarlanmalı yataklar (rulmanlar) merkezlerinden bütünüyle ayarlanmadığında eksenden kaçık hale gelebilmektedirler. Eksen kaçıklığı, iç, paralel ve açısız olmak üzere 3 çeşittir [4]. Dönen makinelerde dönen parçalar tarafından meydana getirilen bütün kuvvetlerin uyum halinde olmasına denge (balans) denir. Bu uyum durumu herhangi bir değişime maruz kalırsa balanssızlık ortaya çıkar. Balanssızlık dönen makinelerde görülen en geniş titreşim halidir [3]. Balanssızlık, ağırlık merkezi ile dönme merkezinin aynı olmaması durumunda ortaya çıkar [5]. Dengesizlik, dönen makinelerin devrinin yükselerek atalet kuvvetlerinin oluşmasına, akabinde gürültünün ortaya çıkmasına, makinelerin performansının ve ömrünün olumsuz bir şekilde etkilenmesine neden olabilmektedir. Dengesizliğe sebep olan atalet kuvvetlerinin etkisinin en aza indirilebilmesi için ya atalet kuvvetlerinin kaldırılması ya da kütle dengelemesinin yapılması gerekmektedir. Kütle dengelemesi yapılmasıyla birlikte, makinelerin hareketli kısımlarında oluşan atalet kuvvetlerinin bileşkesinin ve bu kuvvetlerin oluşturduğu momentlerinin bileşkesinin sıfır olması istenmektedir [6]. Dengesizlik statik, moment ve dinamik olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır [7].

Dönen makinelerde titreşim analizi; yanlış doğrultulama, elektrikli arızalar, dişli ve rulman hasarları, dengesizlik, aksel hizasızlık, mekanik gevşeklik gibi durumlarda problemin kaynağını bulmak için kullanılan bir yöntemdir [8]. Titreşim analizi yaparken dikkate alınan iki bileşen vardır. Bunlar; frekans (belirli bir zaman periyodunda olayın oluş sayısı) ve genliktir (titreşim sinyalinin boyutu) [9]. Titreşimin meydana geldiği frekans, kusurun kaynağını gösterir. Başka bir anlatımla bilinen bazı kusurlar bazı frekansları da meydana getirmektedir. Titreşim sinyalinin genliği ise hatanın kapsamı hakkında bize bilgi verir. Genliğin yükselmesi ile hatanın yükseldiğinin sonucuna varılabilir. Dönen makinelerde kusur oluştuğunda ikaz olarak en iyi bilgiyi titreşim sinyalleri verirler [8].

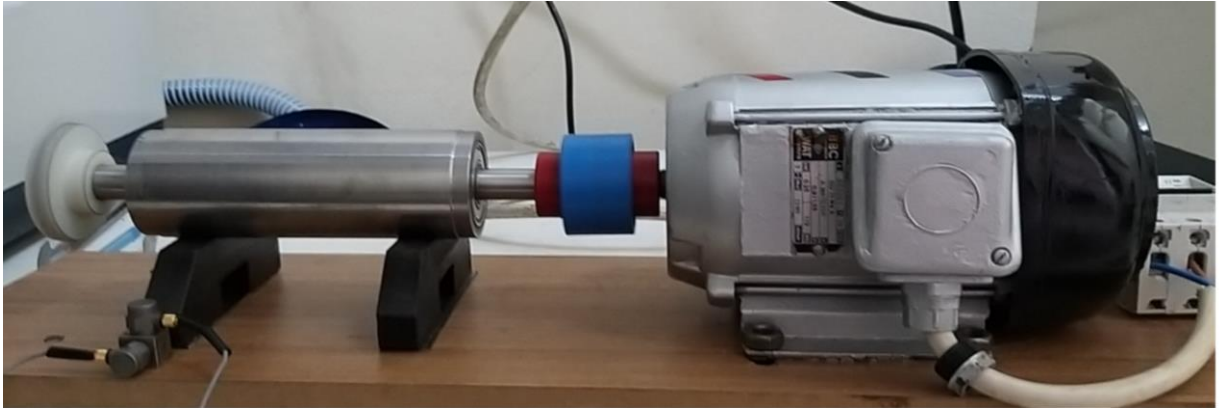
Literatürde yapılan çalışmalarda; R. Gohar ve N. Aktürk iki adet açısız bilyeli rulman ile yataklanmış bir mil-rulman sisteminde geometrik olarak hatasız ve bilezikleri eksenden hizasız rulmanların titreşimlerini gözlemlenmişlerdir [10]. Karadoğan ve Belek, laboratuvar ortamında bir fan üzerinde kontrollü bir şekilde gevşeklik, balanssızlık ve eksen kaçıklığı meydana getirerek, bu arızaların titreşim spektrumundaki durumlarını incelemişlerdir [11]. Hariharan ve Srinivasan, eksen kaçıklığı kusurunu gözlemleyebilmek için dönen bir makine elemanına uçayaklı elastik kaplin kullanarak rulman yataklı bir shaft bağlantısı kurmuşlardır [12]. Xu ve Marangoni, eksen kaçıklığı ve dengesizlik tesiri altında esnek kaplin bağlantılı motor-rotor düzeneğinin reaksiyonlarını kriter alan bir düzenek üzerinde çalışmışlardır [13]. Köse, yaptığı çalışmada, dönen makinelerde dengesizlik, kaplin ayarsızlığı, mekanik çözülme, dişli, rulman, kaymalı yatak, kayış ve motor arızalarının FFT spektrum grafiklerini, örneklerle açıklamıştır [15]. Sinha ve arkadaşları, iki rulmanlı dönen bir makineyi esnek

kaplin kullanarak bir elektrik motoruna bağlamışlar ve bu dönen makine üzerinde balanssızlık ve eksenel kaçıklıktan dolayı oluşan etkileri incelemişlerdir. Tatbik ettikleri bu yöntemle oluşan hataların belirlenmesinde olumlu neticeler elde etmişlerdir [16]. Orhan yaptığı çalışmasında, fan ve pompa grubundan oluşan bir makine düzeneğinde belli zaman aralıklarında titreşim ölçümleri gerçekleştirmiştir. Test sonucu temin ettiği dataları frekans analizi yöntemi ile değerlendirerek makinelerde oluşabilecek balanssızlık, mekanik gevşeklik, eksenel ayarsızlık ve rulman kusurlarının daha oluşmaya başlamadan belirlenebildiğini göstermiştir [17]. Kalkat ve Yiğiter, iki ucundan rulmanlarla yataklardıkları şaft üzerinde dengesizlikleri gözlemlemişler ve dengeye getirilen bu düzenek üzerinde titreşimlerin azaldığını söylemişlerdir [18]. Kiran Kumar ve arkadaşları, dönen makinelerdeki balanssızlık kusurlarını belirleyebilmek için kurdukları bir rotor deney düzeneği üzerinde inceleme yapmışlardır [19].

Yapılan bu deneysel çalışmada ise 1380 d/d sabit devirde dönen bir elektrik motorundan hareket alan eksenel kaçık imal edilmiş bir dönen makine sisteminin eksenel kaçıklık ve dengesizliğinin titreşime olan etkileri incelenmiştir. Dönen bir makine üzerinde 8 adet deney yapılmıştır. Her deney, 15 s süre için titreşim verilerinin toplam ortalaması, kare ortalamalarının karekökü (RMS) yöntemi ile belirlenmiştir. Dönen makinenin titreşim verileri, üç eksende yatay doğrultuda ( $x$ - $Ch_1$ ), dikey doğrultuda ( $y$ - $Ch_2$ ) ölçüm yapabilmek için Brüel & Kjaer 4527 model piezoelektrik ivmeölçer ile iki eksende ( $Ch_1$ - $x$ ,  $Ch_2$ - $y$ ) alınmıştır. Tüm deneyler için yatay ( $x$ ) yönde  $Ch_1$  kanalından elde edilen  $a_{rms}$  titreşim değerlerinin en büyük olduğu, dikey ( $y$ ) ekseninde  $Ch_2$  kanalından elde edilen titreşim değerlerinin ise en küçük olduğu görülmüştür. Aynı zamanda en küçük  $a_{toplam}$  değeri  $D_4$ 'te elde edilirken,  $D_8$ 'de, en yüksek  $a_{toplam}$  değeri elde edilmiştir.

## II.MATERYAL VE METOT

Tüm deneyler sabit devir sayısı (1380 d/d) kullanılarak elektrik motorundan mekanizmaya tahrik verilerek yapılmıştır. Şekil 1'de deney düzeneğinin resmi verilmiştir.



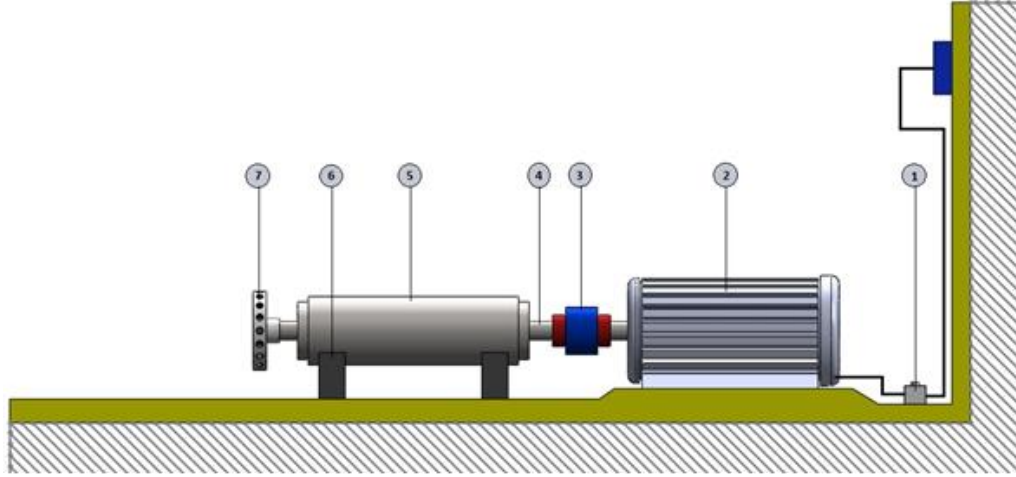
Şekil 1. Deney düzeneğinin resmi

Şekil 1'de görülen deney düzeneğinde; 8 adet deney yapılmış ve ivmeölçerler kullanılarak iki eksende ( $x$ - $y$ ) ölçüm alınmıştır. Yapılan deneyler şu şekildedir;

1. deney; yatak eksen kaçıklığında,
2. deney; yatak eksen kaçıklığında balanssızlık (balans ayar diski üzerinde tek somun ile),
3. deney; yatak eksen kaçıklığında balanssızlık (balans ayar diski üzerinde karşılıklı iki somun ile),
4. deney; yatak eksen kaçıklığında balanssızlık (balans ayar diski üzerinde iki somun yanyana),
5. deney; açısız eksen kaçıklığında ve yatak eksen kaçıklığında,
6. deney; açısız eksen kaçıklığında ve yatak eksen kaçıklığında balanssızlık (balans ayar diski üzerinde tek somun ile),
7. deney; açısız eksen kaçıklığında ve yatak eksen kaçıklığında balanssızlık, (balans ayar diski üzerinde karşılıklı iki somun),

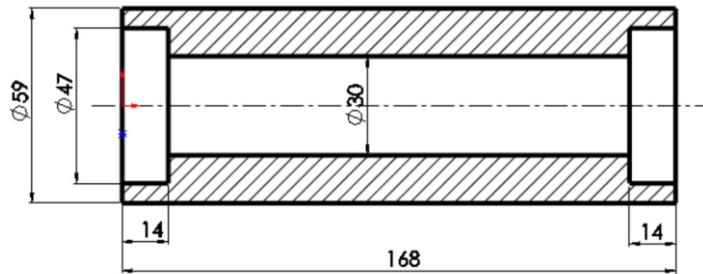
8. deney; açısal eksen kaçıklığında ve yatak eksen kaçıklığında balanssızlık, (balans ayar diski üzerinde iki somun yanyana) şeklinde yapılmıştır.

Şekil 2’de deney düzeneğinin şematik görünümü görülmektedir.



Şekil 2. Proje düzeneğinin şematik görünümü (1-K-otomat, 2-Elektrik motoru, 3- Kaplin, 4- Rulmanla yataklarılandırılmış mil, 5- Ekseni kaçık yuvarlanmalı rulman yataklarının bulunduğu etli boru, 6-V-yataklar, 7-Balans ayar diski)

Şekil 3’te ekseni kaçık yuvarlanmalı yatakların bulunduğu etli borunun kesit görünüşü ve ölçüleri görülmektedir.



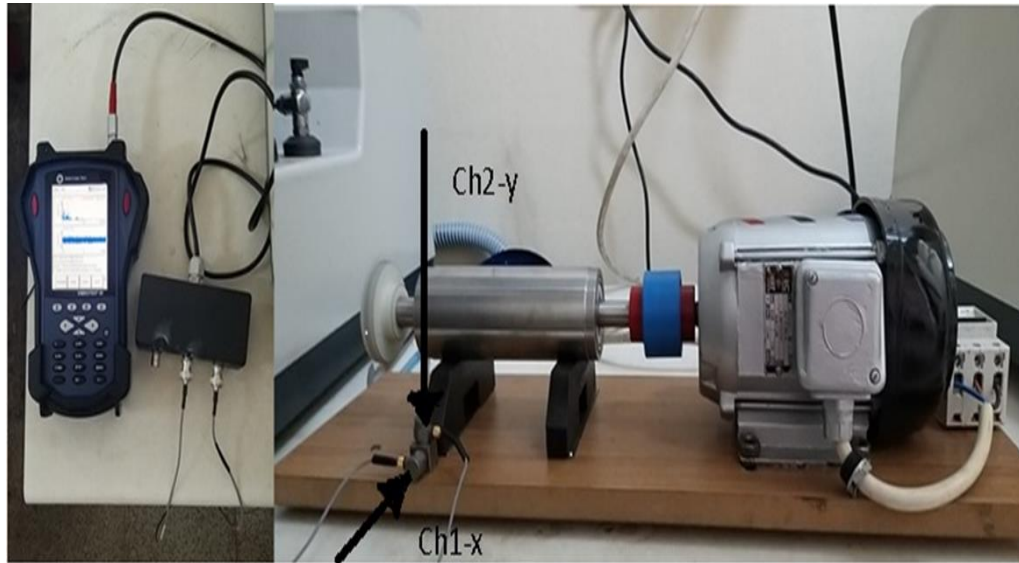
Şekil 3. Ekseni kaçık yuvarlanmalı yatakların bulunduğu etli borunun kesit görünüşü ve ölçüleri

Deneysel çalışmada kullanılan elektrik motorunun teknik özellikleri Şekil 4’te görülmektedir.



Şekil 4. Elektrik motorunun teknik özellikleri

Şekil 5'te titreşim ölçümünde kullanılan ekipmanlar görülmektedir. Titreşim ölçüm verileri, üç eksenli piezoelektrik ivmeölçere sahiptir.



Şekil 5. Titreşim ölçümünde kullanılan ekipmanlar

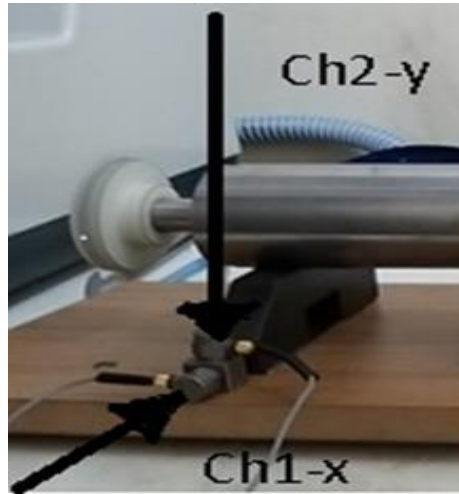
Veriler dört kanallı VIBROTEST 80 model FFT analizi yapabilen veri toplama cihazı ile alınmıştır. Cihaz Brüel & Kjaer yazılım ve donanım sistemine sahiptir. Veriler Hanning filtreleme yöntemi ile 6400 Hz çözünürlükte filtrelenerek analiz edilmiştir. Deneylerde 5 kHz'e kadar olan titreşim verileri alınmıştır. Titreşim verilerinin toplam ortalaması, kare ortalamalarının karekökü (RMS) yöntemi ile belirlenmiştir. Birimi  $m/s^2$ 'dir. Makine titreşim verileri, yatay doğrultuda ( $x-Ch_1$ ), dikey doğrultuda ( $y-Ch_2$ ) ölçüm yapabilen Brüel & Kjaer 4527 model piezoelektrik ivmeölçer ile iki eksenle ( $Ch_1-x$ ,  $Ch_2-y$ ) alınmıştır.

Deney düzeneğinde verileri almada kullanılan ivmeölçerlerin özellikleri Tablo1 'de verilmiştir.

**Tablo1.** İvmeölçerlerin özellikleri

<b>İvme Ölçer Tipi</b>	Brüel&Kjaer 4527
<b>Frekans Aralığı (Hz)</b>	0.3 – 100000
<b>Hassasiyet (mV/g)</b>	10
<b>Sıcaklık Ölçüm Aralığı (°C)</b>	- 60 ile180
<b>Ağırlık (gr)</b>	6
<b>Elektrik Bağlantısı (UNF)</b>	1-4 28
<b>Rezonans Frekansı (kHz)</b>	30

İvmeölçer dönen makinenin yatakladığı tabla üzerinde yatak hizasına yapıştırılarak montajı yapılmıştır. Şekil 6'da ivme ölçerin yatay doğrultuda (x-Ch<sub>1</sub>) ve dikey doğrultuda (y-Ch<sub>2</sub>) eksenleri görülmektedir.



Şekil 6. İvmeölçerlerin yatay doğrultuda (x-Ch<sub>1</sub>) ve dikey doğrultuda (y-Ch<sub>2</sub>) eksenleri

### III. BULGULAR ve TARTIŞMA

Deneyisel çalışmada 1380 d/d'da sabit devirde dönen bir makine üzerinde 8 adet deney yapılmıştır. Deneylerde kullanılan parametreler ise Tablo 2' de verilmiştir.



**Tablo 2.** Deneylerde kullanılan parametreler

Deneyler	Deneylerde Kullanılan Parametreler
D <sub>1</sub>	Yatak Eksen Kaçıklığında
D <sub>2</sub>	Yatak Eksen Kaçıklığında Balanssızlık (Balans Ayar Diski Üzerine Tek Somun Takılarak)
D <sub>3</sub>	Yatak Eksen Kaçıklığında Balanssızlık (Balans Ayar Diski Üzerine karşılıklı iki Somun Takılarak)
D <sub>4</sub>	Yatak Eksen Kaçıklığında Balanssızlık (Balans Ayar Diski Üzerine iki Somun Yan yana Takılarak)
D <sub>5</sub>	1 mm Açısal Eksen Kaçıklığında ve Yatak Eksen Kaçıklığında
D <sub>6</sub>	1 mm Açısal Eksen Kaçıklığında ve Yatak Eksen Kaçıklığında Balanssızlık (Balans Ayar Diski Üzerine Tek Somun Takılarak)
D <sub>7</sub>	1 mm Açısal Eksen Kaçıklığında ve Yatak Eksen Kaçıklığında Balanssızlık (Balans Ayar Diski Üzerine karşılıklı iki Somun Takılarak)
D <sub>8</sub>	1 mm Açısal Eksen Kaçıklığında ve Yatak Eksen Kaçıklığında Balanssızlık (Balans Ayar Diski Üzerine iki Somun Yan yana Takılarak)

Deneylerden elde edilen titreşim verilerinin karşılaştırılabilmesi amacıyla, her bir deney için ivmeölçerin her bir kanalı ile ölçülen ivme değerlerinin kare ortalamalarının karekökü (rms) hesaplanmıştır. Her bir kanaldan elde edilen zaman bölgesi ivme değerlerinin ortalama karekök değerleri (rms), Eşitlik 1'de verilen denklem ile hesaplanmıştır [20, 21, 22, 23].

$$a_{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n a_k^2} \quad (1)$$

Burada;

$a_{rms}$  : İvme değerlerinin ortalama karekökü (m/s<sup>2</sup>),

$a_k$  : Zaman bölgesi verilerinin k'ncı değeri (zaman bölgesinde tüm eksenlerde ivme ölçerden sayısal olarak alınmıştır),

n= Zaman bölgesi ivme değerlerinin sayısı (15 s süre için n = 32 768)

Tüm deneylerde iki eksen (x, y), ivmeölçerin Ch<sub>1</sub> ve Ch<sub>2</sub> kanallarında alınan titreşim verilerinin ortalama karekökü ( $a_{rms}$ ), Eşitlik 1'e göre hesaplanmıştır. Tablo 3'de sabit devir sayısına bağlı olarak, tüm kanallardan elde edilen verilere göre hesaplanan  $a_{rms}$  titreşim değerleri verilmiştir.

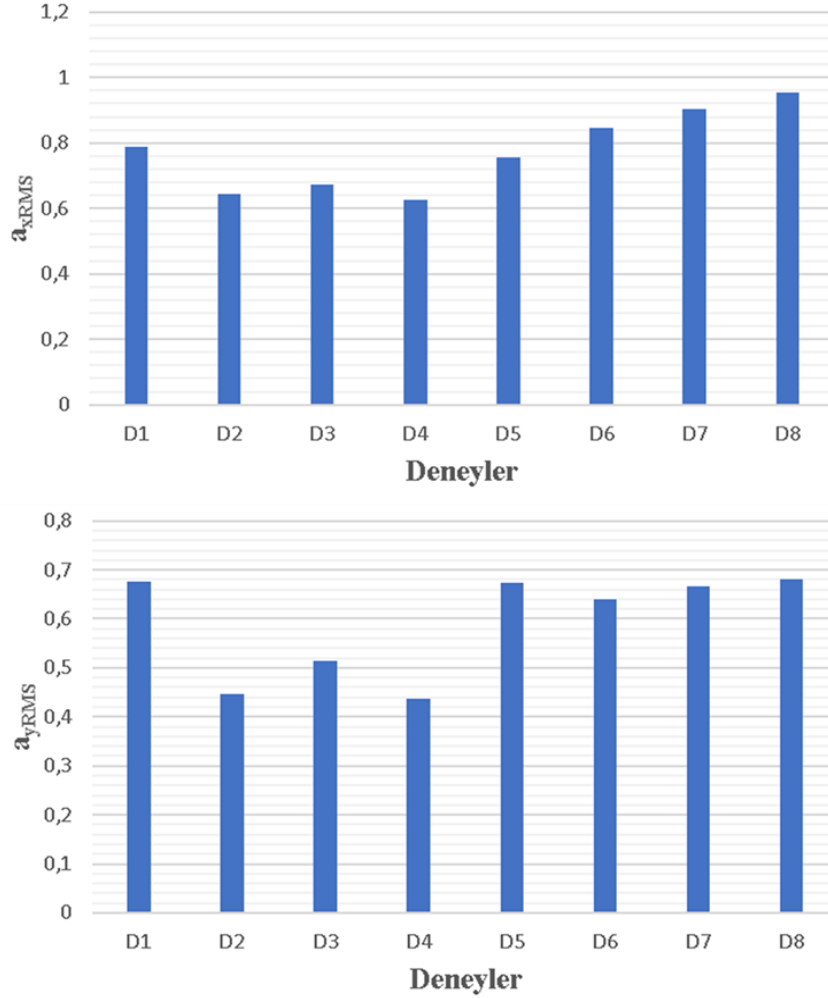
**Tablo 3.** Devre bağı olarak, tüm kanallardan elde edilen verilere göre hesaplanan  $a_{rms}$  titreşim değerleri

Deney Kodu	$Ch_1$ (x) ( $m/s^2$ )	$Ch_2$ (y) ( $m/s^2$ )
D <sub>1</sub>	0.7867	0.6754
D <sub>2</sub>	0.6447	0.4477
D <sub>3</sub>	0.6738	0.5136
D <sub>4</sub>	0.6277	0.4362
D <sub>5</sub>	0.7575	0.6737
D <sub>6</sub>	0.8442	0.6400
D <sub>7</sub>	0.9024	0.6672
D <sub>8</sub>	0.9529	0.6810

Tüm deneyler için x, y eksenlerinde genel olarak,  $a_{rms}$  titreşim değerleri D<sub>4</sub>'e kadar azalıp, daha sonra artmaya başlamıştır.

Tüm deneyler için yatay (x) yönde  $Ch_1$  kanalından elde edilen titreşim değerlerinin en büyük olduğu, dikey (y) ekseninde  $Ch_2$  kanalından elde edilen titreşim değerlerinin ise en küçük olduğu Şekil 7'de görülmektedir.





Şekil 7. Tüm deneyler için yatay (x) yönde  $Ch_1$  kanalından ve dikey (y) yönde  $Ch_2$  kanalından elde edilen titreşim değerleri

Bu durum, atalet kuvvetlerinin yatay ekseninde en büyük, dikey ekseninde ise en küçük olduğunu ve makinenin yatay eksenine dikey eksenine göre daha fazla salınım yaptığını göstermektedir [24].

Dönen makinenin sabit 1380 d/d'sı için, tüm eksenlerden alınan titreşim verileri Eşitlik 2 kullanılarak düzenlenmiş ve toplam ortalama titreşim değerleri ( $a_{toplam}$ ) elde edilmiştir.

$$a_{toplam} = \sqrt{a_{rms(x)}^2 + a_{rms(y)}^2} \quad (2)$$

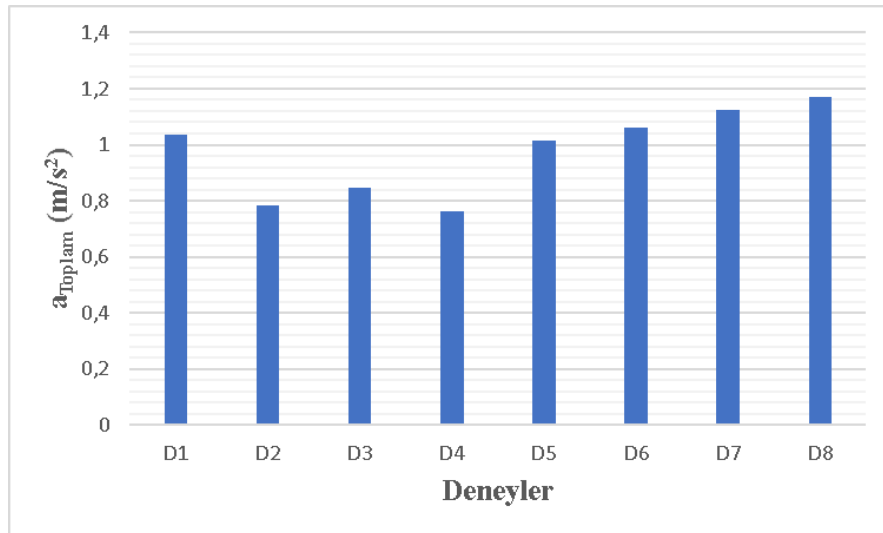
Tablo 4'de görüldüğü gibi tüm eksenlerdeki  $a_{toplam}$  değerlerini elde etmek için, her bir eksenindeki kare ortalamalarının karekökü (rms) ivme değerleri kullanılmıştır [20, 21, 22, 23].

**Tablo 4.** Tüm eksenlerdeki  $a_{\text{toplam}}$  değerleri

Deney Kodu	$a_{\text{toplam}}$ (m/s <sup>2</sup> )
D <sub>1</sub>	1.03694
D <sub>2</sub>	0.78491
D <sub>3</sub>	0.84726
D <sub>4</sub>	0.76421
D <sub>5</sub>	1.01382
D <sub>6</sub>	1.05946
D <sub>7</sub>	1.1223
D <sub>8</sub>	1.17129

Burada;  $a_{\text{toplam}}$  toplam titreşim ortalama değeri,  $a_{\text{rms}}$  (x) ve  $a_{\text{rms}}$  (y), ise sırasıyla yatay ve dikey yönlerdeki kare ortalamalarının karekökü (rms) ivme değerleridir.

Şekil 8'de D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub>, D<sub>6</sub>, D<sub>7</sub> ve D<sub>8</sub> için elde edilen,  $a_{\text{toplam}}$  değerlerinin grafiği görülmektedir.



**Şekil 8.** D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub>, D<sub>6</sub>, D<sub>7</sub> ve D<sub>8</sub> için elde edilen,  $a_{\text{toplam}}$  değerlerinin grafiği

En küçük  $a_{\text{toplam}}$  değeri D<sub>4</sub>'te elde edilirken, D<sub>8</sub>'de, en yüksek  $a_{\text{toplam}}$  değeri elde edilmiştir. D<sub>1</sub> deneyinde ortaya çıkan titreşim ortalama değeri, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub> ve D<sub>5</sub>'deki verilere kıyasla % 32, % 22, % 36 ve % 2 oranlarında daha yüksek olduğu ve D<sub>6</sub>, D<sub>7</sub> ve D<sub>8</sub>'deki verilere göre ise % 2, % 8 ve % 11 oranlarında daha düşük

değerler olduğu görülmüştür. Titreşim karakteristikleri, makine performansı hakkında en önemli ve detaylı bilgileri verebilmektedir [1]. Hareketli parçaları olan makinelerde ve makineye bağlı olan yapılarda dinamik kuvvetlerin etkileri nedeniyle oluşan titreşim sonucunda dönen makine sistemlerinde eksen kaçıklığı dengesizlik vb. oluşabilir. Bu nedenle bu sistemlerin bileşenleri farklı frekans ve genlikte titreşebilir. Oluşan bu titreşim, sistemin bağlantı noktalarından parçayı zorlayacak şekilde sistemin yapısal özelliklerini etkilemektedir. Özellikle oluşan titreşim, sistemin doğal frekansları ile çakışması durumunda sistemin tasarım limitlerini zorlamaya başlayacaktır. Parçanın çalışma ömrü titreşimin bu etkileri ile azalmakta, parçanın oluşturduğu titreşim ve ses zamanla artmaktadır. Oluşan titreşimlerin sonucunda ise aşınma ve hasar oluşabilmektedir [2,25]. Temel bir titreşim analizi ile rulmanlarda hasar ve bozulma, dişlilerde hasar, mekanik gevşeklikler, aşınma, dönen millerde eksen kaçıklığı ve dengesizlik gibi mekanik arızaların tespiti yapılabilir. Bunlara ek olarak paralel/eksenel kaçıklık ve balanssızlık (unbalance) tespitinin yapılabilmesi ile erken oluşabilecek mil ve rulman hasarları da önlenmektedir. Titreşim analizi milin eksen kaçıklığının giderilmesi ve özensiz balans alınması gibi hatalı bakım uygulamalarının tespitinde kullanılmaktadır [26]. Bu çalışmada elde edilen veriler sınır değerler arasında olduğundan rezonans (tınlaşım) oluşmayacağı dolayısı ile yıkıcı bir hasara sebebiyet vermeyeceği düşünülmektedir [27].

#### IV. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada titreşim analizi yöntemi kullanılarak 8 deney yapılmış ve deneylerden titreşim verileri elde edilmiştir. Mil yatak sistemlerinde eksen kaçıklığı, kaçıklığın büyüklüğüne bağlı olarak rulmanlara ek olarak statik ve dinamik yükler etki etmesine neden olmaktadır. Bu çalışmada titreşim analizi yöntemi kullanılarak yapılan deneysel çalışmada elde edilen titreşim verileri analiz edilmiştir. Dengesizlik ve eksen kaçıklığı ile bunların neden olduğu titreşim arasındaki ilişki açıklanmıştır. Sonuç olarak, dönen makine sisteminde yatay doğrultuda ( $x$ -Ch<sub>1</sub>) elde edilen  $a_{rms}$  değerleri dikey doğrultuda ( $y$ -Ch<sub>2</sub>) elde edilen değerlerden daha büyük çıkmıştır. Deney parametrelerine göre her iki eksen de  $D_4$ 'e kadar bir düşme yaşanmış ve  $D_5$ 'ten sonra her iki eksen de değerler kademeli olarak artmıştır.  $a_{toplam}$  değerleri de  $D_1$ 'den itibaren  $D_4$ 'e kadar düşmüş bu deneyden sonra değerlerde artış görülmüştür. Bu da gösteriyor ki farklı değişken parametreler kullanılsaydı ya da elektrik motorunun devri sabit değilse kademeli olarak arttırılsaydı, bu durum daha fazla titreşime neden olacak ve gürültü değerlerini de daha fazla arttırabilecekti. Bu durum aynı zamanda dönen millerin yatakları üzerindeki rulmanlar üzerine daha fazla ve düzensiz yük binmesine ve zaman geçtikçe rulman arızalarına neden olabilecek, belki de dönen makine sisteminin rezonansa girip kullanılamaz hale gelmesine neden olacaktır [2, 27, 28-31]. Yapılan çalışma, dönen makinelerde ortaya çıkan eksen kaçıklığı ve dengesizliği, titreşim analizi tespiti ile uğraşanların bilgi birikimine ve literatüre önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

#### TEŞEKKÜR

Yazarlar, bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde her türlü katkı ve desteklerini sağlayan Düzce Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Makine ve İmalat Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Suat SARIDEMİR'e ve Düzce Borsa İstanbul Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi Makine Teknolojisi Alan Şefi Yılmaz IŞIKAN'a teşekkür eder.

#### KAYNAKLAR

- [1] Toprak, T.& Belek T. (1991). *Endüstriyel Tesislerde Makine Performansının İzlenmesi ve Bilgisayar Destekli Bakım Planlaması*. Brüel & Kjaer Teknik Personel Eğitimi Kurs Notları., İTÜ Makina Fakültesi.
- [2] Altuntaş, Ö. (2007). *Hava Araçlarında Dönel Makinaların Titreşimi ve Önemi*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [3] Orhan, S. (2003). *Dönen Makinelerde Oluşan Arızalar ve Titreşim İlişkisi*. Teknoloji, Yıl 6, sayı 3-4, 41-48.
- [4] Karahan, M. M. F. (2005). *Titreşim Analizi ile Makinalarda Arıza Teşhisi*. Yüksek Lisans Tezi, Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.

- [5] Engür, A. İ. (2007). *Kestirimci Bakımda Titreşim Analizi*. Mühendis ve Makine, Cilt:48, Sayı: 570.
- [6] Şanverdi, S. (2012). *Dönen Makinalarda Sıvı Halkalı Dengeleme Sistemleri: Modelleme ve Analiz*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [7] Uysal, V. & Morgül, Ö. K. (2015). *Dönen makinelerdeki dengesizlik (balanssızlık) arızasının titreşim analizi ve faz açısı yardımıyla teşhisi*. SAÜ Fen Bil Der 19. Cilt, 3. Sayı, s. 245-256.
- [8] Kaplan, K., Bayram S., Kuncan M., & Ertunç, H.M. (2012). Otomatik Kontrol Ulusal Toplantısı”, TOK-2012, 11-13 Ekim, Niğde.
- [9] Kalyoncu, M. (2006). *Titreşim Analizi ile Makina Elemanları Arızalarının Belirlenmesi*. Mühendis ve Makine, Cilt: 47 Sayı: 552.
- [10] Gohar, R., & Akturk, N. (1998). *Vibrations associated with ball bearings*. ImechE, 43-64.
- [11] Karadoğan, H., & Belek, T. (1988). *Endüstriyel vantilatörlerde uyarıcı dinamik bakım*. 3. Ulusal Makina Teorisi Sempozyumu, DEU, İzmir, 94-105.
- [12] Hariharan, V., & Srinivasan, P. (2009). *Vibration analysis of misaligned shaftball bearing system*. *Indian Journal of Science and Technology*, 2 No.9, 45-50.
- [13] Xu, M., & Marangoni R.D. (1994). *Vibration analysis of a motor-flexible coupling-rotor system subject to misalignment and unbalance, Part I: theoretical model analysis*. *Journal of Sound and Vibration*, 663– 679.
- [15] Köse, K. R. (2003). *Makina Arızalarının Belirlenmesinde Titreşim Analizi*. Mühendis ve Makine, Cilt:45 Sayı:538.
- [16] Sinha, J.K., Lees A.W., & Friswell M.I. (2004). *Estimating unbalance and misalignment of a flexible rotating machine from a single run-down*. *Journal of Sound and Vibration*, 272, 967–989.
- [17] Orhan S. (2002). *Rulmanlarla Yataklanmış Dinamik Sistemlerin Titreşim Analizi ile Kestirimci Bakımı*. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale.
- [18] Kalkat, M., & Yiğiter N. (2000). *Kütle dengesizliğinden kaynaklanan şaft Mekanik titreşimlerinin yapıy sinir ağları ile analizi*. Niğde Üniversitesi Mühendislik Bilimler Dergisi, Cilt 4, Sayı 1, 51-59.
- [19] Kumar, K.B., Diwakar G., & Satynarayana, M. R. S. (2012). *Determination of Unbalance in Rotating Machine Using Vibration Signature Analysis*. *International Journal of Modern Engineering Research (IJMER)*, 2(5), 3415-342.
- [20] Taghizadeh-Alisarai A., Ghobadian B., & Tavakoli-Hashjin T, Mohtasebi S.S. (2012). *Vibration analysis of a diesel engine using biodiesel and petrodiesel fuel blends*. *Fuel*;102: 414–422.
- [21] Uludamar, E., Tosun E., & Aydın K. (2016). *Experimental and regression analysis of noise and vibration of a Compression ignition engine fuelled with various biodiesels*. *Fuel*; 177:326–333.
- [22] Sarıdemir S, 2013, “The effect of dwell angle on vibration characteristics of camshaft bearing housings”, *Journal of Mechanical Science and Technology*; 27 (12):3571-77
- [23] Sarıdemir, S., & Saruhan, H. (2014). *Experimental analysis of maximum valve lift effects in cam-follower system for internal combustion engines*. *Journal of Mechanical Science and Technology*; 28 (9): 3443-3448.
- [24] Sarıdemir, S., Alçelik, N., & Uygur, İ. (2016). *Biyodizel-Dizel Yakıt Karışımlarının Motor Titreşimine Olan*

*Etkisinin İncelenmesi.* Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, Cilt: 13, No: 4, (103- 110).

- [25] Analizsimulasyon.com internet sitesi (2019). *Dönen Parçaların Titreşim ve Akustik Açından İncelenmesi.* <http://analizsimulasyon.com/donen-parcalarin-titresim-ve-akustik-acidan-incelenmesi/> (29.12.2019).
- [26] Ayan, Ö. A. (2019). *Döner Makine Elemanların Titreşim Analizi ile Kestirimci Bakımı.* Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- [27] Kam, M. (2016). *Kriyojenik İşlem Görmüş Millerin Dinamik Davranışlarının Deneysel Analizi.* Doktora Tezi, Düzce Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce.
- [28] Esen, İ., Mızrak, C., & Polat, R. (2011). *Yuvarlanmalı Yataklarda Eksen Kaçıklığının Rulman Üzerine Etkilerinin İncelenmesi.* 15. Ulusal Makine Teorisi Sempozyumu, Niğde Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, 16-18.
- [29] Saruhan, H., & Kam, M. (2016). *Experimental spectral analysis of split sleeve bearing clearance effect on a rotating shaft system.* Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi; 13(4): 1-8.
- [30] Kam, M., Saruhan, H., & Güney, T. (2016). *Kriyojenik işlem ve sıcak dövme işlemi uygulanmış millerin deneysel titreşim analizi.* İleri Teknoloji Bilimleri Dergisi; 5(3): 21-30.
- [31] Kam, M., & Saruhan, H. (2019). *Kriyojenik işlem uygulanmış millerin yuvarlanmalı ve kaymalı yataklarda deneysel titreşim analizi.* Politeknik Dergisi; 22(1): 129-134.

*Araştırma Makalesi - Research Article*

## Kuru Atık Nitrifikasyon Organizmasına Ni(II) İyonu Biyosorpsiyonu

Şükrü Aslan<sup>1\*</sup>, Uğur Savaş Topçu<sup>1</sup>

*Geliş / Received: 03/09/2019*

*Revize / Revised: 25/10/2019*

*Kabul / Accepted: 13/01/2019*

### ÖZ

Bu deneysel çalışmada, biyolojik reaktörden alınan kuru atık nitrifikasyon organizmasına (NO), Ni(II) biyosorpsiyonu, sıcaklık, pH, başlangıç Ni(II) ve biyosorbent derişimi'ne göre araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, Ni(II) gideriminde NO'ların başarılı olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Biyosorpsiyon süreci, 3 saat temas süresi ve başlangıç pH'ı 7,0'de hızlı olarak gerçekleşmiştir. Çözelti sıcaklığının yükseltilmesi, Ni(II)'nin NO'sına biyosorpsiyonunu kısıtlı da olsa arttırmış ve 55°C'de en yüksek  $q_e$  (13,4 mg Ni(II)/g NO) değeri bulunmuştur. Langmuir model için en yüksek korelasyon katsayısı elde edilmiştir. Sorpsiyon hızının belirlenmesinde kinetik modeller karşılaştırıldığında sistem en iyi, yalancı ikinci dereceden model ile tanımlanmaktadır. Termodinamik parametreler,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$ , biyosorpsiyon yapısını tahmin etmek amacıyla uygulanmıştır. Sonuçlar Ni(II)'nin NO'sına biyosorpsiyonunun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Çözelti sıcaklığı ve pH'ı biyokütleden organik madde ve  $NH_4^+-N$  madde salınımını etkilemektedir.

**Anahtar Kelimeler- Atık Madde, Atıksu, Biyosorpsiyon, Ni(II), Nitrifikasyon Organizması**

\*1 Sorumlu yazar iletişim: [saslan@cumhuriyet.edu.tr](mailto:saslan@cumhuriyet.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0001-8735-8029>)

Çevre Mühendisliği, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, 58140, Sivas.

<sup>2</sup> İletişim: [ugursavas@hotmail.com](mailto:ugursavas@hotmail.com) (<https://orcid.org/0000-0002-3985-2425>)

Çevre Mühendisliği, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, 58140, Sivas.

## Biosorption of Ni(II) Ions onto Dry Waste Nitrification Organisms

### ABSTRACT

In this experimental study, Ni(II) biosorption onto the dry waste nitrification organisms (NO), which was drawn from the biological nitrification reactor, was investigated in the batch units with respect to the temperature, initial Ni(II) concentrations, pH, and biosorbent doses. Experimental results indicated that the NO could be successfully used to remove Ni(II) ions from the solution. Quick sorption process reached to equilibrium in about 3 hours with a maximum sorption at the pH of 7.0. With the increase of the solution temperature, limited increase of the Ni(II) biosorption onto NO was determined and the highest  $q_e$  value (13,4 mg Ni(II)/g NO) occurred at the temperature of 55°C. The highest correlation coefficients were obtained using the Langmuir model. A comparison of the kinetic models on the sorption rate demonstrated that the system was best described by the pseudo second-order kinetic model. The thermodynamic parameters  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ , and  $\Delta S^\circ$  were determined in order to predict the nature of biosorption. The results confirmed that the adsorption reaction of Ni(II) onto the NO was thought to be exothermic. The temperature and pH of the solution affected the release organic matter and  $\text{NH}_4\text{-N}$  from the biomass.

**Keywords-** Biosorption, Ni(II), Nitrification Organisms, Waste Materials, Wastewater



## I. GİRİŞ

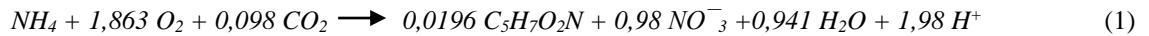
Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımında uygulanan biyolojik süreçler ile çok farklı mikroorganizma grubunu içeren arıtım ve bertaraf maliyeti yüksek, atık çamur oluşmaktadır. Günümüzde, atık çamurun su içeriğinin azaltılması ve uygun bertaraf yöntemlerinin belirlenmesi konusunda çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı (ÇŞB), ülkemizde arıtma tesislerinde oluşan toplam atık çamur miktar ve özelliklerini içeren kapsamlı bir envanter bulunmadığını açıklamaktadır. TÜİK, 2016 verilerine göre ülkemizde evsel nitelikli atıksuların % 85,7' si arıtılmaktadır. Türkiye 2018 nüfusu (82.003.882 kişi) ve 60 g katı madde/kişi.gün [1] çamur oluştuğu kabulüne göre evsel/kentsel kaynaklı atıksuların arıtılması ile atık çamur miktarının yaklaşık 230,5 ton/gün olabileceği hesaplanabilir.

Atıksu içeriğinde Ni(II), 3,40–900 mg/L derişimlerinde bulunabilmekte [2] ve farklı endüstrilerde yaygın olarak kullanılması ile üretim sonunda oluşan arıtılmamış atıksuların alıcı su ortamlarına deşarjı, ciddi çevre sorunlarına neden olabilmektedir [3]. Ni(II) düşük derişimlerde organizmalar için yararlı olmasına ve büyüme teşvik etmesine rağmen [4], yüksek derişimlerde sağlık sorunlarına neden olmaktadır [5-9].

Atıksulardan ağır metal gideriminde farklı arıtma yöntemleri uygulanmaktadır. Ancak bazı yöntemlerin gerekli su deşarj sınır değerlerini sağlayamaması, ekonomik olmaması ve giderim sonrası arıtma tesislerinde oluşan atık kimyasal çamurun uzaklaştırılması sorun olduğundan [10-14], biyosorpsiyon deneysel çalışmaları sürdürülmektedir [15-16]. Düşük kirletici içeren suların arıtımında adsorpsiyon, en uygun arıtma yöntemlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Adsorpsiyon ile kirletici, su ortamından uzaklaştırılmakta ve daha derişik bir kirletici elde edilmektedir. Ağır metallerin derişik bir çözeltide toplanması, metallerin geri

kazanılmasında uygulanan yöntemleri daha ekonomik hale getirmektedir. Aktif karbon gibi adsorbentlerin maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle daha ekonomik ham maddelerden adsorbent elde edilmesi konusunda araştırmalar sürdürülmektedir [17-18]. Son yıllarda, biyolojik atıksu arıtma tesislerinde oluşan, farklı mikroorganizma türlerini içeren biyolojik atık maddelerin biyosorpsiyonda kullanılabilirliği konusunda laboratuvar çalışmaları yapılmaktadır [19-25]. Atıksulardan adsorpsiyon ile Ni(II) gideriminde, canlı organizmalar; silika jel kaplı mantar (*L. salmonicolor*) [26], kalsiyum aljinat kaplı *Bacillus sp.* strain MGL-75 [27], *Chlorella vulgaris* [28], mantarlar (*Aspergillus sojae* MERV21569 ve *Aspergillus terreus* AHM21696) [29], *Micrococcus sp.* ve *Aspergillus sp.* Strains [30], *Geobacillus toebii subsp. decanicus* (G1) ve *Geobacillus thermoleovorans subsp. stromboliensis* (G2) [31], alg (*Undaria pinnatifida*) [32], *Laminaria japonica* [33] laboratuvar çalışmaları başarı ile uygulanmıştır.

Atıksu içeriğindeki azot bileşikleri, ötrofikasyona ve su ortamında oksijen azalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca amonyak formunun su canlıları için toksik etkisi nedeniyle atıksu içeriğindeki amonyumun giderilmesi gerekmektedir. Azotun biyolojik gideriminin ilk aşaması olan nitrifikasyon sürecinde, aerobik ortam koşullarında, ototrofik mikroorganizmalar tarafından amonyum, nitrata (nitrifikasyon) dönüştürülmektedir. Genel nitrifikasyon reaksiyonuna göre tüketilen her gram NH<sup>+</sup><sub>4</sub>'un % 12,3'ü stokiyometrik olarak biyokütleye dönüşmekte ve katı madde içeriği düşük (%2-3) atık çamur oluşmaktadır. Genel biyolojik nitrifikasyon reaksiyonu Eşitlik (1) ile gösterilmiştir [34].



Bu çalışmada, biyolojik nitrifikasyon reaktöründe yaklaşık beş yıl süresince geliştirilen nitrifikasyon organizmalarına (NO), Ni(II) iyonlarının biyosorpsiyonu, farklı işletme koşullarında incelenmiştir. Deneysel çalışma da farklı sıcaklık, pH, adsorbent dozajı ve Ni(II) derişiminin biyosorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları yapılmıştır. Deneysel çalışmalar, belirlenen denge süresinde gerçekleştirilmiştir.

## II. MATERYAL VE METOT

NO'ları 3 farklı proje kapsamında işletilen biyolojik yukarı akışlı nitrifikasyon reaktöründen alınmıştır [4, 35-36]. Biyolojik reaktörden alınan çamur içeriğindeki safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla çeşme suyu ve saf su ile yıkanmıştır. 60 °C sıcaklıkta 48 saat süresince biyolojik çamur içeriğindeki su, buhar banyosunda

uçurulmuş ve daha sonra etüvde 24 saat, 60 °C'de kurutma işlemi ile katı biyokütle elde edilmiştir. Kuru biyokütlelerin havanda öğütülmesi ve 250µm elekten geçirilmesi ile elde edilen NO, adsorpsiyon deneylerinde kullanılmıştır. Nitrifikasyon organizması, Ni(II) biyosorpsiyon verimi (% E) ve kapasitesi (q<sub>e</sub>) Eşitlik 2 ve 3 kullanılarak hesaplanmıştır. Eşitliklerde, C<sub>0</sub>: Çözeltideki başlangıç Ni(II) derişimi (mg/L); C<sub>e</sub>: Deney sonucunda çözeltideki Ni(II) derişimi (mg/L) ; V: Çözelti hacmi (L); m: biyosorbent miktarı (g) ; q<sub>e</sub>: biyosorplanan Ni(II) miktarı (mg Ni(II)/g NO)

$$E=(C_0-C_e)/C_0 \times 100 \quad (2)$$

$$q_e=(C_0-C_e) \times V/m \quad (3)$$

Deneyssel çalışmalar, 0,1 g NO ve 25 mg Ni(II)/L (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Merck) içeren 100 mL ünitelerde, 125 dev/dak karıştırma hızında sıcaklık kontrollü çalkalayıcıda (Gerhardt) gerçekleştirilmiştir. Ni(II) biyosorpsiyon çalışmasında denge süresi belirlenmesinde sıcaklık 35 °C'de sabit tutulmuştur. Çözelti pH'ları 0,01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. Su örnekleri, başlangıç ve deney sonrası alınan örneklerin 10 dakika, 4000 dev/dak'da (NF800, NUVE) santrifüj edilmesi ile elde edilen üst sıvıdan alınmıştır. Derişimler spektroquant kitler (Ni (II), Merck 14767; NH<sub>4</sub>-N, Merck 14752) ile Merck PHARO100 spektrofotometre ile kimyasal oksijen ihtiyacı (KOI) derişimi ise standart metotlara [37] göre belirlenmiştir.

### III. BULGULAR VE TARTIŞMA

NO'sına, Ni(II) biyosorpsiyonunda temas süresi, uygun pH ve sıcaklıklar tespit edilmiş ve izoterm, kinetik ve termodinamik deneyleri, belirlenen en uygun işletme koşullarında gerçekleştirilmiştir. Deneyler, pH çalışmaları haricinde, çözeltilerin doğal pH değeri 6,5±0,1'de yapılmıştır. Temas süresi belirlenmesinde farklı zamanlarda örnekler alınmış ve karıştırma 48 saat süresince devam ettirilmiştir. Deneyler şahit örnekler de dâhil olmak üzere en az üç kez tekrarlanarak ortalama değerler bulunmuş, grafikler oluşturulmuş ve elde edilen denklemlerden hesaplamalar yapılmıştır (standart sapma ≤ 5%).

#### A. Ni(II) biyosorpsiyonunda uygun işletim koşullarının belirlenmesi

Ölçümler sonucunda, Ni(II)'nin NO'sına biyosorpsiyonunda denge süresi, yaklaşık 3 saat olarak belirlenmiştir. Denge süresi sonunda Ni(II) için biyosorpsiyon kapasitesi (q<sub>e</sub>) 12,1 mg Ni<sup>+2</sup>/g NO, giderim ise % 49,4 olarak hesaplanmıştır.

Ni(II) giderimi ve q<sub>e</sub>, çözelti başlangıç pH değerinin artmasıyla yükselmiş, pH 7,0'de maksimum değere ulaşmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi pH 3,0'de 8,75 mg Ni(II)/g NO, pH 7,0'de ise 12,4 mg Ni(II)/g NO olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon verimi ise çözelti pH'ının 3,0'dan 7,0'a artmasıyla % 35,0'den % 49,6'a yükselmiştir.

Sıcaklık, adsorpsiyonda önemli bir çevresel faktör olduğundan 20–55 °C arasında, 5 °C fark ile sıcaklık değişiminin Ni(II)'nin NO'sına biyosorpsiyonu incelenmiştir. Ni(II)'nin biyosorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla kısıtlı da olsa arttığı ve en düşük sıcaklık 20 °C'de q<sub>e</sub>, 11,6 mg Ni(II)/g NO, en yüksek sıcaklık olan 55 °C'de 13,4 mg Ni(II)/g NO olarak belirlenmiştir. Biyosorpsiyon verimi, sıcaklığın 20 °C'den 55°C'ye artması ile % 43,3'den % 53,8'ye yükselmiştir. Biyosorpsiyon kapasitesinin sıcaklık ile artması, adsorbat ile adsorbent arasında temas etkinliğinin yükseldiğini göstermektedir [22].

NO, atık biyolojik madde olduğundan sıcaklık ve pH koşullarına bağlı olarak çözünmektedir [21, 22]. Sıcaklık artışıyla, biyokütleden KOI ve NH<sub>4</sub>-N salınımı artmıştır ve deney sonunda çözeltide en yüksek derişim, 44,8 mg KOI/L ve 0,66 mg NH<sub>4</sub>-N/L olarak belirlenmiştir. En yüksek KOI derişimi pH 5,0 için 33,6 mg KOI/L, NH<sub>4</sub>-N derişimi ise çalışılan en düşük pH 2,0'da yaklaşık olarak 0,55 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Ni(II) biyosorpsiyonuna NO derişimi etkisi incelenmiştir. En düşük biyokütle derişimi olan 0,25 g/L için q<sub>e</sub> 12,4 mg Ni(II)/g NO olarak belirlenirken, en yüksek NO derişimi 2,0 g/L için biyosorpsiyon 8,8 mg Ni(II)/g NO'e azalma göstermiştir. Çözeltide NO derişiminin yükselmesiyle Ni(II) giderimi, % 11'den % 62,2'ye artmıştır.

Çözeltide Ni(II) derişiminin belirli bir değere kadar artması,  $q_e$  değerinin yükselmesine neden olmakta, Ni(II)'nin sorbente adsorpsiyonu, doygunluk sınırına yaklaştığında ise  $q_e$  değeri azalmaktadır. Giderim verimi ise başlangıç metal derişiminin artmasıyla düşmektedir. Ni(II), çözelti derişimi en düşük 5 mg Ni(II)/L için  $q_e$  4,2 mg Ni(II)/g NO, en yüksek derişim olan 50 mg Ni(II)/L için 16 mg Ni(II)/g NO olarak tespit edilmiştir. Giderim, çözeltide Ni(II) derişiminin artması ile % 79,5'den % 31,4'e azalma göstermektedir.

#### B. Adsorpsiyon İzoterm, Kinetik ve Termodinamik

Çözelti ve adsorbent arasında Ni(II) dağılımınının değerlendirilmesi için farklı başlangıç NO ve Ni(II) derişimlerine göre elde edilen veriler, Tablo 1' de sunulan eşitliklere uygulanarak izoterm ve kinetik katsayılar belirlenmiştir. Deneysel sonuçlara göre izoterm model katsayıları  $q_e$  (mg/g),  $\beta$  (ortalama serbest enerji, mol<sup>2</sup>/j<sup>2</sup>), E (biyosorpsiyon enerjisi),  $K_L$  (Langmuir sabiti, L/mg) ve  $K_F$  (Freundlich sabiti, L/mg),  $q_m$  (maksimum biyosorpsiyon kapasitesi, mg/g),  $b_T$  ve  $A_T$  (Temkin parametresi, L/mg) hesaplanmıştır. Modellerde, ideal gaz sabiti, R (8.314 joule.mol/K) ve sıcaklık T (K) olarak alınmıştır. İzoterm model sonuçları Tablo 2'de sunulmaktadır.

$R^2$  değerlerine göre en uygun izoterm, Langmuir modeli olarak belirlenmiştir (Tablo 2). Langmuir izoterm sabiti  $R_L$  parametresinin (0,16 ve 0,42),  $0 < R_L < 1$  arasında olması ve hesaplanan ( $q_{hes}$ ) ile deneysel ( $q_{den}$ ) olarak elde edilen adsorpsiyon kapasitesi değerlerinin yakınlığı, Ni(II)'nin NO'sına biyosorpsiyonunun tek tabaka olarak adsorbe olduğunu öneren Langmuir'e uygunluğunu ve  $R_L$  değeri (0,417), Ni(II)'nin NO'sına biyosorpsiyonunun elverişli olduğunu göstermektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermine, kirletici adsorbent yüzeyinde tek tabaka halinde sıralanmakta, tabakanın hareket etmediği, tabaka üzerindeki adsorplayıcı bölgelerin aynı adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu ve kirleticinin adsorbent yüzeyine homojen olarak dağıldığı varsayılmaktadır [21].

Adsorpsiyon, zamana bağlı bir süreç olduğundan, kirleticinin uzaklaştırılması için adsorpsiyon hızının belirlenmesinde, reaksiyon hız modelleri uygulanmaktadır. Ni(II)'nin biyokütle adsorpsiyon deneyleri, farklı sıcaklık (25, 35 ve 45 °C) ve pH'larda (4, 5, 6 ve 7) sürdürülmüştür. Deney sonuçlarına göre elde edilen eşitlikler ve kinetik katsayılar Tablo 3 ve 4' de sunulmuştur. Ni(II)'nin NO'sına biyosorpsiyonunda deney sonuçları,  $R^2$  ve  $q_{hes}$  ve  $q_{den}$  hesaplamalarına göre değerlendirildiğinde yalancı ikinci dereceden hız eşitliği modelinin uygunluğu belirlenmiştir. Modele göre hız kontrol basamağı, boşluk kuvvetleri boyunca adsorbat-adsorbent arasındaki elektronların paylaşımını veya yer değişimini içeren kimyasal adsorpsiyondur [21].

Adsorpsiyon sürecinde termodinamik parametreler, Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ), adsorpsiyon entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ), sıcaklıkla değişen denge sabitleri kullanılarak hesaplanmıştır (Tablo 5). Ni(II) için  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta G^\circ$  değerleri negatif,  $\Delta S^\circ$  ise pozitif olarak belirlenmiştir. Ni(II)'nin NO'sına biyosorpsiyonunun ekzotermik, kendiliğinden (spontan) bir süreç olduğunu önermektedir [38-41]. Sıcaklık artışı ile azalan  $\Delta G^\circ$  değeri daha yüksek sıcaklıklarda adsorplanabilirliğin daha iyi olduğunu bir göstergesi olarak kabul edilmektedir [39, 42].

**Tablo1.** İzoterm ve Kinetik formülleri [22]

	<i>Eşitlik modelleri</i>	<i>Kinetik modeller</i>
Langmuir	$q_e (mg/g) = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ $R_L = 1/(1 + K_L \times C_0)$	Yalancı Birinci Dereceden Reaksiyon $\log(q_e - q_i) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$
Freundlich	$q_e (mg/g) = K_F C_e^{1/n}$	Yalancı İkinci Dereceden Reaksiyon $\frac{t}{q_i} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ $h = k_2 \times q_e^2$
Temkin	$q_e (mg/g) = B \ln A_T + B \ln C_e$	Partikül İçi Difüzyon Modeli $q_i = k_{ad} t^{1/2} + C$
D-R	$\ln q_e = \ln q_{max} - \beta \epsilon^2$ $\epsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$ $E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}}$	Elovich modeli $q_i = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t$

**Tablo 2.** Adsorbent dozu ve Ni<sup>2+</sup> derişimlerine göre izoterm sabitleri

	Freundlich	Langmuir	Temkin	D-R
<b>NO derişimi</b>	R <sup>2</sup> =0,7845 n= 0,542 K <sub>F</sub> =0,178	R <sup>2</sup> =0,9495 q <sub>m</sub> =24,75 K <sub>L</sub> = 0,056 R <sub>L</sub> = 0,417	R <sup>2</sup> =0,7943 A <sub>T</sub> =122,6 B <sub>T</sub> = 0,1698 b= 15080,8	R <sup>2</sup> =0,8729 q <sub>0</sub> =490,54 β=-0,5224 E=0,978
<b>Ni(II) Derişimi</b>	R <sup>2</sup> =0,962 n= 0,3672 K <sub>F</sub> =0,01778	R <sup>2</sup> =0,978 q <sub>m</sub> =17,24 K <sub>L</sub> = 0,19 R <sub>L</sub> =0,1558	R <sup>2</sup> =0,963 A <sub>T</sub> =0,03447 B <sub>T</sub> =0,302 b=8341,529	R <sup>2</sup> =0,852 q <sub>0</sub> =20,7594 β= 0,071 E=2,6537

**Tablo 3.** Farklı sıcaklık ve pH'larda kinetik eşitlik denklemleri

Sıcaklık (°C)	Yalancı Birinci Dereceden Reaksiyon Kinetiği	Yalancı İkinci Dereceden Reaksiyon Kinetiği	Partikül İçi Difüzyon Modeli	Elovich modeli
25	y = -0,00006x + 0,973 R <sup>2</sup> = 0,318	y = 0,426x - 0,011 R <sup>2</sup> = 0,999	y = 0,026x + 2,100 R <sup>2</sup> = 0,530	y = 0,080x + 2,008 R <sup>2</sup> = 0,781
35	y = -0,00025x + 1,035 R <sup>2</sup> = 0,646	y = 0,395x + 2,136 R <sup>2</sup> = 0,997	y = 0,102x + 1,335 R <sup>2</sup> = 0,830	y = 0,276x + 1,092 R <sup>2</sup> = 0,977
45	y = -0,00028x + 1,066 R <sup>2</sup> = 0,756	y = 0,374x + 2,907 R <sup>2</sup> = 0,995	y = 0,119x + 1,211 R <sup>2</sup> = 0,911	y = 0,31x + 0,968 R <sup>2</sup> = 0,992
<b>pH</b>				
4	y = -0,023x + 0,724 R <sup>2</sup> = 0,853	y = 0,083x + 0,258 R <sup>2</sup> = 0,999	y = 0,358x + 7,983 R <sup>2</sup> = 0,835	y = 0,945x + 7,208 R <sup>2</sup> = 0,935
5	y = -0,01x + 0,769 R <sup>2</sup> = 0,962	y = 0,076x + 0,506 R <sup>2</sup> = 0,995	y = 0,530x + 6,631 R <sup>2</sup> = 0,894	y = 1,376x + 5,561 R <sup>2</sup> = 0,968
6	y = -0,008x + 0,489 R <sup>2</sup> = 0,935	y = 0,085x + 0,276 R <sup>2</sup> = 0,999	y = 0,325x + 7,903 R <sup>2</sup> = 0,813	y = 0,896x + 7,080 R <sup>2</sup> = 0,988
7	y = -0,007x + 0,468 R <sup>2</sup> = 0,758	y = 0,085x + 0,282 R <sup>2</sup> = 0,998	y = 0,355x + 7,744 R <sup>2</sup> = 0,704	y = 1,010x + 6,736 R <sup>2</sup> = 0,917

**Tablo 4.** Ni(II)'nin NO'sına biosorpsiyonunda farklı sıcaklık ve pH'larda adsorpsiyon kinetik katsayıları

Sıcaklık (°C)	q <sub>den</sub> (mg/g)	Yalancı Birinci Dereceden Reaksiyon Kinetiği			Yalancı İkinci Dereceden Reaksiyon Kinetiği			Partikül İçi Difüzyon Modeli		Elovich modeli		
		k <sub>1</sub>	q <sub>hes</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub>	q <sub>hes</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>id</sub>	R <sup>2</sup>	α	β	R <sup>2</sup>
25	2,32	2,605x10 <sup>-5</sup>	9,3977	0,307	-16,49	2,3474	0,999	0,026	0,530	0,2174	12,5	0,781
35	2,50	1,085x10 <sup>-4</sup>	10,8392	0,645	0,0730	2,5316	0,997	0,102	0,830	0,7502	3,6231	0,977
45	2,64	1,215x10 <sup>-4</sup>	11,6144	0,756	0,0481	2,6737	0,999	0,119	0,911	0,8426	3,2258	0,992
<b>pH</b>												
4	11,8	0,0529	5,2966	0,853	0,0267	12,0481	0,999	0,358	0,835	1,8025	1,0580	0,935
5	12,8	0,0230	5,8748	0,962	0,0114	13,1578	0,995	0,530	0,894	3,7405	0,7267	0,968
6	11,6	0,0184	3,0831	0,935	0,0261	11,7647	0,999	0,325	0,813	2,4357	1,1160	0,988
7	11,8	0,0161	2,9376	0,758	0,0256	11,7647	0,998	0,355	0,704	2,7457	0,9900	0,917

**Tablo 5.** Ni(II) biosorpsiyonunun termodinamik parametreleri

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)							
		293K	298K	303K	308K	313K	318K	323K	328K
-359,3	0,46	-494,9	-496,4	-498,7	-500,9	-503,2	-505,5	-507,8	-510,1

## SONUÇLAR

Deneysel çalışmalar, NO'larının Ni(II) biyosorpsiyonunda başarı ile uygulanabileceğini göstermektedir. Ancak, NO'ları pH ve sıcaklığa bağlı olarak ortama çözülmüş kirlenici salmaktadır. Atıksular çok farklı kirlenici içerdiklerinden, laboratuvar koşullarına göre arazi uygulamalarında, ağır metal biyosorpsiyonu daha düşük olacaktır. Bertarafı sorun olarak görülen biyolojik çamurlar, arazi iyileştirmesi, katkı maddesi vd. gibi yöntemler uygulanmadığında endüstriyel atıksu arıtımının ilk aşamasında biyosorbent olarak ağır metal gideriminde kullanılabilir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından M-539- No'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

## KAYNAKLAR

- [1] ÇŞB rapor, <https://webdosya.csb.gov.tr/db/destek/editordosya/EK5.pdf>.
- [2] Erdogan, S., Onal, Y., Basar, C. A., Erdemoglu, S. B., Ozdemir, C. S., Koseoglu, E. and Icduygu, G. "Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation," *Appl Surf Sci.* vol. 252, pp. 1324–1331.
- [3] Kasprzak, K.S., Jr. Sunderman, F.W. and Salnikow K. "Nickel carcinogenesis," *Mutat Res Fund Mol Mech Mutagen.* vol. 533, pp. 67–97. 2003.
- [4] Aslan, S. and Gurbuz, B., "Influence of operational parameters and low nickel concentrations on partial nitrification in a submerged biofilter," *Appl Biochem Biotechnol.* vol 165, pp. 1543–1555. 2011.
- [5] Bar-Sela, S., Levy, M., Westin, J. B., Laster, R. and Richter, E. D. "Medical findings in nickel-cadmium battery workers", *Israel J Med.Sci.* vol. 28, pp. 51–53. 1992.
- [6] Celekli, A., Atmaca, M. and Bozkurt, H. "An ecofriendly process: predictive modelling of copper adsorption from aqueous solution on *Spirulina platensis*," *J Hazard Mater.* vol. 173, pp 123–129. 2010.
- [7] Gupta, V. K., Rastogi, A., Nayak, A. "Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): Application of isotherm and kinetic models," *J Colloid Interface Sci.* vol. 342, pp. 533–539. 2010.
- [8] Kumar, P. S., Ramalingam, S., Kirupha, S. D., Murugesan, A., Vidhyadevi, T., Sivanesan, S. "Adsorption behavior of nickel (II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design," *Chem Eng J.* vol. 167, pp. 122–131. 2011.
- [9] Pahlavanzadeh, H., Keshtkar, A.R., Safdari, J., Abadi, Z. "Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by brown algae: equilibrium, dynamic and thermodynamic studies," *J. Hazard. Mater.* vol. 175, pp. 304–310. 2010.
- [10] Abdelfattah, I., Ismail, A.A., Sayed, F.A., Almedolab, A., Aboelghait, K.M. Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent, *Environ Nanotechnol Monit Manage.* vol. 6, pp.176–183. 2016
- [11] Chojnacka, K. "Biosorption of Cr (III) ions by eggshells," *J Hazard Mater.* vol. B121, pp. 167–173. 2005.
- [12] Cırık Y., Büyükatdeş Y., Merdivan M., Ak. İ. and Gökşan T., "Cu (II) ve Co (II) iyonlarının *Spirulina Platensis* (*Cyanophyceae*) ile biyosorpsiyon özelliklerinin incelenmesi", *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi*, vol. 5, (1), pp. 7–12. 2012.



- [13] Gupta, V.K., Rastogi, A., Saini, V.K., Jain, N. "Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by Spirogyra species," *J Colloid Interface Sci.* vol. 296, pp.59–63. 2006.
- [14] Malkoc, E., Nuhuğlu, Y. "Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr (VI) onto waste a corn of quercus ithaburensis," *Chem Eng Process.* vol. 46, pp. 1020–1029. 2007.
- [15] Bermúdez, Y. G., Rico, I. L.R., Bermúdez, O.G. and Guibal, E., "Nickel biosorption using *Gracilaria caudata* and *Sargassum muticum*", *Chem. Eng. J.*, vol. 166, pp 122–131. 2011.
- [16] Zou W., Han R., Chen Z., Jinghua Z., Shi, J. "Kinetic study adsorption of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode," *Colloids Surf. A.* vol. 279, pp. 238–246. 2006.
- [17] Rocha, C.G., Zaia, D.A.M., da Silva Alfaya, R.V., and da Silva Alfaya, A.A. "Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Hg (II) ions in industrial effluents," *J Hazard Mater* vol. 166, (1), pp. 383–388. 2009.
- [18] Seco, A., Marzal, P., Gabaldon, C. and Ferrer, J. "Adsorption of heavy metals from aqueous solutions onto activated carbon in single Cu and Ni systems and in binary Cu-Ni, Cu-Cd and Cu-Zn systems," *J Chem Technol Biotechnol.*vol. 68, pp. 23-30. 1997.
- [19] Al-Fatlawi, A. H. and Radad, F.H., "Biosorbent sewage sludge for removing basic dye from aqueous solutions", *Int J Appl Eng Res.* vol.12, 24, pp.14810-14817. 2017.
- [20] Al-Qodah Z., "Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated sludge," *Desalin.* vol. 196, pp.164–176, 2006.
- [21] Aslan, S., Yıldız, S. and Ozturk, M. "Biosorption of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions using waste dreid activated sludge Biomass," *Polish J Chem Technol.* vol. 20, 3, pp. 20–28. 2018.
- [22] Aslan, S., Polat, A., and Topcu, U. S. "Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamics for the potential removal of Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution using waste eggshell," *J Environ Eng.Landscape Mana.* vol.23, (03), pp.221–229, 2015.
- [23] Aslan, S. and Topcu, U.S., "Adsorption of nickel and copper from water by waste nitrification organisms", *ISITES2015–3<sup>rd</sup> International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science 2015,Valencia, Spain*, p. 1955–1963.
- [24] Benaïssa H. and Elouchdi M.A., "Biosorption of copper (II) ions from synthetic aqueous solutions by drying bed activated sludge," *J Hazard Mater.* vol. 194, pp. 69–78. 2011.
- [25] Pamukoglu, M.Y. and Kargi F. "Removal of copper (II) ions from aqueous medium by biosorption onto powdered waste sludge," *Process Biochem.* vol.41, (5), pp. 1047–1054. 2006.
- [26] Akar, T., Celik, S., Ari, A. G. and Akar, S. T. "Nickel removal characteristics of an immobilized macro fungus: equilibrium, kinetic and mechanism analysis of the biosorption" *J Chem Technol Biotechnol.* vol. 88, pp. 680–689.
- [27] Ahmady-Asbchin, S., Bahrami, A. M. "Nickel biosorption by immobilized biomass of *Bacillus Sp.* from aqueous solution," *Adv Environ Biol.* vol. 5, (7), pp. 1656-1662. 2011.
- [28] Aksu, Z. and Donmez, G., "Binary biosorption of cadmium(II) and nickel(II) onto dried *Chlorella vulgaris*: Co-ion effect on mono-component isotherm parameters," *Process Biochem.* vol. 41, pp. 860–868. 2006.

- [29] Alzahrani, N. H., Alamoudi, K. H. and El-Gendy, M. M. A. A. "Molecular identification and Nickel biosorption with the dead biomass of some metal tolerant fungi," *J Microbial Biochem Technol.* vol. 9, (6), pp. 310-315. 2017.
- [30] Congeevaram, S., Dhanarani, S., Park, J., Dexilin, M., and Thamaraiselvi, K., "Biosorption of chromium and nickel by heavy metal resistant fungal and bacterial isolates," *J Hazard Mater.* vol. 146, pp. 270-277. 2007.
- [31] Özdemir, S., Kilinc, E., Poli, A., Nicolaus, B., Güven, K., "Biosorption of Cd, Cu, Ni, Mn and Zn from aqueous solutions by thermophilic bacteria, *Geobacillus toebii sub.sp. decanicus* and *Geobacillus thermoleovorans sub.sp. stromboliensis*: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies" *Chem Eng J.* 152, 195–206. 2009.
- [32] Chen, Z., Ma, W., Han, M. "Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models," *J Hazard Mater.* vol. 155, pp. 327–333. 2008.
- [33] Fan, W., Xu, Z., Feng, L., Li, Q. "Biosorption of Nickel ions by immobilized brown algae *Laminaria japonica*," *Asian J Chem.* vol. 23, 9, pp. 3831-3836. 2011.
- [34] Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., "Wastewater Engineering, Treatment and Reuse", 4<sup>th</sup> Edition, 1819 s. 2004.
- [35] Aslan S. and Sozudogru O., "Individual and combined effects of nickel and copper on nitrification organisms", *Ecol Eng.* vol. 99, pp. 126–133, 2017.
- [36] Aslan S. and Simsek E., "Influence of salinity on partial nitrification in a submerged biofilter," *Bioresour Technol.* vol. 118, pp 24–29, 2012.
- [37] APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of water and wastewater, 19<sup>th</sup> ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA. 1995.
- [38] Ahmad, R., Kumar, R. and Haseeb, S. "Adsorption of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution onto iron oxide coated eggshell powder: Evaluation of equilibrium, isotherms, kinetics, and regeneration capacity," *Arabian J Chem.* vol. 5, 3, pp. 353–359. 2010.
- [39] Ata, A., Nalcaci, O. O., Ovez, B. "Macro algae *Gracilaria verrucosa* as a biosorbent: A study of sorption mechanisms," *Algal Res.* vol.1, (2), pp.194–204. 2012.
- [40] Donat, R., Akdogan, A., Erdem, E., Cetisli, H. "Thermodynamics of Pb<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions," *J Colloid Interface Sci.* vol. 286, 43–52. 2005
- [41] Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meer, P. and Verstraete, W. "Removal of PCBs from wastewater using fly ash," *Chemosphere.* vol. 53, pp. 655–665. 2003.
- [42] Yeddou, N and Bensmaili, A. "Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature," *Desalin.* vol.206, pp. 127–134. 2007.



*Araştırma Makalesi - Research Article*

## Nohut (*Cicer arietinum* L.)'un Verim ve Kalitesine Ahır Gübre Dozlarının Etkisi

Reyhan KARAYEL<sup>1\*</sup>, Arslan UZUN<sup>2</sup>, Hatice BOZOĞLU<sup>3</sup>

*Geliş / Received: 05/02/2020*

*Revize / Revised: 06/03/2020*

*Kabul / Accepted: 06/03/2020*

### ÖZ

Kimyasalların bilinçsiz kullanımı doğal dengeyi bozmakta, çevre ve insan sağlığında ciddi tehditler yaratmaktadır. Doğal kaynakları kirletmeden verimi ve kaliteyi yükselterek sağlıklı gıda elde etmek için organik gübrelerin kullanımı önerilmektedir. Bu öngörüler üzerine planlanan çalışmada, nohutun verim ve kalitesi üzerine ahır gübresinin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 5 doz ahır (0, 750, 1500, 2250 ve 3000 kg/da) ve bir doz kimyasal gübre (4 kg/da N) olmak üzere toplamda 6 doz gübre uygulaması yapılmıştır. Çalışma 2015 ve 2016 yıllarında farklı arazilerde yürütülmüş olup denemeler tesadüf blokları deneme desenine göre 3 tekrarlı olarak kurulmuştur. Materyal olarak "Sezenbey" nohut çeşidi kullanılmıştır. Yıllar üzerinden birleştirilerek yapılan varyans analizi sonuçlarına göre, biyolojik verim, bitkide bakla sayısı, tane verimi, tanedeki protein oranı, tanedeki Fe ve Cu içeriğinin gübre dozlarından istatistiki olarak etkilendiği tespit edilmiştir. Bakla sayısının 30.23-45.9 adet/bitki, tane veriminin 12.26-19.25 g/bitki, tanede ham protein oranının ise % 18.90-21.56 arasında değiştiği belirlenmiştir. Protein oranı ve bitkide bakla sayısında tüm gübre uygulamalarının kontrolden farklı olduğu, tane veriminde ise kimyasal gübre uygulamasının en yüksek değeri verdiği tespit edilmiştir. Tane verimi ve tanedeki protein oranı, ahır gübresi dozları dikkate alınarak regresyon analizine tabi tutulmuş ve gübre dozlarının tane verimine ikinci dereceden, protein oranının ise birinci dereceden önemli ( $P<0.05$ ) etkisi olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler-** Ahır gübresi, nohut, kalite ve verim özellikleri

<sup>1\*</sup> Sorumlu yazar iletişim: [reyhan.karayel@tarimorman.gov.tr](mailto:reyhan.karayel@tarimorman.gov.tr) (<https://orcid.org/0000-0003-4312-6765>)

*Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Samsun/Türkiye*

<sup>2</sup>İletişim: [arslan.uzun@hotmail.com](mailto:arslan.uzun@hotmail.com) (<https://orcid.org/0000-0002-9895-0420>)

*Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Samsun/Türkiye*

<sup>3</sup>İletişim: [hbozoglu@omu.edu.tr](mailto:hbozoglu@omu.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0003-4776-2566>)

<sup>3</sup>*Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü, Samsun/Türkiye*

## Effect of Farmyard Manure Doses on Yield and Quality of Chickpea (*Cicer arietinum* L.)

### ABSTRACT

Unconscious use of chemicals disrupts the natural balance and creates serious threats to the environment and human health. It is recommended to use organic fertilizers to obtain healthy food by increasing yield and quality without polluting natural resources. In this study planned on these recommendations, effect of farmyard manure on the yield and quality of chickpea was investigated. For this purpose, total six doses fertilize treatments were carried out including five doses of farmyard manure (0, 750, 1500, 2250 and 3000 kg da<sup>-1</sup>) and one dose of chemical fertilizer (4 kg da<sup>-1</sup> N). The study was carried out in 2015 and 2016 in different lands and the trials have been established in randomized complete-block experimental design with three replications. Sezenbey chickpea variety was used in the trial. According to the results of variance analysis, which was combined over the years, it was determined that biological yield, number of pods in the plant, seed yield, protein content in the seed, Fe and Cu content in the seed were statistically affected by fertilizer doses. It is determined, the number of pods, seed yield the crude protein ratio in seed changed between 30.23-45.9 number plant<sup>-1</sup>, 12.26-19.25 g plant<sup>-1</sup>, 18.9-21.6 % respectively. It was determined that all fertilizer applications are different from control in protein ratio and number of pods in the plant, whereas chemical fertilizer application gives the highest value in seed yield. Seed yield and protein ratio in the seed were subjected to regression analysis considering the farmyard manure doses, and It was determined that fertilizer doses were found to have significant (P <0.05) effect second degree on grain yield as first degree on protein ratio.

**Keywords-** Farmyard manure, chickpea, quality and yield characteristics

## I. GİRİŞ

Tarımda kültürel uygulamaların önemli ayaklarından biri olan kimyasal gübreleme üretimde artışlar sağlarken diğer yandan toprak, çevre ve sağlıklı ürün açısından birtakım olumsuzluklara neden olabilmektedir. Uygulama miktarı ve zamanı bu olumsuzlukların meydana gelmesinde önemli faktörler olarak görülmektedir. Tarım topraklarında gübrelemeden kaçınmanın söz konusu olamayacağı gerçeği dikkate alındığında, hatalı kullanımların azaltılması ve özellikle organik gübrelerle desteklenmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır [1].

Organik madde, toprak verimliliği ve sürdürülebilir tarım açısından son derece büyük bir öneme sahiptir. Ülkemiz tarım topraklarının tamamına yakınında organik madde içeriği yetersizdir. Topraklarımızdaki organik maddenin azlığı ve besin elementleri eksikliği, gerek çiftlik gübresinin gerekse diğer organik gübrelerin topraklara verilmesinin önemini ortaya koymaktadır [2].

Önemli bir organik madde kaynağı olan ahır gübresi, bir yandan toprak yapısının olumlu yönde etkilerken, diğer yandan bitkiler için besin elementi sağlayarak ürün miktarı üzerine olumlu etki yapar [3]. Ahır gübresinin en önemli özelliklerinden biri toprağın humus içeriğini artırarak toprak yapısını iyileştirmektir. Organik maddenin 1:4 ile 1:3 kadarı kalıcı humus formundadır. Ahır gübresinin büyük bir kısmı toprakta uzun süre etkisini devam ettirmektedir. Ahır gübresinden, toprak mikroorganizmaları da yararlanır, mikroorganizmaların besin maddeleri ve özellikle enerji gereksinimlerinin önemli bir kaynağı humustur. Ahır gübresi bitki kökleri üzerine özellikle olumlu etkiye sahiptir, çünkü toprağın gevşemesi ve strüktürün gelişmesi aktivitesi ahır gübrelemesinin başlıca yararlarıdır [4]. Organik kökenli gübreler aynı zamanda bitkilerin istediği azotun kaynağıdır. Ancak toprakta bulunan azotun yaklaşık % 40-50'si ilk yıl, % 12-15'i ikinci yıl, % 5-6'sı üçüncü yıl ve diğer yıllarda da kalan diğer kısmı yavaş yavaş ayrışarak, yarıyıllı hale gelmekte ve bu nedenle kullanımı insan sağlığı açısından risk oluşturmamaktadır [5].

Nohut bitkisi, ülkemizin mutfak kültürünün ve son yıllar hariç tutulursa tarımsal ürün ihracatının en önemli ürünlerinden biridir. Bir baklagil bitkisi olan nohut kuraklığa dayanıklılığı, azot fiksasyon metabolizması ve köklerinin bol organik madde bırakması sayesinde münavebede yaygın olarak kullanılabilen, sürdürülebilirlik için yeri doldurulamaz nadir bitkilerden biridir [6]. Baklagil bitkilerinin azot fikse mekanizmalarının daha da iyi işleyebilmesi için organik madde çok önemlidir. Tahıllar gibi yüksek dozda azotlu gübrelemeye ihtiyaç duymayan, toprağı islah edebilme yeteneği olan nohudun verim ve kalitesine ahır gübresinin etkisini belirlemek için bu çalışma yürütülmüştür.

## II. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışma "Sezenbey" nohut çeşidi kullanılarak 2014-2015 ve 2015-2016 yetiştirme sezonlarında Karadeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü arazisinde yürütülmüştür.

Toprak analiz sonuçları incelendiğinde yıllar arasında sadece kireç bakımından farklılık olduğu; ilk arazinin çok az kireçli, ikincinin ise orta kireçli olduğu, geri kalan özelliklerinin benzer olduğu tespit edilmiştir (Tablo 1). Deneme arazilerinin toprak yapısının killi tınlı, hafif alkali, tuzsuz, fosfor içeriği çok yüksek, potasyum içeriği fazla, organik maddesi az olarak belirlenmiştir. Denemelerin yürütüldüğü dönemlere ait bazı iklim verileri Şekil 1 ve Şekil 2'de verilmiştir.

Tablo 1. Denemenin yerlerine ait toprak analiz sonuçları

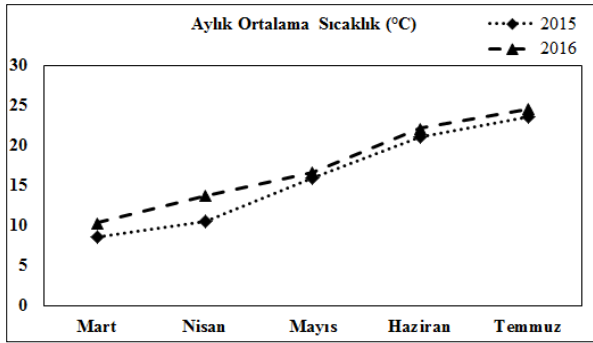
	2015		2016	
	Analiz Sonucu	Derecesi	Analiz Sonucu	Derecesi
İşba	% 57	Killi tın	% 55	Killi tın
pH	7.43	Hafif alkali	7.64	Hafif alkali
Kireç (CaCO <sub>3</sub> )	% 1.0	Çok az kireçli	% 6.0	Orta kireçli
Total tuz	% 0.019	Tuzsuz	% 0.016	Tuzsuz
Fosfor (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	27.57 kg/da	Çok yüksek	18.87 kg/da	Çok yüksek
Potasyum (K <sub>2</sub> O)	67 kg/da	Fazla	98 kg/da	Fazla
Organik madde	% 1.91	Az	% 1.67	Az

Denemeler iki yılda farklı arazilerde, tesadüf blokları deneme desenine göre 3 tekrarlamalı olarak kurulmuştur. Çalışmada 5 doz yanmış ahır gübresi (6-7 yıl beklemiş) (0, 750, 1500, 2250 ve 3000 kg/da kuru ağırlık) ve bir doz kimyasal gübre (4 kg/da N) kullanılmıştır. Ahır gübresi ekimden 4 ay önce (birinci yıl 11.12.2014, ikinci yıl 10.12.2015) parsellere dağıtılıp karıştırılarak uygulanmıştır. Ahır gübresinin içeriği Tablo 2'de verilmiştir. Kimyasal gübre uygulaması ise ekimle birlikte yapılmıştır. Ekimler her iki yılda da mart ayının ilk haftasında her parselde 4 sıra olacak şekilde 50x8 cm ekim sıklığında yapılmıştır.

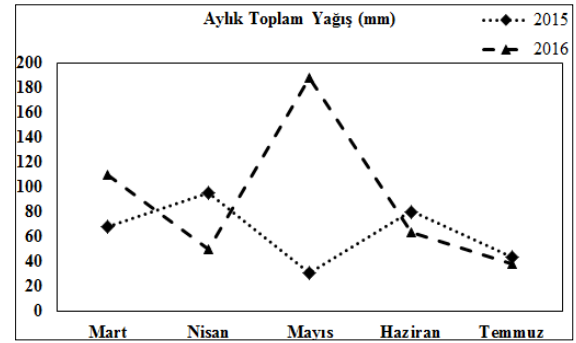
Tablo 2. Denemede kullanılan ahır gübresinin analiz sonuçları

Parametreler	2015	2016
pH	8.17	7.71
Organik madde, %	28.09	26.17
Organik C, %	14.04	13.09
Toplam N, %	0.94	1.00
C/N	14.94	13.09
Toplam P, %	0.27	0.53
Toplam K, %	0.39	0.51
Toplam Ca, %	2.33	2.88
Toplam Mg, %	0.58	0.57
Toplam Fe, mg kg <sup>-1</sup>	3393.22	3679.93
Toplam Zn, mg kg <sup>-1</sup>	86.81	126.39
Toplam Mn, mg kg <sup>-1</sup>	357.39	444.03

Nodül gözlemleri % 50 çiçeklenme döneminde ilk yıl 02.05.2015, ikinci yıl 31.05.2016 tarihlerinde her parselden kökleri ile birlikte alınan 5 bitkide yapılmıştır. Bitki köklerindeki toprağı uzaklaştırmak için kökler suda bekletilerek yıkanmıştır. Bitkinin toprak üstü aksamı, nodüller ve kök kısmı birbirinden ayrılmış ve tartılmıştır. Daha sonra 70°C'de sabit ağırlığa gelene kadar kurutulan örneklerde kuru madde oranları hesaplanmıştır. Kuru hasat olgunluğunda her parselden seçilen 5 bitkide agronomik özellikler ölçülmüştür. Hasat işlemi her iki yılda da temmuz ayının son haftası (22.07.2015 ve 25.07.2016) yapılmıştır. Tohumlarda 100 tane ağırlığı, protein (Dumas yöntemiyle), nişasta [7], amiloz [8] ve kül oranları ile mineral madde (K, P, Ca, Fe, Cu, Zn, Mg) [9] miktarları belirlenmiştir.



Şekil 1. Deneme dönemlerine ait aylık ortalama sıcaklık değerleri (°C)

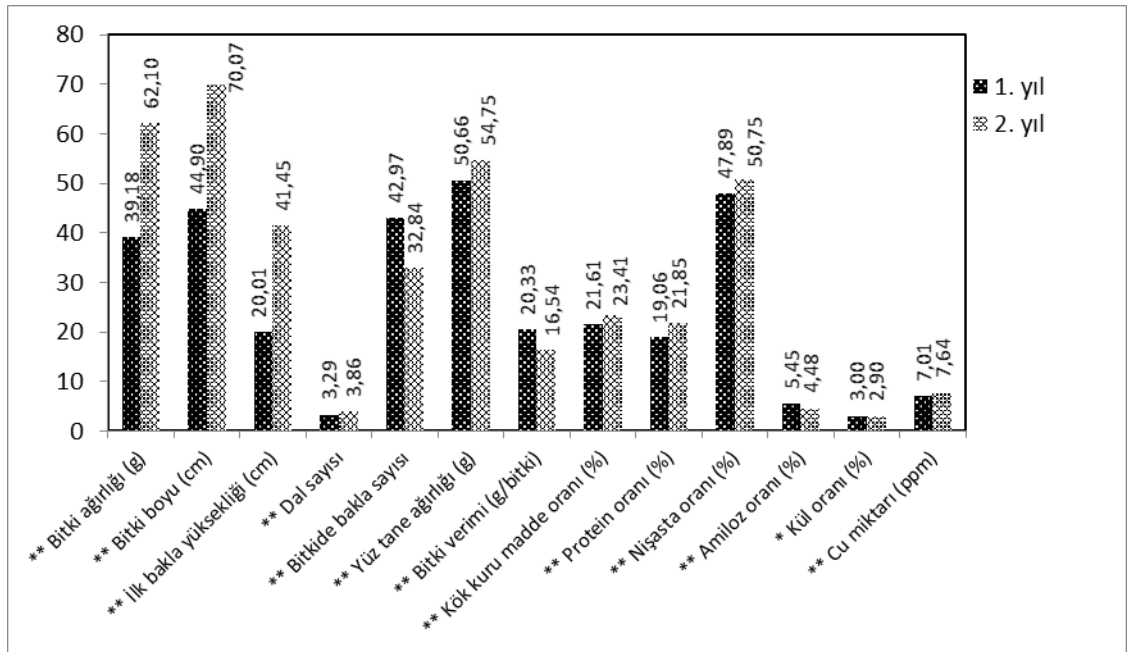


Şekil 2. Deneme dönemlerine ait aylık toplam yağış miktarı değerleri (mm)

İstatistik analizler homojenlik kontrolü yapıldıktan sonra yıllar üzerinden birleştirilerek tesadüf blokları deneme desenine göre SPSS-13 paket programı ile yapılmıştır. Çoklu karşılaştırma testleri P<0.05 olasılıkla gübresiz uygulama dozu kontrol kabul edilerek DUNNET testine göre belirlenmiştir [10, 11]. Daha sonra kimyasal gübre uygulaması verilerden çıkarılıp, sadece ahır gübre dozlarına tekrar varyans analizi uygulanmış ve istatistiki önemlilik gösteren özelliklere regresyon analizi yapılmıştır.

### III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Baklagillerin azot fiksasyon kapasiteleri yetiştirildikleri toprak yapısına bağlı olarak değişmektedir. Toprak pH'sı, toprakta bulunan uygun bakteri ırkı, toprak sıcaklığı, tuzluluğu, element içerikleri gibi birçok faktörün yanı sıra toprağın organik madde içeriğinin de azot fiksasyonuna etkisi vardır [10]. Değişkenlerin fazlalığı ve birbirleriyle interaksyonları bunların etkilerinin ortaya çıkarılmasını zorlaştırmaktadır. Organik gübrenin sadece azot fiksasyonu ve bitkinin verim özelliklerine etkisinin yanı sıra toprağın canlılığının sürdürülebilirliği açısından da önemi vardır. Bu denemede organik gübrenin nohut bitkisinin gelişmesine etkisi araştırılmak istenmiştir. Çalışmada elde edilen veriler yıllar üzerinden birleştirilerek varyans analizi yapılmış ve incelenen tüm özelliklerin yıllardan istatistiki olarak etkilendiği tespit edilmiştir (Şekil 3). Özçelik ve Bozoğlu bitki boyu, bitkide bakla sayısı, bitkide tane sayısı, bin tane ağırlığı ve tane verimine ait basit kalıtım değerlerinin sırasıyla % 58, 63, 62, 79 ve 49 olduğunu; bitki boyu, bakla sayısı ile tane veriminin pozitif ve önemli, bin tane ağırlığının ise negatif ve önemli olduğunu bildirmişlerdir [12]. Bu denemelerin yürütüldüğü yetiştirme dönemine ait sıcaklık ve yağış değerleri incelendiğinde ekim ayından hasada kadar olan süreçte ortalama sıcaklıklar her iki yılda da paralel gitmekle birlikte ikinci yıl değerlerinin ilk yıl değerlerinden birkaç derece daha fazla olduğu görülmüştür (Şekil 1). Toprak yapısının sadece kireç içeriğinde farklı olması nedeniyle, istatistik analizler sonucu yıllar arasında ortaya çıkan tüm özelliklerdeki farklılığı (Şekil 3) iklimsel ve özellikle de yağış faktöründen (Şekil 2) kaynaklandığı söylenebilir. Çiçeklenme dönemi ilk yıl mayısın ilk haftası iken ikinci yıl mayısın son haftası gerçekleşmiştir. Hasat dönemleri ise her iki yılda da temmuz ayının son haftasına denk gelmiştir ve ikinci yıl çiçeklenme periyodu kısa sürmüştür. İkinci yıl mayıs ayında düşen yağışlar vejetasyon süresini uzatıp bitki boyu, dal sayısı ve özellikle ilk bakla yüksekliğini artırdığı, bakla sayısının ise az olmasına sebep olmuştur. Dolayısıyla bitkide bakla sayısının az olmasına bağlı olarak bitkide tane veriminin düşük olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3). Ayrıca verimi ve tüketimi etkileyen en önemli özelliklerden biri olan yüz tane ağırlığı ilk yıl 50.66 g, ikinci yıl 54.75 g olarak tespit edilmiştir. Nohutta 100 tane ağırlığını, Uzun ve ark. Amasya koşullarında 49.66 g, Altınbaş ve Sepetoğlu İzmir koşullarında 41.4 g, Erdin ve Kulaz Van–Gevaş koşullarında 38.04 g, Yalçın ve ark. Yozgat koşullarında 41.3 g ve Afyonkarahisar koşullarında 41.2 g olarak tespit etmişlerdir [13, 14, 15, 23].



Şekil 3. Farklı ahır gübre dozları ile yetiştirilen nohut bitkisinin bazı özelliklerine ait yıl ortalamaları

Kimyasal ve organik gübrelerin bitkide bakla sayısı, tanede ham protein oranı, tanenin Fe ve Cu içeriğine; yıl x uygulama interaksyonunun ise bitkide bakla sayısı, bitkide tane sayısı ve bitkide tane ağırlığına istatistiki olarak etki ettiği tespit edilmiştir (Tablo3).

Baklagillerde verimi etkileyen en önemli özelliklerinden biri bitkide bakla sayısıdır. Çalışmamızda nohutta bitkide bakla sayısının gübre uygulamalarında 30.23-45.90 adet arasında değişiklik gösterdiği tespit edilmiştir. En yüksek bakla sayısının dekara 4 kg N kimyasal gübresi uygulamasından elde edildiği belirlenmiştir. Bitkide bakla sayısı bakımından tüm gübre uygulamaları arasında istatistiki olarak ( $P<0.05$ ) farklılık görüldüğü tespit edilmiştir. Ahır gübre dozlarında regrasyon analizi yapmak için kimyasal azot gübresi çıkarılarak varyans analizi yapıldığında gübre dozlarının bakla sayısına istatistiki etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. Bitkide bakla sayısını Uzun ve ark. Amasya koşullarında bazı nohut hatlarında 31.55 adet, Altınbaş ve Sepetoğlu İzmir koşullarında kışlık ekilen nohut hatlarında 27.9 adet olduğunu bildirmişlerdir [13, 14].

Demirbaş ve ark. farklı dozda azotlu gübreleme ve bakteri uygulamasının nohudun özelliklerine etkisini araştırdıkları sakı çalışmasında, en yüksek kök kuru madde miktarını hektara 120 kg N uygulanan ve bakteri inokulasyonu yapılan işlemde elde edildiğini, gübresiz ve bakteri uygulanmayan işlemler hariç nohudun kök kuru madde üretiminin N dozunun artışı ile arttığını belirlemişlerdir [16]. Çalışmamızda biyolojik verimi ifade edecek bitki ağırlığı gübre uygulamalarından istatistiki olarak etkilenirken kök ve gövde kuru madde miktarları arasında farklılık olmadığı sonucuna varılmıştır (Tablo3). Yapılan Dunnet testi sonucu gübresiz uygulama olan kontrol ile dekara 750 kg ahır gübresi verilen uygulama arasında istatistiki ( $P<0.05$ ) fark olduğu tespit edilmiştir. Kontrolde 44.42 g olan bitki ağırlığı 750 kg /da ahır gübre dozunda 61.65 g'a çıkmış, doz artışına bağlı olarak da değerinde bir azalış olmuştur. Bitkinin kök ve gövde kısımlarına ait kuru madde oranlarının birbirlerine yakın olduğu, kökte % 21.98-23.11, gövdede ise % 17.82-20.18 arasında değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir. Değişen gübre uygulamalarında nodüllerin kuru madde oranları % 17.98-19.75 arasında değiştiği ancak bu değişimin istatistiki olarak önemli olmadığı sonucuna varılmıştır.

**Tablo3.** Farklı ahır gübre dozları ile yetiştirilen nohut bitkisinin bazı özelliklerine ait ortalamaları.

Özellikler	Ahır Gübre Dozları (kg/da)					4 kg N /da
	0	750	1500	2250	3000	
Bitki Boyu (cm)	53.57	60.46	58.55	57.45	56.40	58.51
İlk Bakla Yüksekliği (cm)	26.47	32.90	32.13	31.92	31.08	29.89
Dal Sayısı (adet)	3.23	3.68	3.70	3.63	3.47	3.73
Bakla Sayısı (adet/bitki)	35.05 a	44.40 a	35.13 a	36.73 a	30.23 b	45.90 a*
Biyolojik verim (g/bitki)	44.42 b	61.65 a*	49.67 a	47.02 a	42.82 b	58.27 a
Gövde kuru madde oranı (%)	20.18	17.99	17.82	18.39	19.18	18.08
Kök kuru madde oranı (%)	22.90	21.98	22.48	22.20	23.11	22.39
Nodül kuru madde oranı (%)	19.75	17.98	17.99	18.08	18.55	18.36
100 tane ağırlığı (g)	54.34	51.75	53.08	52.32	51.32	53.40
Tane verimi (g/bitki)	14.64 c	17.33 b	14.57 c	17.21 b	12.26 d	19.25 a**
Tanede ham protein oranı (%)	18.90 b	20.36 a	20.72 a	21.21 a	21.56 a*	19.96 a
Nişasta oranı (%)	49.10	50.23	49.26	48.50	49.09	49.75
Amiloz oranı (%)	5.00	4.94	4.90	4.92	4.92	5.09
Kül oranı (%)	2.97	2.96	2.94	2.93	3.00	2.88
Tanede K oranı (%)	0.981	0.994	0.973	0.986	1.041	0.963
Tanede P oranı (%)	0.2940	0.2953	0.2879	0.2974	0.2918	0.2842
Tanede Ca miktarı (ppm)	888.78	942.19	890.37	924.31	850.54	926.78
Tanede Fe miktarı (ppm)	45.91 a	42.97 a	46.34 a*	43.64 a	46.03 a	41.40 b
Tanede Cu miktarı (ppm)	7.92 a*	6.85 b	7.35 a	7.52 a	7.52 a	6.78 b
Tanede Zn miktarı (ppm)	30.83	29.33	30.27	29.46	31.91	27.12
Tanede Mg oranı (%)	0.1324	0.1318	0.1330	0.1328	0.1380	0.1288

\*\* $P<0.001$ ; \* $P<0.005$

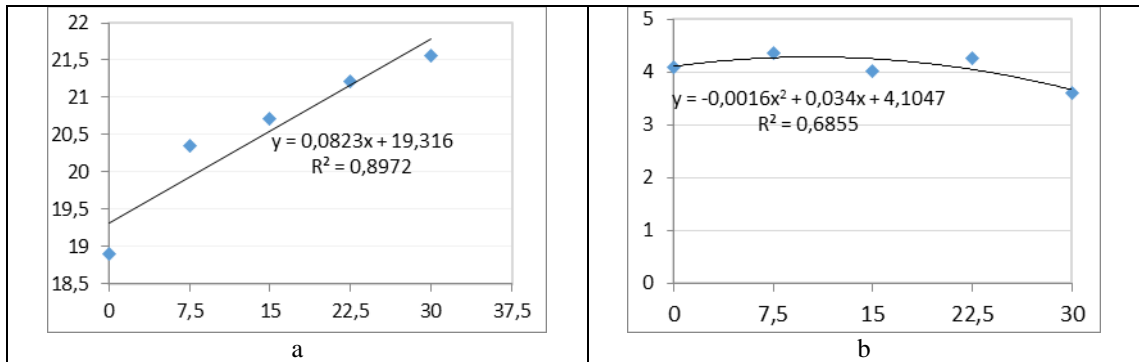
Çalışmada bitki başına tane verimi 12.26-19.25 g arasında değişmiştir. Kullanılan ekim normu dikkate alınarak hesaplama yapıldığında bu değer dekara 321-576 kg tane verimine denk gelecektir. En yüksek verim 4 kg/da N hesabıyla verilen kimyasal gübre uygulamasından elde edilmiştir. Bunu takip eden verim ise 750 kg/da ahır gübresi uygulamasında olmuştur. Topalak ve Ceyhan Konya koşullarında farklı ekim zamanlarının nohutta



tane verimine etkilerini araştırdıkları çalışmada Sezenbey çeşidinin tane verim ortalamasının 164.9 kg/da olduğunu bildirmişlerdir [17]. Yalçın ve ark. Afyonkarahisar ve Yozgat'ta yaptıkları çalışmada sırasıyla ortalama tane verimini 116.4-211.6 kg/da ve 102.8-195.4 kg/da olarak belirlemişlerdir [23]. Yapılan varyans analizi sonucu ahır gübre dozlarının etkisinin istatistiki olarak önemli olduğu tespit edilen tane verimi için regresyon analizi yapılmıştır. Analiz sonucu ikinci dereceden etkinin istatistiki olarak ( $P<0.05$ ) önemli olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4b). Bu veriden hareketle tane verimi için en ideal dozun 1062 kg/da olarak tavsiye edilebileceği belirlenmiştir.

Elementer haldeki azot bitkiye verildiğinde bitki kökleri hemen besinden yararlanmakta ve verimde etkisi doğrudan ortaya çıkmaktadır. Ahır gübrelere kullanıldığında temel nedenlerden biri başta N olmak üzere bitkiye besin maddesi kazandırmak iken esas etkisi toprağı hem fiziksel hem de kimyasal yönden ıslah etme beklentisidir. Ancak bu zaman alacak bir süreçtir. Bu nedenle ahır gübresinden, uygulamanın yapıldığı ilk yıl kimyasal gübreler kadar hızlı sonuç vermesi beklenmemelidir. Çalışmada kimyasal gübre uygulaması çıkarılarak ahır gübre dozlarını içeren veriler tekrar varyans analizine tabi tutulduğunda artan ahır gübre dozlarının verime etkisi önemli bulunmamıştır.

Baklagiller familyasını, tarımı yapılan diğer bitkilerden ayıran en önemli özelliklerinden biri kuru tanelerindeki protein oranının yüksek olmasıdır. Proteinler, bütün yaşamsal aktivitelerde rol oynayan moleküllerdir. Biyolojik moleküller içinde en karmaşık yapıya sahip olan proteinler, bu özelliklerinden dolayı çok geniş bir görev yelpazesine sahiptirler [18]. Çalışmamızda tane ham protein oranının % 18.90-21.56 arasında değiştiği belirlenmiştir. En yüksek protein oranı 3000 kg/da ahır gübresi uygulamasından elde edilmiş olup diğer gübre uygulamaları ile aynı istatistiki grupta yer almıştır. Yapılan Dunnet testine göre kimyasal gübre dahil tüm ahır gübresi dozlarının gübre verilmeyen işlemde istatistiki ( $P<0.05$ ) olarak farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Bu sonuç proteinin en önemli yapıtaşı olan N un kimyasal veya organik olarak verilmesinin proteinin oranını arttırdığını göstermektedir. Erdin ve Kulaz Van–Gevaş ekolojik koşullarında bazı nohut çeşitlerinin ikinci ürün olarak yetiştirilmesini araştırdıkları çalışmada tanedeki protein oranını % 20.1 olarak tespit etmişlerdir [15]. Kahraman ve ark. nohut tanesinde bulunan önemli kalite unsurları arasındaki ilişkileri belirledikleri çalışmada protein oranı ile nitrojensiz öz maddeler arasında önemli negatif, kükürt miktarı arasında önemli pozitif ilişki bulmuşlardır. Bu nedenle protein oranının artırılması için nitrojensiz öz maddeler ve kükürt miktarı üzerinde durulması gerektiğini bildirmişlerdir [19]. Yapılan varyans analizi sonucu ahır gübre dozlarının etkisinin istatistiki olarak önemli olduğu tespit edilen tanede protein oranı için regresyon analizi yapılmıştır (Şekil 4a). Analiz sonucu birinci dereceden (linear) etkinin istatistiki olarak ( $P<0.05$ ) önemli olduğu tespit edilmiştir. Bu veriden hareketle baklagillerin en önemli özelliği olan protein içeriğine ahır gübre dozlarının artırılarak çalışılması gerektiği sonucu çıkarılabilir.



Şekil 4. Farklı ahır gübre dozları ile yetiştirilen nohut bitkisinin protein oranı (a) ve bitkide tane verimine (b) ait regresyon grafikleri.

Baklagillerin tane kalite özelliklerinden bir diğeri de içerdikleri karbonhidratlardır. Çalışmamızda değişen gübre dozlarında tanenin nişasta oranının % 48.5-50.23; amiloz oranının ise % 4.9-5.09 arasında olduğu ancak her ikisi için de farklılıkların istatistiki olarak önemli olmadığı sonucuna varılmıştır.



Mineral elementlerin tamamını içeren kül oranı % 2.88-3.00 arasında değişirken, istatistiki fark olmamasına rağmen en düşük kül oranının kimyasal gübre uygulamasında olduğu dikkat çekicidir (Tablo3). Tanedeki yedi farklı (Fe, Cu, K, P, Ca, Zn, Mg) elemente ait değerlerin bulunduğu çalışmada demir (Fe) ve bakır (Cu)'da gübre uygulamalarının istatistiki olarak farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Gıdalarda Fe elementi eksikliği kansızlık, baş dönmesi, halsizlik, iştahsızlık, nefes darlığı, vücut ısısının korunmasında yetersizlik ve kavram bozuklukları görülür [20]. Yetişkinlerde günlük Fe ihtiyacı erkeklerde 12 mg, kadınlarda 18 mg'dır [21]. Bu nedenle tüketilen gıdaların demir içeriklerinin yüksek olması istenmektedir. Çalışmamızda nohut bitkisinin tanesindeki Fe miktarının 41.40-46.34 ppm arasında değiştiği, en yüksek Fe miktarının 1500 kg/da ahır gübresi dozundan elde edildiği ve kontrole nazaran azotlu kimyasal gübre uygulamasının istatistiki olarak ( $P<0.05$ ) farklı olduğu sonucuna varılmıştır. Dikkati çeken kimyasal gübrede Fe'in en az olmasıdır (Tablo3). Mut ve Gülümser Damla-89 nohut çeşidinin bazı kalite özellikleri üzerine etkilerini araştırdıkları çalışmada tanede Fe miktarını 1. yıl 29.52 ppm ve 2. yıl 29.94 ppm olarak tespit etmişlerdir [22]. Erbaş Köse ve Mut 25 nohut hat ve/çeşidi ile yürüttükleri çalışmada potasyum içeriğini 7314.3-9980.1 mg kg<sup>-1</sup>, fosfor içeriğinin 1969.9-3705.3 mg kg<sup>-1</sup>, kükürt içeriğinin 1417.2-2224.6 mg kg<sup>-1</sup>, kalsiyum içeriğinin 963.1-1908.4 mg kg<sup>-1</sup>, magnezyum içeriği 844.2-1267.2 mg kg<sup>-1</sup>, sodyum içeriği 403.2-1027.2 mg kg<sup>-1</sup>, çinko içeriğinin 14.2- 23.8 mg kg<sup>-1</sup>, demir içeriğinin 37.5-79.1 mg kg<sup>-1</sup>, bor içeriğinin 7.1-12.9 mg kg<sup>-1</sup>, mangan içeriğinin 10.9-23.2 mg kg<sup>-1</sup> ve bakır içeriğinin 5.58-8.22 mg kg<sup>-1</sup> arasında değiştiğini bildirmişlerdir [24]. Tablo3 incelendiğinde elementler içerisinde en yüksek rakamsal değerlerin Ca elementinden elde edildiği görülmektedir. Nitekim baklagiller önemli Ca kaynağı gıdalarıdır.

Bakır, vücutta Fe'in kullanılması ve enzimlerin çalışmasında rol alır. Günlük Cu ihtiyacı 0.6-2.0 mg'dır [21]. Eksikliğinde de fazlalığında da bir takım problemler oluşmaktadır. Bu çalışmada tanedeki Cu miktarının 6.78-7.92 ppm arasında değiştiği tespit edilmiştir. En yüksek Cu içeriğinin kontrol parselinden elde edildiği, 750 kg/da ahır gübresi ve 4 kg/da N dozu hariç geri kalan ahır gübre dozlarının kontrol ile aynı grupta yer aldığı görülmüştür. Gübre uygulamalarındaki bu dalgalanmayı açıklayabilmek için test edilen örnek sayısının çoğaltılması gereklidir. Mut ve Gülümser Damla-89 nohut çeşidinin bazı kalite özelliklerini araştırdıkları çalışmada tanede bakır içeriğini ilk yıl 10.00, ikinci yıl ise 11.68 ppm olarak belirlemişlerdir [22]. Görüldüğü gibi mineral elementlerle ilgili verilerde denemelerin kurulduğu parsellerde hem deneme başında hem deneme sonunda alınacak örneklerde ayrı ayrı toprak analizlerin yapılarak üründeki miktarlarının yorumlanması daha doğru olacaktır.

#### IV. SONUÇLAR

Tarımda yapılan yanlış uygulamalarının sadece tarımsal üretimde değil çevrede de çok önemli problemler yarattığı düşünüldüğünde, geleneksel tarımın en önemli girdilerinden biri olan ahır gübrelerinin kullanımının önemi tekrar gündeme gelmektedir. Tarla bitkileri içerisinde gerek kök yapısı, gerekse simbiyotik yaşam oluşturma yetenekleri nedeniyle baklagiller toprağı ıslah edici bitkiler olarak bilinmektedir. Toprak ıslahı ve sürdürülebilirliği için bu iki değer bir araya getirilerek incelenmesi amacıyla yürüttüğümüz bu çalışmada, her iki deneme yılında toprak özelliklerinin benzer olmasından dolayı özellikle yağış faktörünün tüm özellikleri etkilediği söylenebilir. Bitkide bakla sayısı, bitki ağırlığı, bitkide tane verimi, tanede protein oranı, Fe ve Cu içeriğine gübre uygulamalarının istatistiki etkisi olduğu belirlenmiştir. Azot fiksasyon yetenekleri nedeniyle baklagiller için önerilen kimyasal gübre dozu olan 4 kg/da N uygulamasının kontrole nazaran bitkide bakla sayısı ve tane verimini artırdığı sonucuna varılmıştır. Kalite özelliklerinden olan protein, demir ve bakır içeriğini ise ahır gübre uygulamasının artırdığı gözlenmiştir. Ancak yapılan regrasyon analizlerinde linear etkinin önemli olması dozların artırılarak çalışmaların sürdürülmesi gerektiğini göstermektedir. Kullanılan ahır gübresinin verimlilikten çok kalite özelliklerinde daha etkin oluşu bu çalışmanın başlatılmasının nedenlerinden biri olan toprak canlılığı ve buna bağlı olarak daha sağlıklı baklagil yetiştiriciliği ve çevre dostu tarım yapılabileceğini doğrulamaktadır. Ancak ahır gübreleri verildikten sonra içerisindeki azotun birkaç yılda yavaş yavaş kullanılıyor olması nedeniyle dozlarının toplam kuru maddedeki içeriğinden çok bu içeriğin ilk yıl ne kadarının kullanılması gerektiğinden hareketle hesaplanması, uzun yıllar süren denemelerde gübrenin uygulandığı alanın çakılı deneme halinde yürütülmesi ya da takip eden yıllardaki bitkilerde de gözlemlerin alınması, ahır gübresinin toprak ıslah edici özelliğinin de belirlenebilmesi için toprak ve özellikle mikroorganizma durumunun incelenmesi doğru olacaktır.

#### KAYNAKLAR

- [1] Sönmez, İ., Kaplan, M., & Sönmez, S. (2008). Kimyasal gübrelerin çevre kirliliği üzerine etkileri ve çözüm önerileri. *Batı Akdeniz Tarımsal Araştırma Enstitüsü Derim Dergisi*, 25 (2), 24-34.
- [2] Yetgin, M. A. (2010). *Organik Gübreler ve Önemi*. Samsun Tarım İl Müdürlüğü Yayını, 20.
- [3] Karaman, M.R. (2012). *Bitki Besleme* (1. Baskı). Dumat Ofset, Matbaacılık San. Tic. Ltd. Şti., Ankara, 1067.
- [4] Elinç, F. 2007. *Gübreler ve Gübreleme*. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Samsun, 327.
- [5] Herbert, S. J. (1998). *Farmyard manure crop dairy, livestock news*. University of Massachusetts Amherst. USA, 311.
- [6] Kahraman, A. (2017). Effect of humic acid applications on the yield components in chickpea. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 34 (1), 218-222.
- [7] Anonim (1999). Determination of starch, polarimetric method, Official Journal of the European Communities, 1999/79/EC.L 209/25-27.
- [8] Juliano, A.O. (1971). A simplified assay for milled rice amylose. *Cereal. Science Today*, 16, 334-340.
- [9] Kacar, B. (1984). *Bitki Besleme Uygulama Klavuzu*. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara.
- [10] Gülümser, A., Bozoğlu, H., & Pekşen, E. (2013). *Araştırma Deneme Metotları*. OMÜ Ziraat Fakültesi Ders Kitabı No:48, 3. Baskı, 264.
- [11] Genç, S., & Soysal, M.İ (2018). Parametrik ve parametrik olmayan çoklu karşılaştırma testleri. *Black Sea Journal of Engineering and Science*, 1 (1), 18-27.
- [12] Özçelik, H., & Bozoğlu, H. (2004). Nohut çeşitlerinin tane verimi ve bazı özellikleri arasındaki ilişkiler ve kalıtım derecelerinin belirlenmesi. *OMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 19 (3), 8-13.
- [13] Uzun, A., Özçelik, H., & Yılmaz S. (2012). Seçilmiş bazı nohut (*Cicer arietinum* L. ) hatlarının agronomik ve kalite özellikleri bakımından değerlendirilmesi. *Akademik Ziraat Dergisi*, 1 (1), 29-36.
- [14] Altınbaş, M., & Sepetoğlu, P. (2003). Kışlık ekilen nohut hatlarında verim ve bazı tarımsal özellikler için performans ve adaptasyon ilişkisi. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 40 (1), 49-56.
- [15] Erdin, F., & Kulaz, H. (2014). Van-Gevaş ekolojik koşulların da bazı nohut (*Cicer arietinum* L.) çeşitlerinin ikinci ürün olarak yetiştirilmesi. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 1, 910-914.
- [16] Demirbas, A., Durukan, H., Karakoy, T., Pamiralan, H., Gok, M., & Coskan, A. (2018). Yield and nutrient uptake improvement of chickpea (*Cicer arietinum* L.) by dressing fertilization and nitrogen doses. *Sceindo*, 1 (1), 51-57.
- [17] Topalak, C., & Ceyhan, E., (2015). Nohutta farklı ekim zamanlarının tane verimi ve bazı tarımsal özellikler üzerine etkileri. *Selçuk Tarım Bilimleri Dergisi*, 2 (2), 128-135.
- [18] Kandemir, N., & Kavaklı, İ.H. (2001). *Proteinler ve Protein Mühendisliği*. Editörler: Özcan, S., Gürel, E., Babaoğlu, M., Bitki Biyoteknolojisi Cilt:2, S. Ü. Vakfiakfi Yayınları, Konya, 364-400.
- [19] Kahraman, A., Önder, M., Ceyhan, E., & Ulukuş, F. (2016). Nohut genotiplerinde cluster analizi ve önemli kalite parametreleri arasındaki ilişkiler. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 25 (1), 196-200.

- [20] Saldamlı, İ., & Sağlam, F. (1998). *Vitaminler ve mineraller*. Gıda Kimyası, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 337-398.
- [21] Demirci, M. (2003). *Gıda Kimyası* (2. baskı). Rebel Yayıncılık, İstanbul.
- [22] Mut, Z., & Gülümser, A. (2005). Bakteri aşılması ile birlikte çinko ve molibden uygulamasının Damla-89 nohut çeşidinin bazı kalite özellikleri üzerine etkileri. *OMÜ Zir. Fak. Dergisi*, 20 (2), 1-10.
- [23] Yalçın, F., Mut, Z. & Erbaş Köse, Ö. D. (2018). Afyonkarahisar ve Yozgat Koşullarında Yüksek Verim Sağlayacak Uygun Nohut (*Cicer arietinum* L.) Çeşitlerinin Belirlenmesi. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 35 (1), 46-59.
- [24] Erbaş Köse, Ö. D & Mut, Z. (2019). Türkiye’de yetiştirilen nohut çeşit ve hatlarının mineral madde içeriklerinin belirlenmesi. *Derim*, 36(1), 73-78.

*Araştırma Makalesi – Research Article*

## **Düz Disklerdeki Bilardo Akışlarının Topolojik Geçişliliği**

İsmail Sağlam<sup>1\*</sup>, Ahmet Refah Torun<sup>2</sup>

*Geliş / Received: 09/07/2019*

*Revize / Revised: 28/02/2020*

*Kabul / Accepted: 03/03/2020*

### **ÖZ**

Sabit bir iç açısı dairesine sahip her düz diskler ailesinin bilardo akışı topolojik geçişli olan yoğun bir  $G_8$  kümesi içerdiğini gösteriyoruz.

**Anahtar Kelimeler-** *Topolojik geçişlilik, Düz disk, Bilardo akışı*

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: [isaglam@atu.edu.tr](mailto:isaglam@atu.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0002-1238-6396>)

*Havacılık ve Uzay Mühendisliği Bölümü, Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Adana/Türkiye*

<sup>2</sup>İletişim: [artorun@atu.edu.tr](mailto:artorun@atu.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0001-7213-5228>)

*Havacılık ve Uzay Mühendisliği Bölümü, Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Adana/Türkiye*

## Topological Transitivity of Billiard Flows in Flat Disks

### ABSTRACT

We show that any space of flat disks having a fixed integral interior angle data and a fixed number of singular points contains a dense  $G_\delta$  set so that for each element of this set billiard flow is topologically transitive.

**Keywords-** *Topological transitivity, Flat disk, Billiard flow*

## I. INTRODUCTION

Dynamics of billiard flows on polygonal billiard tables is a highly active research area. Ergodicity and minimality of billiard flows, existence of periodic orbits of billiard flows, number of periodic orbits, topological transitivity of billiard flows are among the topics which are studied in the area [1-5].

A flat disk is a topological disk with a flat metric on it. Polygons are examples of flat disks with non-singular interiors. It is curious that which properties of billiard flows on polygons are valid for flat disks. It is known that space of polygons with  $n$  vertices has a  $G_\delta$  dense set consisting of polygons with topologically transitive billiard flows. Now fix an angle data  $\Theta = (2\pi k_1, \dots, 2\pi k_n)$  and an integer  $m \geq 0$ , where each  $k_i$  is a natural number greater than or equal to 2. Consider the space of flat disks whose singular interior points have angle data  $\Theta$  and which has  $m$  singular boundary points. In this work, we prove that this space has a dense  $G_\delta$  set so that each element of the set has topologically transitive billiard flow.

It is easy to parametrize spaces of polygons since each polygon is a subset of the Euclidean plane. However it is not straight forward to identify the spaces of certain flat metrics on a surface with a manifold. We start by stating a result about moduli space of flat metrics on the sphere with a prescribed angle data. Then we use this result to parametrize moduli space of flat disks with prescribed curvature data. After that, we obtain a manifold structure for the space of flat metrics with prescribed interior angle data.

A closed surface is called really flat if it has a finite holonomy group, and it is very flat if it has trivial holonomy group. We state a theorem proven in [6] which says that any really flat surface can be covered by a very flat surface. We then prove the main result. Two proofs of this statement for the case of the polygons are given in [5,7]. Our proof is similar to them.

## II. FLAT SURFACES AND FLAT DISKS

In this section we give some generalities about flat surfaces and introduce the families of the flat disks that we consider. We define flatness for only compact surfaces since we are interested only in these surfaces.

### *Flat Surfaces and Gauss-Bonnet Formula*

A compact surface is flat if it has a metric obtained by gluing finitely many triangles along its edges by Euclidean isometries. See [6-11] for more information about flat surfaces. Note that we can talk about the angle at a point of a flat surface. If  $S$  is flat surface and  $p \in S$ , we denote the angle at  $p$  by  $\theta(p)$ . If  $p$  is interior point and angle at  $p$  is not  $2\pi$ , we call  $p$  singular. If  $p$  is a boundary point and angle at  $p$  is not  $\pi$ , we call it singular. A point which is not singular is called non-singular. Let  $\text{int}(S)$  be the interior of  $S$  and  $b(S)$  be the boundary of  $S$ . Here is the famous Gauss-Bonnet Formula:

$$\sum_{p \in \text{int}(S)} (2\pi - \theta(p)) + \sum_{p \in b(S)} (\pi - \theta(p)) = 2\pi\chi(S),$$

where  $\chi(S)$  is the Euler characteristics of  $S$ .

### *Flat Disks*

A flat disk is an oriented topological disk together with a flat metric on it. We assume that singular points of a flat disk are labeled. Two flat metrics are equivalent if there is an orientation preserving isometry between some representatives of their homothety classes such that this isometry respects the labellings. Let  $\Theta = (\theta_1, \dots, \theta_n)$  be a finite sequence of positive numbers so that each  $\theta_i \neq 2\pi$ . We call  $\Theta$  interior angle data. Let  $m \geq 0$  be an integer. Let  $D(\Theta, m)$  denote set of equivalence classes of flat disks with  $m$  labeled singular

boundary points and  $n$  labeled interior points having angles  $\theta_1, \dots, \theta_n$ . We know that the space of the flat disks with prescribed angle data is nonempty if the data satisfies Gauss-Bonnet condition for disks (1). From this we see that  $D(\Theta, m)$  is nonempty if and only if there exists positive real numbers  $\alpha_1, \dots, \alpha_m \neq \pi$  such that

$$\sum_{i=1}^n (2\pi - \theta_i) + \sum_{i=1}^m (\pi - \alpha_i) = 2\pi. \quad (1)$$

Therefore  $D(\Theta, m)$  is nonempty if and only if

1.  $\sum_{i=1}^n (2\pi - \theta_i) = 2\pi$  and  $m = 0, 2, 3, 4, \dots$ ,
2.  $\sum_{i=1}^n (2\pi - \theta_i) > 2\pi$  and  $m > 0$ , or
3.  $\sum_{i=1}^n (2\pi - \theta_i) < 2\pi$  then  $m \geq 3 + \lfloor \frac{\sum_{i=1}^n (\theta_i - 2\pi)}{\pi} \rfloor$

From now on we assume  $D(\Theta, m)$  is not empty. Now we introduce another type of families of flat disks. Fix an interior angle data  $\Theta$  and let  $A = (\alpha_1, \dots, \alpha_m)$  such that each  $\alpha_i \neq \pi$ ,  $\alpha_1 \geq \alpha_2 \geq \dots \geq \alpha_m > 0$  and  $(\Theta, A)$  satisfy Gauss-Bonnet condition 1. We call such a pair  $(\Theta, A)$  a good pair. Now let  $D(\Theta, A)$  be the set of equivalence classes of labeled flat disks having angle data  $(\Theta, A)$ , where two flat metrics are equivalent if there is an orientation preserving isometry between some representatives of their homothety classes such that this isometry respects the labellings.

Let  $E(\Theta)$  be the set of tuples  $A = (\alpha_1, \dots, \alpha_m)$  such that  $(\Theta, A)$  is a good pair.

$$D(\Theta, m) = \bigcup_{A \in E(\Theta)} D(\Theta, A) \quad (2)$$

We know that  $D(\Theta, A)$  is not empty if  $A \in E(\Theta)$ . See [10] Thus  $D(\Theta, m)$  is not empty exactly when  $E(\Theta)$  is not empty.

#### *Moduli space of points on complex projective line and upper half-plane*

Our aim is to endow the families of flat metrics constructed above with differential structures. To do this, we introduce some of the manifolds that we need. Let

1.  $\hat{\mathbb{C}} = \mathbb{C} \cup \{\infty\}$  be the Riemann sphere,
2.  $\mathbb{H} = \{x + iy \mid x, y \in \mathbb{R}, y > 0\}$  be the upper half-plane,
3.  $\bar{\mathbb{H}} = \{x + iy \mid x, y \in \mathbb{R}, y \geq 0\} \cup \{\infty\}$ ,
4.  $\hat{\mathbb{R}} = \mathbb{R} \cup \infty$ ,
5.  $\hat{\mathbb{C}}(n) = \{(z_1, \dots, z_n) \mid z_i \in \hat{\mathbb{C}}, z_i \neq z_j \text{ if } i \neq j\}$ ,
6.  $\bar{\mathbb{H}}(n, m) = \{(\hat{z}, \hat{x}) \mid \hat{z} = (z_1, z_2, \dots, z_n), z_i \in \mathbb{H}, z_i \neq z_j \text{ if } i \neq j, x = (x_1, x_2, \dots, x_m), x_i \in \mathbb{R}, x_i \neq x_j \text{ if } i \neq j\}$



$$7. M(\hat{\mathbb{C}}, n) = \hat{\mathbb{C}}(n)/PGL(2, \mathbb{C}),$$

$$8. M(\overline{\mathbb{H}}, n, m) = \overline{\mathbb{H}}(n, m)/PSL(2, \mathbb{R}).$$

$\overline{\mathbb{H}}(n, m)$  has dimension  $2n + m$ , and dimension of  $PSL(2, \mathbb{R})$  is 3. Therefore, if  $2n + m \geq 3$ , then the dimension of  $M(\overline{\mathbb{H}}, n, m)$  is  $2n + m - 3$ . Otherwise  $M(\overline{\mathbb{H}}, n, m)$  is a finite set. The complex dimension of  $M(\mathbb{C}, n)$  is  $n - 3$  if  $n \geq 3$ . Otherwise  $M(\mathbb{C}, n)$  is one point set.

#### Flat Spheres and their moduli space

Assume that  $\theta_1, \dots, \theta_n$  are positive real numbers which are not equal to  $2\pi$  and satisfy Gauss-Bonnet condition for the sphere:

$$\sum_{i=1}^n (2\pi - \theta_i) = 4\pi.$$

Let  $\theta = (\theta_1, \dots, \theta_n)$ . Let  $S$  and  $S'$  be two oriented topological spheres with flat metrics having angle data  $\theta$ . We say that  $S$  and  $S'$  are equivalent if there are two isometric flat spheres in their homothety classes. Note that the isometries that we consider respect labeling and they are orientation preserving. We denote the set of equivalence classes of the flat spheres with angle data  $\theta$  by  $C(S^2, \theta)$ .

Let  $\beta_i = \frac{\theta_i}{2\pi} - 1$ . Then the metric given

$$ds^2 = \prod_{i=1}^n |z - z_i|^{2\beta_i} |dz|^2, \quad (3)$$

is defined on  $\hat{\mathbb{C}}$  and flat, where  $(z_1, \dots, z_n) \in \hat{\mathbb{C}}(n)$ . Also the angle at each  $z_i$  is  $\theta_i$  and the other points are non-singular. See [9] This means that there is a map

$$m: \hat{\mathbb{C}}(n) \rightarrow C(S^2, \theta).$$

This map is surjective but not injective. Indeed,

$$\hat{\mathbb{C}}(n)/PGL(2, \mathbb{C}) \equiv C(S^2, \theta).$$

See [8],[9]. We summarize the results of this section in the following lemma.

**Lemma 1** The map  $m: \hat{\mathbb{C}}(n) \rightarrow C(S^2, \theta)$  sending  $\hat{z} = (z_1, \dots, z_n)$  to the metric on  $\hat{\mathbb{C}}$  given by

$$ds^2 = \prod_{i=1}^n |z - z_i|^{2\beta_i} |dz|^2, \quad (4)$$

is surjective. Moreover,  $\hat{z} = (z_1, \dots, z_n)$  and  $\hat{z}' = (z'_1, \dots, z'_n)$  have the same image under  $m$  if and only if there is an element  $g$  in  $PGL(2, \mathbb{C})$  such that  $g\hat{z} = \hat{z}'$ . That is,

$$M(\hat{\mathbb{C}}, n) \equiv \hat{\mathbb{C}}(n)/PGL(2, \mathbb{C}) \equiv C(S^2, \theta).$$

Also, the map  $g: \hat{\mathbb{C}} \rightarrow \hat{\mathbb{C}}$  is an isometry between the flat structures which correspond to  $\hat{z}$  and  $\hat{z}'$

**A note:** Indeed, if one of the coordinates  $z_j$  of  $\hat{z} = (z_1, \dots, z_n)$  is  $\infty$ , then the metric in (4) does not make sense. But in that case we may consider the following metric:

$$ds^2 = \prod_{i=1, i \neq j}^n |z - z_i|^{2\beta_i} |dz|^2.$$

*Flat disks and their moduli spaces*

Let  $\Theta = (\theta_1, \dots, \theta_m)$  and  $A = (\alpha_1, \dots, \alpha_m)$  so that  $(\Theta, A)$  is a good pair.

**Proposition 1** The map  $m': \overline{\mathbb{H}}(n, m) \rightarrow D(\Theta, A)$  sending  $(z_1, \dots, z_n, x_1, \dots, x_m)$  to the flat disk  $\overline{\mathbb{H}}$  together with the metric

$$ds^2 = \prod_{i=1}^n |z - z_i|^{2\beta_i} \prod_{i=1}^n |z - \bar{z}_i|^{2\beta_i} \prod_{i=1}^m |z - x_i|^{2\beta'_i} |dz|^2, \quad (5)$$

is surjective, where  $\beta_i = \frac{\theta_i}{2\pi} - 1$ ,  $\beta'_i = \frac{2\alpha_i}{2\pi} - 1$ . Moreover,  $(\hat{z}, \hat{x}) = (z_1, \dots, z_n, x_1, \dots, x_m)$  and  $(\hat{z}', \hat{x}') = (z'_1, \dots, z'_n, x'_1, \dots, x'_m)$  have the same image under  $m'$  if and only if there is an element  $g$  in  $PSL(2, \mathbb{R})$  such that  $g(\hat{z}, \hat{x}) = (\hat{z}', \hat{x}')$ . That is,

$$M(\overline{\mathbb{H}}, n, m) = \overline{\mathbb{H}}(n, m)/PSL(2, \mathbb{R}) \cong D(\Theta, A).$$

**Proof.** Let  $D$  be a representative for an element in  $D(\Theta, A)$ . Glue two copies of  $D$  along their boundaries to get a flat sphere. This sphere is called the doubling of  $D$ , and we denote it by  $d(D)$ . It has  $2n$  singular points of angles  $\theta_1, \dots, \theta_n, \theta_1, \dots, \theta_n$  and  $m$  singular points of angles  $\alpha_1, \dots, \alpha_m$ . Then, by Lemma 1, there is an element  $(z_1, z_2, \dots, z_n, z'_1, \dots, z'_n, z''_1, \dots, z''_m)$  in  $\hat{\mathbb{C}}(2n + m)$  such that  $D$  is isometric to  $\hat{\mathbb{C}}$ , perhaps after scaling, where  $\hat{\mathbb{C}}$  has the following metric:

$$\prod_{i=1}^n |z - z_i|^{2\beta_i} \prod_{i=1}^n |z - z'_i|^{2\beta_i} \prod_{i=1}^m |z - z''_i|^{2\beta'_i} |dz|^2,$$

$$\text{where } \beta_i = \frac{\theta_i}{2\pi} - 1, \beta'_i = \frac{2\alpha_i}{2\pi} - 1.$$

The reflection on  $d(S)$  corresponds to an anti-holomorphic map of the form  $f(z) = \frac{a\bar{z}+b}{c\bar{z}+d}$ , and it fixes a circle  $c$  in  $\hat{\mathbb{C}}$  such that  $z''_1, \dots, z''_m \in c$  and  $f(z_i) = z'_i$  for all  $1 \leq i \leq n$ . Let  $h$  be a Möbius transformation sending  $c$  to  $\mathbb{R}$ . By Lemma 1,  $\hat{\mathbb{C}}$  together with the metric

$$\prod_{i=1}^n |z - h(z_i)|^{2\beta_i} \prod_{i=1}^n |z - h(z'_i)|^{2\beta_i} \prod_{i=1}^m |z - h(z''_i)|^{2\beta'_i} |dz|^2, \quad (6)$$

is isometric to  $d(D)$ , perhaps after scaling. The reflection of  $d(D)$  corresponds to the map  $h \circ f \circ h^{-1}$ . But  $h \circ f \circ h^{-1}$  fixes  $\mathbb{R}$  pointwise and therefore it is equal to the map  $z \rightarrow \bar{z}$ . This shows that restriction of (6) to  $\overline{\mathbb{H}}$  is the metric on  $D$ . Now

$$h \circ f \circ h^{-1}(h(z_i)) = h \circ f(z_i) = h(z'_i),$$

that is  $\overline{h(z_i)} = h(z'_i)$  for all  $1 \leq i \leq n$ . Also

$$h \circ f \circ h^{-1}(h(z''_i)) = h \circ f(z''_i) = h(z''_i),$$

therefore  $\overline{h(z''_i)} = h(z''_i)$  for all  $1 \leq i \leq m$ . Therefore  $h(z''_i) \in \widehat{\mathbb{R}}$ . This proves that  $m'$  is surjective.

Now assume that the flat structures on  $\overline{\mathbb{H}}$  corresponding to

$(\hat{z}, \hat{x}) = (z_1, \dots, z_n, x_1, \dots, x_m)$  and  $(\hat{z}', \hat{x}') = (z'_1, \dots, z'_n, x'_1, \dots, x'_m)$  are isometric. Each metric can be naturally extended to a metric on  $\widehat{\mathbb{C}}$  and the isometry extends to an isometry of  $\widehat{\mathbb{C}}$ . Therefore it is given by an element of  $PGL(2, \mathbb{C})$  fixing upper half-plane. This element is necessarily in  $PSL(2, \mathbb{R})$  and sends  $(\hat{z}, \hat{x})$  to  $(\hat{z}', \hat{x}')$ .

Now fix  $\Theta$ . Since  $D(\Theta, m) = \bigcup_{A \in E(\Theta)} D(\Theta, A)$ , we have

**Corollary 1**  $D(\Theta) \equiv E(\Theta) \times M(\overline{\mathbb{H}}, n, m)$ .

An interior angle data  $\Theta = (\theta_1, \dots, \theta_n)$  is called integral if each  $\theta_i = 2\pi k_i$ , where  $k_i$  is an integer greater than or equal to 2. In that case, if  $D(\Theta, m)$  is not empty, then  $m \geq 3$ . From now on we assume  $\Theta$  is an integral interior angle data. For each good pair  $(\Theta, A)$ , we identify  $D(\Theta, A)$  with the set

$$X(n, m) = \{(z_1, z_2, \dots, z_n, x_1, x_2, x_3, \dots, x_m) \in \overline{\mathbb{H}}(n, m) : x_1 = 0, x_2 = 1, x_3 = \infty\} \quad (7)$$

For each element  $(\hat{z}, \hat{x}) = (z_1, z_2, \dots, z_n, x_1, x_2, x_3, \dots, x_m) \in X(n, m)$  we have a metric induced by the metric (5) on  $\overline{\mathbb{H}}$ . We denote this metric by

$$\mu(\hat{z}, \hat{x}) = \mu(A, (\hat{z}, \hat{x})).$$

These metrics form a complete set of representatives of the flat metrics on disk with angle data  $(\Theta, A)$ . Therefore from now on we should consider the set  $X(n, m)$  if  $D(\Theta, A)$  is mentioned. We also identify  $D(\Theta, m)$  with the manifold

$$E(\Theta) \times X(n, m).$$

## II. FLAT SURFACES WITH FINITE HOLONOMY GROUPS

We will state the results obtained in [12].

### Definition 1

1. A closed orientable flat surface is called really flat if it has finite holonomy group.
2. An orientable, compact, flat surface with boundary is called really flat if its doubling is really flat.
3. A non-orientable surface is really flat if the corresponding orientable double cover is really flat.
4. A closed, orientable, flat surface is called very flat if it has trivial holonomy group.

Thus really flat surfaces are somewhere in between flat surfaces and very flat surfaces. Let  $S$  be a closed, orientable really flat surface.

### Theorem 1

1. There exists a very flat surface  $S^*$  and a branched covering  $\psi: S^* \rightarrow S$  such that  $\psi$  respects flat metrics on  $S$  and  $S^*$ . Also this map corresponds to the kernel of the holonomy representation of  $S$ .
2.  $\psi$  is a cyclic Galois covering.

3. If  $x \in S$  has an angle  $\frac{2\pi k}{l}$ ,  $k, l$  are coprime natural numbers, then ramification index at each point in the fiber of  $x$  is  $l$ .

4. The degree of  $\psi$  is the order of the holonomy group.

We call  $\psi$  canonical covering. Now let  $D$  be a rational flat sphere with. Let  $\{x_1, \dots, x_n\}$  be the singular interior points and  $\{y_1, \dots, y_m\}$  be the set of singular boundary points of  $D$ . Assume that for each  $i$  the angle at  $x_i$  is of the form  $\frac{2\pi k_i}{l_i}$ , and the angle at each  $y_j$  is of the form  $\frac{\pi k'_j}{l'_j}$ , where  $k_i$  and  $l_i$  are coprime natural numbers, and so are  $k'_j$  and  $l'_j$ . Let  $\Pi: d(D) \rightarrow D$  be the canonical projection and  $\psi: d(D)^* \rightarrow d(D)$  be the canonical covering of  $d(D)$ .

**Theorem 2** Let  $l$  be that least common multiple of  $l_1, \dots, l_n, l'_1, \dots, l'_m$ .

1. Then degree of  $\psi$  is  $l$ .

2. The ramification index of each point in the fiber of  $x_i$ , or its mirror symmetry, is  $l_i$ . The ramification index of each point in the fiber of  $y_j$  is  $l'_j$ .

Indeed, if the interior of  $D$  is non-singular, then  $d(D)$  is the surface constructed by Katok-Zemlyakov [11] which is associated to  $D$ .

### III. DYNAMICS ON FLAT DISKS

Let  $D$  be a flat disk. The billiard flow we consider is the flow obtained by frictionless motion of a point particle inside  $D$  which obeys the rule of optics on the boundary: the angle of incidence is equal to the angle of reflection. This means that collisions are elastic. The phase space of the flow is unit tangent bundle  $U(D)$ . The billiard flow has discontinuities corresponding to reflections in the boundary.

Let  $\Theta = (\theta_1, \dots, \theta_n)$  be an integral interior angle data and  $m \geq 3$  be a number such that  $D(\Theta, m)$  is not empty. We are interested in the flat metrics on  $\overline{\mathbb{H}}$  which are of the form  $\mu(A, (\hat{z}, \hat{x}))$ , where  $(\Theta, A)$  is a good pair and  $(\hat{z}, \hat{x}) \in X(n, m)$ .  $\overline{\mathbb{H}}$  together with the metric  $\mu(A, \hat{z}, \hat{x})$  will be denoted by  $\overline{\mathbb{H}}(A, (\hat{z}, \hat{x}))$ . Therefore  $U(\overline{\mathbb{H}}(A, (\hat{z}, \hat{x})))$  is the unit tangent bundle of  $\overline{\mathbb{H}}(A, (\hat{z}, \hat{x}))$ .

Since  $\Theta$  is integral, a flat disk having interior angle data  $\Theta$  has trivial holonomy group. In particular, the parallel transport of a vector does not depend on the path chosen. For each  $\overline{\mathbb{H}}(A, (\hat{z}, \hat{x}))$ , consider the directed edge joining the vertex  $x_1$  to the  $x_j$ , where  $x_j$  is the vertex after  $x_1$  with respect to the cyclic order on the boundary of  $\overline{\mathbb{H}}$ . It is clear that  $j$  is constant on a connected component of  $X(n, m)$ . To each  $(y, \alpha) \in \overline{\mathbb{H}} \times \mathbb{R}/2\pi\mathbb{Z}$ , we associate the vector in  $U(\overline{\mathbb{H}}(A, (\hat{z}, \hat{x})))$  which is based at  $y$  and has parallel transport equal to the vector making an angle of  $\alpha$  with the directed edge that we chose above. This implies that

$$U(\overline{\mathbb{H}}(A, (\hat{z}, \hat{x}))) = \overline{\mathbb{H}} \times \mathbb{R}/2\pi\mathbb{Z}$$

**Theorem 3** Let  $\Theta$  be an integral angle data and  $m \geq 3$  be an integer such that  $D(\Theta, m)$  is not empty. There exists a dense  $G_\delta$  subset in  $D(\Theta, m)$  such that for each element in this set, the billiard flow is topologically transitive.

**Proof.** We identify  $D(\Theta, m)$  with  $E(\Theta) \times X(n, m)$ , and for each  $(A, (\hat{z}, \hat{x})) \in E(\Theta) \times X(n, m)$  we consider the flat disk  $\overline{\mathbb{H}}(A, (\hat{z}, \hat{x}))$ . Since  $E(\Theta) \times X(n, m)$  is a manifold, we can put a complete metric on it.

For each  $(A, (\hat{z}, \hat{x})) \in E(\Theta) \times X(n, m)$ , consider the following metric on  $U(\overline{\mathbb{H}}(A, (\hat{z}, \hat{x}))) = \overline{\mathbb{H}} \times \mathbb{R}/2\pi\mathbb{Z}$ :

$$d_{(A, \hat{z}, \hat{x})}((y, \alpha), (y', \alpha')) = \max\{\mu_{(A, \hat{z}, \hat{x})}(y, y'), d_0(\alpha, \alpha')\} \quad (8)$$

where  $d_0(\alpha, \alpha')$  is the distance between  $\alpha$  and  $\alpha'$  in  $\mathbb{R}/2\pi\mathbb{Z}$ .

Note that the topologies induced by  $(A, (\hat{z}, \hat{x}))$  and  $((A', (\hat{z}', \hat{x}'))$  on  $\overline{\mathbb{H}} \times \mathbb{R}/2\pi\mathbb{Z}$  are same. Let  $\{a_1, a_2, a_3, \dots\}$  be a dense subset of  $\overline{\mathbb{H}} \times \mathbb{R}/2\pi\mathbb{Z}$  and  $(r_k)_{k=1}^{\infty}$  be a sequence of positive numbers which converges to 0. Let  $B_{A, (\hat{z}, \hat{x})}(a, r)$  denote the ball in  $\overline{\mathbb{H}} \times \mathbb{R}/2\pi\mathbb{Z}$  with radius  $r$  and center  $a$  with respect to the metric (8). Then the set  $\{B_{A, \hat{z}, \hat{x}}(a_i, r_k) : i, k \in \mathbb{N}\}$  form a basis for  $\overline{\mathbb{H}} \times \mathbb{R}/\mathbb{Z}$  for each  $A, (\hat{z}, \hat{x})$ .

Let  $A_l$  be the set of  $(A, (\hat{z}, \hat{x})) \in E(\Theta)$  such that for each open set  $U$  in the phase space, there exists a billiard trajectory starting in  $U$  which visits  $B_{A, (\hat{z}, \hat{x})}(a_i, r_k)$  for each  $i, k \leq l$ , in the phase space of the billiard flow in  $\mathbb{H}(A, (\hat{z}, \hat{x}))$ . Each  $A_l$  is open and  $\bigcap_{l=1}^{\infty} A_l$  is a  $G_\delta$  set.

We show that this intersection is dense. Let  $Y_s$  be the space of all  $(A, (\hat{z}, \hat{x})) \in E(\Theta) \times X(n, m)$  such that  $A = (\frac{k_1}{l_1}\pi, \dots, \frac{k_m}{l_m}\pi)$ ,  $k_i, l_i$  are coprime, and the least common multiple of  $l_i$ 's is greater than  $s$ . For each element  $A_s$ , the corresponding flat disk is really flat. Therefore for each  $(A, (\hat{z}, \hat{x})) \in A_s$ , we can consider the canonical cover  $d^*(\overline{\mathbb{H}}(A, (\hat{z}, \hat{x})))$  of the doubling of  $\overline{\mathbb{H}}(A, (\hat{z}, \hat{x}))$ . Since it is very flat, each trajectory of a geodesic is dense except for countably many directions. Such a trajectory induces an orbit of the flow on  $\overline{\mathbb{H}} \times \mathbb{R}/2\pi\mathbb{Z}$ , and closure of this orbit is at most in a  $\frac{\pi}{s}$  distance from any point of the phase space, since the degree of the canonical cover is greater than or equal to  $s$ . Therefore for each  $l$ , there exists  $N$  such that for all  $s \geq N$  we have  $Y_s \subset A_l$ .  $Y_s$  is dense in  $E \times X(n, m)$ , hence  $A_l$  is dense also. Therefore Baire's Category Theorem implies that  $\bigcap A_l$  is dense.

Now fix  $(A, (\hat{z}, \hat{x})) \in \bigcap A_l$ . We show that the flow on  $\overline{\mathbb{H}} \times \mathbb{R}/2\pi\mathbb{Z}$  has a dense orbit. Let  $\overline{B}_1$  be a closed ball in  $\overline{\mathbb{H}} \times \mathbb{R}/2\pi\mathbb{Z}$  such that for each element in this ball the corresponding orbit intersects with  $B_{A, \hat{z}, \hat{x}}(a_1, r_1)$ . For each  $l \geq 2$ , let  $\overline{B}_l$  be a closed ball such that for each element in this ball corresponding orbit intersects  $B_{A, \hat{z}, \hat{x}}(a_i, r_k)$ , for all  $i, k \leq l$ .  $\bigcap \overline{B}_l$  is not empty. For each element  $(y, \alpha)$  in this set, the orbit of the billiard flow which starts at  $y$  and has direction  $\alpha$  is dense in the phase space.

## REFERENCES

- [1] Gutkin, E. (1996). Billiards in polygons: survey of recent results. *Journal of statistical physics*, 83(1), 7-26.
- [2] Gutkin, E. (2003). Billiard dynamics: a survey with the emphasis on open problems. *Regular and chaotic dynamics*, 8(1), 1-13.
- [3] Masur, H. (2006). *Ergodic theory of translation surfaces*. *Handbook of dynamical systems 1B*. Elsevier, 527-547.
- [4] Zorich, A. (2006). *Frontiers in number theory, physics, and geometry I*, APA, 439-585
- [5] Masur, H. & Tabachnikov, S. (2002). *Rational billiards and flat structures*. *Handbook of dynamical systems 1A*. Elsevier, 1015-1089.
- [6] Sağlam, İ. (2016). Flat Surfaces with Finite Holonomy Group. *arXiv preprint arXiv:1612.07169*.

- [7] Zemlyakov, A. N., & Katok, A. B. (1975). Topological transitivity of billiards in polygons. *Mathematical Notes of the Academy of Sciences of the USSR*, 18(2), 760-764.
- [8] Troyanov, M. (2007). *On the Moduli Space of Singular Euclidean Surfaces. Handbook of Teichmüller Theory I*, AMS, 507–540.
- [9] Troyanov, M. (1986). *Les surfaces euclidiennes à singularités coniques. L'Enseignement Math.* EMS, 79–94.
- [10] Troyanov, M. (1991). Prescribing curvature on compact surfaces with conical singularities. *Transactions of the American Mathematical Society*, 324(2), 793-821.
- [11] Hulin, D., & Troyanov, M. (1992). Prescribing curvature on open surfaces. *Mathematische Annalen*, 293(1), 277-315.
- [12] Sağlam, İ. (2016). Complete Flat Cone Metrics on Surfaces. *arXiv preprint arXiv:1602.04240*

*Araştırma Makalesi - Research Article*

## **A~160 Civarındaki Çift-Çift Çekirdeklerin Eşevreli Durum Yaklaşımı ile İncelenmesi**

Melih Karataş<sup>1\*</sup>, İlyas İnci<sup>2</sup>

*Geliş / Received: 29/01/2020*

*Revize / Revised: 05/03/2020*

*Kabul / Accepted: 06/03/2020*

### **ÖZ**

Bu çalışmada, kütle numarası 160 civarında bulunan çift-çift çekirdeklerin uyarılma enerji spektrumları incelenmiştir. U(5)-SU(3) bölgesi için Etkileşen Bozon Modeli Hamiltoniyeninin enerji özdeğerleri, düşük enerjili bantlar için Eşevreli Durumlar kullanılarak elde edilmiştir. Analitik olarak elde edilen enerji özdeğerleri, seçilen izotop zinciri için deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Deney ve teori arasında çok iyi bir uyum olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler-** Çift-Çift Çekirdekler, Etkileşen Bozon Modeli, Eşevreli Durum Yaklaşımı, Ağır Çekirdekler

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: [melihkaratasorg@gmail.com](mailto:melihkaratasorg@gmail.com) (<https://orcid.org/0000-0001-7381-445X>)

Fizik Bölümü, Çankırı Karatekin Üniversitesi, Uluşayazı Kampüsü

<sup>2</sup>İletişim: [inci.ilyas@gmail.com](mailto:inci.ilyas@gmail.com) (<https://orcid.org/0000-0002-2623-8186>)

Fizik Bölümü, Çankırı Karatekin Üniversitesi, Uluşayazı Kampüsü



## Investigation of Even-even Nuclei at around $A \sim 160$ with the Coherent State Approximation

### ABSTRACT

In this study, excitation energy spectra of even-even nuclei having a mass number around 160 have been investigated. Energy eigenvalues of the Interacting Boson Model Hamiltonian for the U(5)-SU(3) region have been obtained for the low-lying energy bands by using Coherent States. Analytically obtained energy eigenvalues have been compared with the experimental data for some selected isotopic chain. It has been seen that there is a good agreement between theory and experiment.

**Keywords-** *Even-even Nuclei, Interacting Boson Model, Coherent State Approximation, Heavy Nuclei*

## I.GİRİŞ

Atom çekirdeklerinde, nükleon sayısının değişimine bağlı olarak gerçekleşen şekil faz geçişleri, nükleer yapı fiziğinin son yıllarda ilgilendiği en önemli konuların başında gelmektedir. Kütleli az olan veya kapalı bir kabuğu olan çekirdekler, şekil olarak küresel simetrik bir yapıdadır. Proton ve nötron sayısının artmasına bağlı olarak çekirdeğin şekli küresel yapıdan uzaklaşır. Bu durumun sonucu olarak da çekirdeğin elektrik kuadrupol momenti artar. Bu olgu, orta ve ağır çekirdekler için deneysel olarak da gösterilmiştir[1].

Bohr ve Mottelson'un oluşturduğu Kolektif Model küresel yapının dışında kalan nükleonların kolektif hareket ettiğini öngördüğü bir çalışmadır. Kolektif Model, orta ve ağır çekirdekler üzerinde oldukça başarılı bir modeldir[1]. Çekirdeklerde iki tip kolektif hareket durumu gözlenir. Bu hareketler titreşim ve dönmedir. Deformesi fazla olan çekirdeklerde simetri eksenine dik olan eksen etrafında bir dönme gözlenir. Eğer deforme durumu geçiciyse çekirdeğin herhangi bir andaki şekli eksensel asimettiktir ( $\gamma$ -kararsız rotor)[2].

Atomik çekirdeklerin yapılarını açıklamada en başarılı ve Kolektif modele zıt olan modellerden biri Etkileşen Bozon Modeli (IBM)'dir. Bu modelin ilk versiyonunda, protonlar ve nötronlar arasında ayırım yapılmaz ve çiftlenen her nükleon bir bozon oluşturur ve en fazla 0 veya 2 açısız momentum taşıyabilir[3]. Son kapalı kabuğun dışında kalan nükleonlar proton veya nötron olduğu ayırt edilmeden, her iki nükleonun tek bir bozon oluşturacağı kabul edilerek işlem yapılır.

Elde edilen bozonlar sırasıyla s ve d bozonu olarak adlandırılır. s ve d bozonlarının manyetik izdüşümleri dikkate alındığında 6 farklı durumla karşılaşılır ve bu sistem, grup teori dilinde U(6) grubu ile ifade edilir. U(6)'nın alt grupları U(5), SU(3) ve O(6) olup sırasıyla küresel vibratör, deforme rotor ve gama kararsız rotor yapıları olarak adlandırılır[4].

Etkileşen Bozon Modeli zaman içinde farklı parametreler kullanılarak geliştirilmiştir[5]. Bu modelin ilk hali IBM-1 olarak adlandırılmıştır. Orta-ağır ve ağır çift-çift çekirdeklerde oldukça başarılı olan IBM-1'de protonlar ve nötronlar simetrik kabul edilmiştir. Fakat düşük uyarılma (<3 MeV) durumlarında uzak sonuçlar verir. Bu uyarılma durumlarının daha iyi elde edilebilmesi için protonlar ve nötronlar arasında ayırım yapılması gerektiği görülmüştür ve geliştirilen model IBM-2 adını almıştır[6,7]. Her iki model de yalnızca çift sayıda proton ve nötron içeren çekirdekler için geçerlidir. Tek sayı nükleonlu çekirdeklerin yapısı ise, tek kalan fermiyonun çift sayıda nükleon içeren kor'a çiftlendiğinin kabul edildiği Etkileşen Bozon-Fermiyon Modeli (IBFM) ile açıklanır[3].

IBM hamiltoniyeni sadece limit durumlarda köşegenleştirilir, limitler arası geçiş bölgelerinde ise çözüm elde edebilmek için PHINT gibi paket programlar kullanılmalıdır. Eşevreli Durum Yaklaşımı, geçiş bölgeleri arasında Hamiltoniyen hesaplanmasında yardımcı olur. Bu nedenle bu çalışmada SU(3) ile O(6) arasındaki geçiş bölgesinde yapı sergileyen A~160 civarındaki çekirdeklerin yapıları Eşevreli Durum Yaklaşımı (EDY) ile incelenmiştir. Bu kütle bölgesini EDY kullanarak inceleyen çalışma literatürde olmamasına karşın Değişken Eylemsizlik Momenti (VMI) kullanılarak bu kütle bölgesi incelenmiştir [8]. İncelenen izotopların uyarılma enerji spektrumu ve durumlar arası elektrik kuadrupol geçiş oranları elde edilmiştir. Teorik sonuçların, deneysel verilerle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür.

## II.MATERYAL VE METOD

Eşevreli Durum Yaklaşımında incelenen çekirdeklerin enerji özdeğerleri, Etkileşen Bozon Modeli Hamiltoniyeni ile Kolektif Model parametreleri ( $\beta$ ,  $\gamma$ ) kullanılarak yazılan özfonksiyonlar sayesinde hesaplanır. Bu nedenle bu yaklaşım, IBM ile Kolektif model arasında köprü görevi görür. İncelenen U(5) – SU(3) bölgesi için multipol momentler cinsinden IBM hamiltoniyeni aşağıdaki gibi verilir [9],

$$\hat{H} = \kappa_3 \hat{Q} \cdot \hat{Q} - \kappa' \hat{L} \cdot \hat{L} + \kappa'' P^\dagger \cdot \hat{P} \quad (1)$$

Burada Q, L ve P sırasıyla kuadupol moment, açılal momentum ve çiftlenim operatörleri olup s ve d bozon operatörleri cinsinden şöyle tanımlanır [9],

$$\hat{Q} = (d^+ s + s^+ d) + \chi \hat{T}_2 \quad (2)$$

$$\hat{L} = \sqrt{10} \hat{T}_1 \quad (3)$$

$$\hat{P} = \frac{1}{2} (\tilde{d} \cdot \tilde{d} - s \cdot s) \quad (4)$$

$$\hat{T}_{\ell} = (d^+ \tilde{d})^{(\ell)}; \ell=0,1,2,3,4 \quad (5)$$

$\kappa_3$  ve  $\kappa'$ , taban durum bandı ile gamma bandı  $2^+$  enerjilerine bağlı olup

$$\kappa_3 = \frac{E_{\gamma}(2^+) - E_g(2^+)}{3(1-2N)} \quad (6)$$

$$\kappa' = -\frac{3}{8} \kappa_3 - \frac{1}{6} E_{\gamma}(2^+) \quad (7)$$

ifadesiyle belirlenir.  $\kappa''$  ise, tamamıyla serbest parametredir. Kuadrupol operatöründe bulunan düzen parametresi  $\chi$  ise U(5) limitinde 0 ve SU(3) limitinde  $-\sqrt{7/4}$  değerini alır[10,11].

Kapalı kabuk dışında 2N tane nükleondan yani N tane bozondan oluşan bir çift-çift çekirdek sisteminin taban durumu, bozon yoğunlaşması olarak adlandırılan  $|0\rangle$  durumu üzerine N defa taban durum için bozon yaratma operatörü  $b_g^\dagger$  uygulanarak elde edilir,

$$b_g^\dagger(a_\mu) = s^+ + \sum_{\mu} a_{\mu} d_{\mu}^\dagger \quad (8)$$

N tane değerlik bozon içeren sistemin taban durumu bozon yoğunlaşması adıyla tanımlanır. IBM'e göre sadece s ve d bozonları sistemde olduğu için bozon üretme operatörleri, bu bozonlara karşılık gelen operatörlerin ortogonal kombinasyonları ile verilir. Taban durumu üreten bozon operatörü aşağıdaki denklemde verilmiştir.

$$b_g^\dagger(\beta, \gamma) = \frac{1}{\sqrt{1+\beta^2}} [s^+ \beta \cos \gamma d_0^\dagger + \frac{\beta}{\sqrt{2}} \sin \gamma (d_2^\dagger + d_{-2}^\dagger)] \quad (9)$$

Burada  $\beta$  ve  $\gamma$ , Bohr Hamiltoniyenindeki iç kolektif değişken anlamındadır. N tane bozondan oluşan sistemin taban durumu yukarıda tanımlanan bozon operatörünün N defa  $|0\rangle$  ile gösterilen vakum durumuna uygulanmasıyla elde edilir.

$$|\beta, \gamma\rangle^g = \frac{1}{\sqrt{N!}} (b_g^\dagger(\beta, \gamma))^N |0\rangle^g \quad (10)$$

İç uyarılmalar taban durumundaki, bozon sayısının değişmesine neden olacaktır. Böylece durum fonksiyonundaki, taban durum operatörlerinden bir tanesi uyarılmayı sağlayan başka bir operatörlere yer değiştirecektir[10]. İlk uyarılmayı sağlayan operatör  $\beta$  titreşimini üretir. Aşağıdaki operatör ilk uyarılmayı sağlayan operatördür.

$$b_{\beta v}^\dagger(\beta, \gamma) = \frac{1}{\sqrt{1+\beta^2}} [-\beta s^+ \cos \gamma d_0^\dagger + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \gamma (d_2^\dagger + d_{-2}^\dagger)] \quad (11)$$

$\beta$  titreşim bandı durumları ise (12) ve (13) numaralı denklemlerle elde edilir.

$$|\beta, \gamma\rangle^g = \frac{1}{\sqrt{N!}} b_{\beta v}^\dagger(\beta, \gamma) b_{g.s.}^\dagger(\beta, \gamma) I_{g.s.}(\beta, \gamma) \quad (12)$$

$$|\beta, \gamma\rangle^g = \frac{1}{\sqrt{(N-1)!}} b_{\beta\nu}^\dagger(\beta, \gamma) (b_g^\dagger(\beta, \gamma))^{N-1} |0\rangle \quad (13)$$

Bir sonraki uyarılma durumu ise  $\gamma$  titreşim bandı olup buna karşılık gelen üretici operatör ve sistemin durumu(14) ve (15) ile verilir[9].

$$b_{\gamma\nu}^\dagger(\beta, \gamma) = [-\sin \gamma a_0^\dagger + \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \gamma (d_2^\dagger + d_{-2}^\dagger)] \quad (14)$$

$$|\beta, \gamma\rangle^\gamma = \frac{1}{\sqrt{N!}} b_{\gamma\nu}^\dagger(\beta, \gamma) b_{g.s.}^\dagger(\beta, \gamma) I_g(\beta, \gamma) \quad (15)$$

$$|\beta, \gamma\rangle^\gamma = \frac{1}{\sqrt{(N-1)!}} b_{\beta\nu}^\dagger(\beta, \gamma) (b_g^\dagger(\beta, \gamma))^{N-1} |0\rangle \quad (16)$$

$$|N; a_\mu\rangle^g = N_N (b_g^\dagger(a_\mu))^N |0\rangle \quad (17)$$

Burada  $N_N$  normalizasyon sabiti,  $a_\mu$  ( $\mu = -1, -2, 0, 1, 2$ ) beş reel değişkeni olup Bohr şekil parametreleriyle orantılıdır[12,13]. Taban durum enerjisi ise Hamiltoniyenin beklenen değerinin hesaplanması ile elde edilir.

$$E_g(N, a_\mu) = {}^g \langle N; a_\mu | \hat{H} | N; a_\mu \rangle^g \quad (18)$$

Taban durum bandından daha yüksek enerjili bandları elde edebilmek için taban durumdaki bir bozon yaratma operatörü, bu operatör ile ortogonal olan başka bir operatör ile yer değiştirmelidir.  $\beta$  ve  $\gamma$  titreşimlerini verecek bozon yaratma operatörleri sırasıyla,

$$E_\gamma(N, a_\mu) = {}^\gamma \langle N; a_\mu | \hat{H} | N; a_\mu \rangle^\gamma \quad (19)$$

Beta bandının enerji ifadesi de bu şekilde tanımlanır.

$$E_\beta(N, a_\mu) = {}^\beta \langle N; a_\mu | \hat{H} | N; a_\mu \rangle^\beta \quad (20)$$

$$I = \frac{(dL_x/da_1)^2}{d^2 E_g/da_1^2} \quad (21)$$

Burada I, çekirdeğin eylemsizlik momentidir. Aynı enerji bandında farklı açısız momentumlu seviyelerin enerjileri ise sırasıyla taban durumu,  $\beta$  ve  $\gamma$  bantları için şu şekildedir.[14,15]

$$E_g^{exc}(N, L) = \frac{L(L+1)}{2I} \quad (22)$$

$$E_\beta^{exc}(N, L) = \frac{L(L+1)}{2I} + (E_\beta - E_g) \quad (23)$$

$$E_\gamma^{exc}(N, L) = \frac{L(L+1)}{2I} + (E_\gamma - E_\beta) \quad (24)$$

$$I_g = \frac{-42Nn\beta^2(1+\beta^2)}{A.\kappa' + B.\kappa'' + C.\kappa_3} \quad (25)$$

$$A = 42(1 + \beta^2)(1 + 2(-1 + Nn)\beta^2) \quad (26)$$

$$B = 7(-1 + Nn)\beta^2(-1 + \beta^2) \quad (27)$$

$$C = [28 + 2\sqrt{14}(-1 + Nn)\beta\chi - 6\sqrt{14}(-1 + Nn)\beta^3\chi - 7\chi^2 + 2(-1 + Nn)\beta^4\chi^2 - \beta^2(28 + 5\chi^2 + 2Nn(-28 + \chi^2))] \quad (28)$$

### III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Elde edilen sonuçları kullanarak, seçilen bir çekirdeğin uyarılma spektrumunu elde etmek için Denk.(1)'de bulunan serbest parametrelerin belirlenmesi gerekir.  $\kappa_3$  ve  $\kappa'$  parametreleri, tamamen serbest olmayıp Denk.(6,7) ile verildiği gibi deneysel verilerden elde edilir.  $\kappa''$  ise tamamen serbest olup, deneysel verilerle en iyi uyumu elde etmek için ayarlanır. Bunun için ilk önce seçilen bir izotopun deneysel olarak belirlenmiş uyarılma enerjileri alınır. Daha sonra bu enerjileri en iyi tahmin eden parametre seti, deney ve teori arasındaki fark minimum olacak şekilde belirlenir.

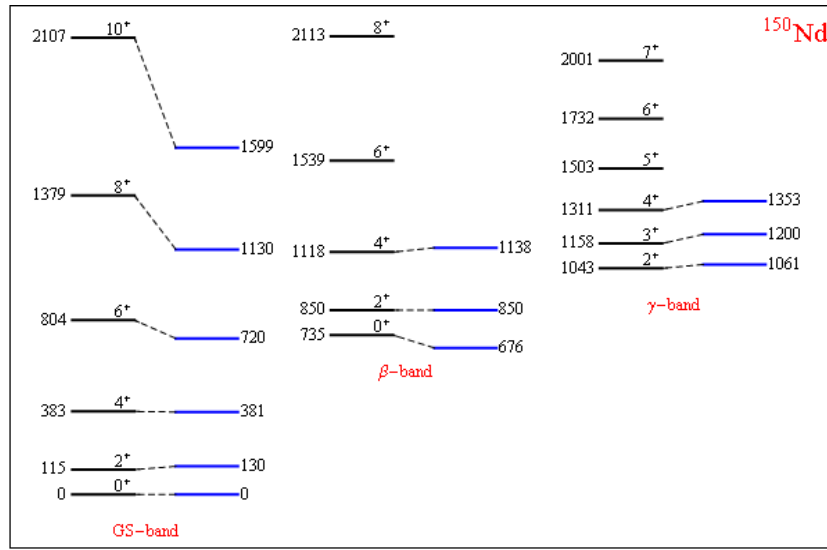
Diğer bir nicelik ise her çekirdek için farklı olan bozon sayısı (N)'dir. Toplam bozon sayısı, son kapalı kabuğa göre işlem yapılarak proton ve nötron sayıları toplanıp ikiye bölünerek bulunur. Her bir çekirdek için bulunan bozon sayısı Tablo.1 de N sütununda gösterilmiştir. Proton ve nötron sayılarının oluşturacağı bozon sayısı hesabı, sihirli sayılara (2,8,20,28,50,82 ve 126) yakınlık kuralına göre yapılmaktadır. Örneğin;  $^{152}_{64}Gd$ 'un 64 protonu ve 88 nötronu bulunmaktadır. Başta proton ve nötron sayısının hangi sihirli sayıya yakın olduğu hesaplanarak işlem yapılmaktadır. 88 nötronun en yakın olduğu sayı 82, 64 protonun ise 50 sihirli sayıdır. Sihirli sayılar kapalı kabukta bulunabilecek maksimum nükleon sayılarını göstermektedir. Bozon sayısının hesabı ise şu şekildedir. Nötronun çekirdeğe bozon katkısı  $\frac{(88-82)}{2} = 3$ , protonun çekirdeğe bozon katkısı ise  $\frac{(64-50)}{2} = 7$ 'dir. Buradan  $^{152}_{64}Gd$  için toplam bozon sayısı (N), 7+3=10 olarak bulunur.

**Tablo 1.** İzotopların deneysel uyarılma enerjilerini veren Hamiltoniyen parametreleri.

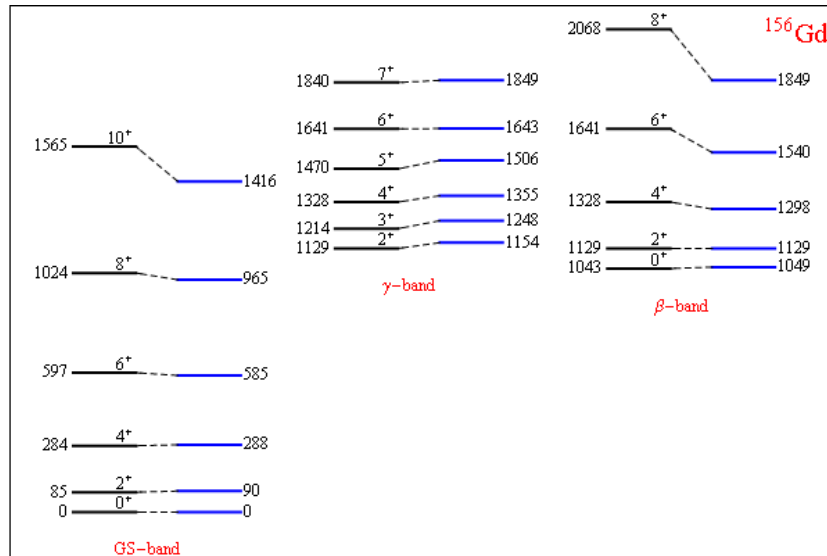
İzotop	N	$\beta$	$\kappa_3$	$\kappa'$	$\kappa''$
$^{150}_{60}Nd$	9	1.2733	-18.45	-13.8	-15.2
$^{152}_{64}Gd$	10	0.8216	-13.42	-52.3	3.9
$^{152}_{62}Sm$	10	1.3188	-16.91	-13.82	-23.9
$^{154}_{66}Dy$	11	0.8024	-11	-51.54	7.7
$^{154}_{64}Gd$	11	1.2566	-13.86	-15.3	-12
$^{154}_{62}Sm$	11	1.3936	-21.56	-5.58	-19.7
$^{156}_{66}Dy$	12	1.1561	-10.91	-18.87	0.9
$^{156}_{68}Er$	10	0.8235	-10.26	-53.65	51
$^{156}_{64}Gd$	12	1.2742	-15.43	-9.03	5.8
$^{158}_{66}Dy$	13	1.1859	-11.29	-12.24	19.4
$^{158}_{64}Gd$	13	1.2629	-14.76	-7.71	13.9
$^{160}_{68}Er$	12	1.1292	-10.55	-17	23.7
$^{160}_{64}Gd$	12	1.1669	-11.27	-8.31	43.8
$^{162}_{66}Dy$	15	1.1342	-9.28	-9.96	47.6
$^{162}_{68}Er$	13	1.1484	10.64	-13.01	30.08
$^{164}_{66}Dy$	16	1.1830	-7.38	-9.56	16.2
$^{164}_{68}Er$	14	1.1297	-9.48	-11.67	42.5
$^{166}_{70}Yb$	13	1.1644	-11.06	-12.91	25.6
$^{168}_{72}Hf$	12	1.1239	-10.88	-16.59	25.9
$^{168}_{70}Yb$	14	1.1857	-11.05	-10.52	26.7

Tablo 1'de verilen parametre setleri kullanılarak elde edilen uyarılma enerji spektrumları, elde edilen uyumun daha net görülebilmesi için Şekil 1-6'da en düşük enerjili üç band için verilmiştir. Bu şekillerde tüm

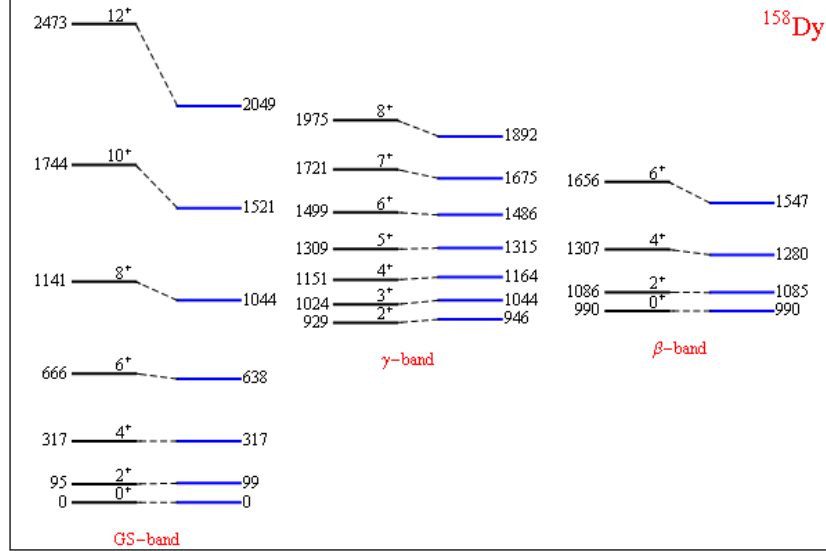
enerjiler keV cinsinden olup siyah renkle gösterilen düzeyler teorik sonuçları, mavi ile gösterilen düzeyler ise deneysel verileri belirtmektedir. Her durumun spin-paritesi, teorik düzeylerin üstünde yer almaktadır ve aynı spin-pariteli deneysel düzeyler, noktalı çizgilerle teorik olana bağlanmıştır. Bu şekiller incelendiğinde  $^{150}\text{Nd}$  hariç taban durum (GS-band) bandında  $8^+$  açısal momentumlu duruma kadar teori ile deney çok uyumludur. Durumların açısal momentum değeri arttıkça teorik sonuçların daha hızlı arttığı görülmektedir. Bununla birlikte tüm izotoplar için  $\gamma$ -bandında tahminler oldukça iyi, taban durum bandında gözlenen hızlı artış bu bandta görülmemektedir.  $\beta$  bandında ise deneysel verilerin kısmen az olması, karşılaştırma yapmayı güçleştirmektedir. Bu şekiller dışında, diğer tüm izotoplar için hesaplanan enerji değerlerinin deneysel verilerle karşılaştırılması, her bir band için Tablo 2-4'te verilmiştir.



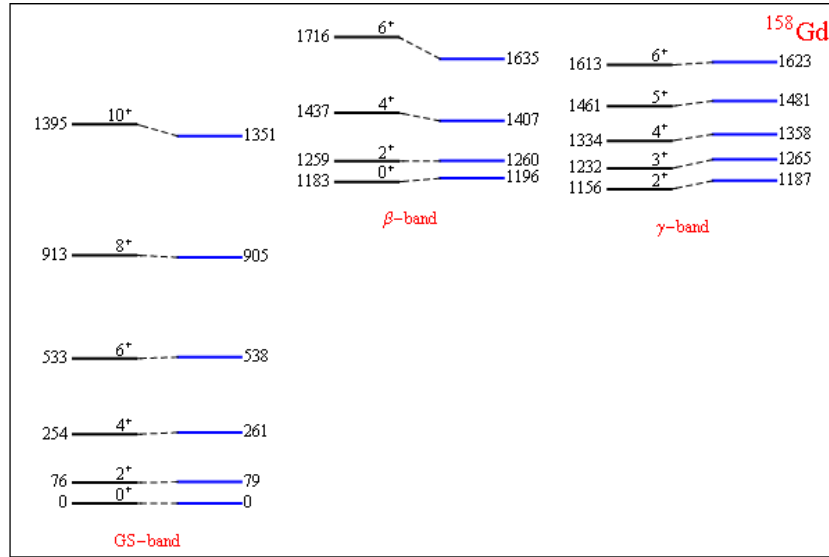
Şekil 1.  $^{150}\text{Nd}$  için teorik (siyah) sonuçların deneysel (mavi) verilerle [16] karşılaştırılması. Enerjiler keV cinsindedir.



Şekil 2.  $^{156}_{64}Gd$  için teorik (siyah) sonuçların deneysel (mavi) verilerle [17] karşılaştırılması. Enerjiler keV cinsindedir.

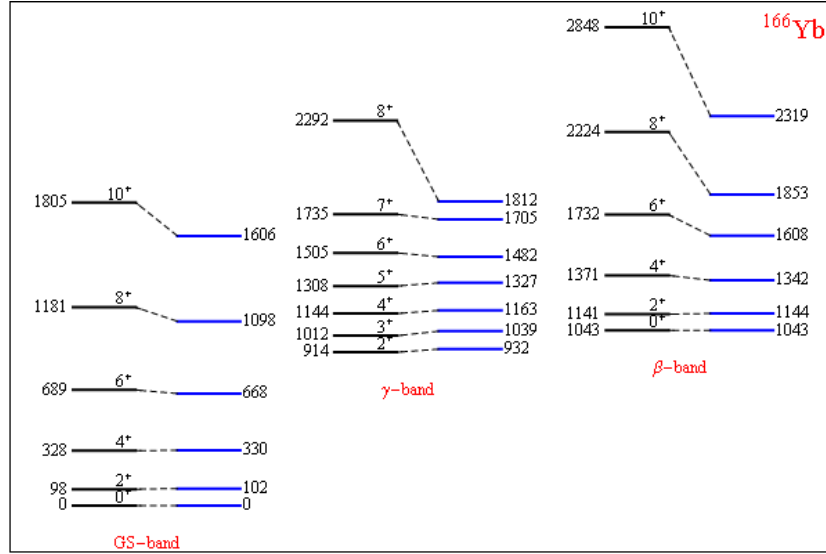


Şekil 3.  $^{158}_{66}Dy$  için teorik (siyah) sonuçların deneysel (mavi) verilerle [18] karşılaştırılması. Enerjiler keV cinsindedir.

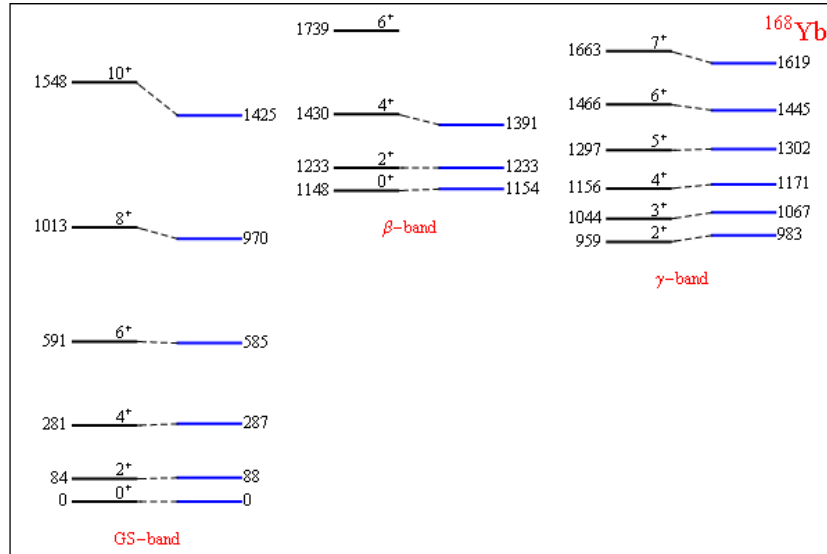


Şekil 4.  $^{158}_{64}Gd$  için teorik (siyah) sonuçların deneysel (mavi) verilerle [18] karşılaştırılması. Enerjiler keV cinsindedir.





Şekil 5.  $^{166}\text{Yb}$  için teorik (siyah) sonuçların deneysel (mavi) verilerle [19] karşılaştırılması. Enerjiler keV cinsindedir.



Şekil 6.  $^{168}\text{Yb}$  için teorik (siyah) sonuçların deneysel (mavi) verilerle [20] karşılaştırılması. Enerjiler keV cinsindedir.

**Tablo 2.** Taban durumu için hesaplanan teorik sonuçlar ve deneysel veriler[16-26] (keV cinsinden)

İzotop	$E(2_1^+)$		$E(4_1^+)$		$E(6_1^+)$		$E(8_1^+)$		$E(10_1^+)$	
	Teori	Deney	Teori	Deney	Teori	Deney	Teori	Deney	Teori	Deney
$^{150}_{60}\text{Nd}$	115	130	383	381	804	720	1379	1130	2107	1599
$^{152}_{64}\text{Gd}$	343	344	1143	755	2400	1227	4114	1746	6286	2300
$^{152}_{62}\text{Sm}$	117	122	389	366	818	707	1402	1125	2142	1609
$^{154}_{66}\text{Dy}$	334	334	1114	747	2340	1224	4011	1748	6128	2304
$^{154}_{64}\text{Gd}$	119	123	396	371	831	718	1425	1144	2177	1637
$^{154}_{62}\text{Sm}$	80	82	266	267	558	543	957	903	1462	1333
$^{156}_{66}\text{Dy}$	133	138	445	404	934	771	1601	1216	2446	1725
$^{156}_{68}\text{Er}$	346	344	1153	797	2422	1340	4152	1959	6344	2635
$^{156}_{64}\text{Gd}$	85	90	284	288	597	585	1024	965	1565	1416
$^{158}_{66}\text{Dy}$	95	99	317	317	666	638	1141	1044	1744	1521
$^{158}_{64}\text{Gd}$	76	79	254	261	533	538	913	905	1395	1351
$^{160}_{68}\text{Er}$	121	126	405	390	850	766	1457	1229	2226	1761
$^{160}_{64}\text{Gd}$	72	75	239	248	501	514	859	871	1313	1308
$^{162}_{66}\text{Dy}$	77	81	258	266	541	548	927	921	1417	1374
$^{162}_{68}\text{Er}$	98	102	327	329	687	667	1177	1097	1799	1602
$^{164}_{66}\text{Dy}$	71	73	238	242	501	501	858	844	1311	1261
$^{164}_{68}\text{Er}$	88	91	293	299	615	614	1054	1025	1610	1518
$^{166}_{70}\text{Yb}$	98	102	328	330	689	668	1181	1098	1805	1606
$^{168}_{72}\text{Hf}$	120	124	399	386	837	757	1435	1213	2192	1736
$^{168}_{70}\text{Yb}$	84	88	281	287	591	585	1013	970	1548	1425

**Tablo 3.** Beta için hesaplanan teorik sonuçlar ve deneysel veriler[16-26] (keV cinsinden)

İzotop	$E(0_2^+)$		$E(2_2^+)$		$E(4_2^+)$		$E(6_2^+)$		$E(8_2^+)$	
	Teori	Deney	Teori	Deney	Teori	Deney	Teori	Deney	Teori	Deney
$^{150}_{60}\text{Nd}$	735	676	850	850	1118	1138	1539	-	2113	-
$^{152}_{64}\text{Gd}$	587	615	930	931	1730	1282	2987	1668	4702	2139
$^{152}_{62}\text{Sm}$	684	685	801	810	1074	1023	1502	1310	2086	1667
$^{154}_{66}\text{Dy}$	571	660	905	905	1685	152	2910	1658	4582	2163
$^{154}_{64}\text{Gd}$	680	681	798	815	1075	1048	1511	1366	2105	1757
$^{154}_{62}\text{Sm}$	1100	1100	1180	1178	1365	1371	1658	1577	2057	-
$^{156}_{66}\text{Dy}$	676	675	809	829	1121	1089	1610	1438	2277	1859
$^{156}_{68}\text{Er}$	874	930	1220	1220	2027	1546	3296	-	5026	-
$^{156}_{64}\text{Gd}$	1043	1049	1129	1129	1328	1298	1641	1540	2068	1849
$^{158}_{66}\text{Dy}$	990	990	1086	1085	1307	1280	1656	1547	2132	-
$^{158}_{64}\text{Gd}$	1183	1196	1259	1260	1437	1407	1716	1635	2096	-
$^{160}_{68}\text{Er}$	894	894	1016	1007	1299	-	1744	-	2351	-
$^{160}_{64}\text{Gd}$	1380	1379	1451	1436	1618	-	1881	-	2239	-
$^{162}_{66}\text{Dy}$	1376	1400	1453	1543	1634	1574	1917	1767	2303	1985
$^{162}_{68}\text{Er}$	1073	1087	1171	1171	1400	1369	1760	-	2250	-
$^{164}_{66}\text{Dy}$	861	-	932	-	1099	-	1362	-	1719	-
$^{164}_{68}\text{Er}$	1226	1246	1314	1315	1519	1469	1841	1707	2280	2069
$^{166}_{70}\text{Yb}$	1043	1043	1141	1144	1371	1342	1732	1608	2224	1853
$^{168}_{72}\text{Hf}$	939	942	1059	1058	1338	1284	1776	-	2374	-
$^{168}_{70}\text{Yb}$	1148	1154	1233	1233	1430	1391	1739	-	2162	-

**Tablo 4.** Gama için hesaplanan teorik sonuçlar ve deneysel veriler[16-26] (keV cinsinden)

İzotop	$E(2_1^+)$		$E(3_1^+)$		$E(4_1^+)$		$E(5_1^+)$		$E(6_1^+)$	
	Teori	Deney	Teori	Deney	Teori	Deney	Teori	Deney	Teori	Deney
$^{150}_{60}Nd$	1043	1061	1158	1200	1311	1353	1503	-	1732	-
$^{152}_{64}Gd$	1126	1109	1469	1434	1926	1550	2497	1861	3183	1998
$^{152}_{62}Sm$	1079	1086	1195	1234	1351	1372	1546	1560	1780	1728
$^{154}_{66}Dy$	1051	1027	1385	1334	1831	1443	2388	1740	3057	1885
$^{154}_{64}Gd$	993	996	1112	1127	1270	1263	1468	1432	1705	1607
$^{154}_{62}Sm$	1411	1440	1491	1539	1597	1665	1730	1805	1889	1946
$^{156}_{66}Dy$	892	890	1025	1022	1203	1169	1426	1336	1693	1525
$^{156}_{68}Er$	986	930	1332	1243	1793	1351	2370	1663	3062	-
$^{156}_{64}Gd$	1129	1154	1214	1248	1328	1355	1470	1506	1641	1643
$^{158}_{66}Dy$	929	946	1024	1044	1151	1164	1309	1315	1499	1486
$^{158}_{64}Gd$	1156	1187	1232	1265	1334	1358	1461	1481	1613	1623
$^{160}_{68}Er$	845	854	967	987	1332	1317	1858	1743	2546	2244
$^{160}_{64}Gd$	953	988	1025	1057	1121	1148	1240	1261	1383	1392
$^{162}_{66}Dy$	860	888	938	963	1041	1061	1169	1183	1324	1324
$^{162}_{68}Er$	882	900	980	1002	1111	1128	1274	1286	1471	1460
$^{164}_{66}Dy$	749	761	821	828	916	916	1035	1025	1178	1155
$^{164}_{68}Er$	838	860	926	946	1043	1059	1189	1197	1365	1359
$^{166}_{70}Yb$	914	932	1012	1039	1144	1163	1308	1327	1505	1482
$^{168}_{72}Hf$	864	875	984	1031	1143	1216	1343	-	1582	-
$^{168}_{70}Yb$	959	983	1044	1067	1156	1171	1297	1302	1466	1445

İncelenen çekirdeklere enerjiyi minimum yapan  $\beta$  değeri, deneysel olarak verilen birinci taban durumu  $2_1^+$  uyarılma enerjisi ile daha yüksek olan enerji bantlarından  $\beta$  bandının  $0_2^+$  durum enerjisi veya  $\gamma$  bandının  $2_3^+$  enerjisini en yakın şekilde doğru verebilmesi için ayarlanmıştır. Deneysel değerleri yakın bir

biçimde tahmin edebilmek için tüm serbest parametreler hassas biçimde ayarlanmıştır. Tablo 1 den deformasyon parametresinin 0 ile  $\sqrt{2}$  arasında olduğu görülmektedir. Ayrıca  $\kappa''$  parametresi pozitif değer alırsa, diğer parametrelerin değerleri ne olursa olsun enerji minimumu daima 0 olmaktadır. Bu parametre belli bir negatif değerde minimum enerjiyi sıfırda verirken, belli bir değer ötesine geçildiğinde faz geçişi gözlenir ve enerji minimumu  $\sqrt{2}$  değerine doğru kayar. Bu parametrenin taban durum enerji yüzeyine etkisi farklı  $\kappa''$  değerlerinde de değişmektedir.

#### IV.SONUÇLAR

Bu çalışmada, deneysel sonuçları belli olan A~160 civarındaki çift-çift çekirdeklerin Eşevreli Durum Yaklaşımı kullanılarak teorik taban durumu, beta ve gama faz geçiş düzeylerinin bulunması için serbest parametrelerin en iyi sonucu verecek şekilde değiştirilmesi üzerine bir çalışmadır. A~160 kütle numarasına sahip olan 20 çekirdek kullanılarak, her bir çekirdeğin bozon sayısı ayrı ayrı hesaplanarak en uygun Hamiltoniyen parametreleriyle en yakın sonuçlar bulunması amaçlanmıştır. Tablolar ve grafikler kullanılarak hesaplanan değerler karşılaştırılması olarak grafiklerle verilmiş olup hem de taban durum, Beta ve Gama düzeyleri için ilk beş enerji düzeyi tablolarla verilmiştir. Tablolar ve grafikler incelendiğinde son kapalı kabuğa yakın olan çekirdekler için; daha açık bir ifadeyle küreselliğe daha yakın olan çekirdekler için sonuçların daha tutarlı olduğu gözlenmektedir. Nükleon sayısı arttıkça çekirdeğin yüksek enerji düzeylerinde teorik hesaplarla deneysel sonuçların uyuşmaması dikkat çekmektedir. Düşük enerji düzeyleri için çekirdeğin enerji düzeyleri daha yakın sonuçlarla hesaplanmaktadır.

Özet olarak çalışmadaki çekirdeklerin Hamiltoniyenlerinde kullanılan parametreler arttıkça, deneysel sonuçlarla teorik hesapların uyuşma oranının daha yüksek olduğu görülmektedir. Kullanılan Hamiltoniyen yüksek enerji düzeyleri için farklı parametrelerle beraber kullanılması ile daha yakın sonuçlar vermesi üzerine tekrar çalışmalar yapılabilir. Çift-Çift çekirdeklerin enerji düzeylerindeki değişimin, nükleon sayısı ile olan ilişki üzerine yeni çalışmalar hazırlanabilir.

#### KAYNAKLAR

- [1] Iachello, F. (2000). Physical Review Letter, 85, 3580-3583.
- [2] Iachello, F. (2001). Physical Review Letter, 87, 052502.
- [3] Ginocchio, J. N., Kirson, M. V. (1980). Relationship Between the Bohr Collective Hamiltonian and the Interacting Boson Model, Physical Review Letter, 44, 1744-1747.
- [4] Arima, A., Iachello, F. (1976). Interacting Boson Model of Collective States I. The Vibrational Limit, Annals of Physics, 99, 253-317.
- [5] Ginocchio, J. N., Kirson, M. V. (1980). Relationship Between the Bohr Collective Hamiltonian and the Interacting Boson Model, Nuclear Physics A, 350, 1744-1747.
- [6] Arima, A., Iachello, F. (1976). Interacting Boson Model of Collective States II. The Vibrational Limit, Annals of Physics, 111, 201-138.
- [7] Arima, A., Iachello, F. (1976). Interacting Boson Model of Collective States IV. The O(6) Limit, Annals of Physics, 123, 468-492.
- [8] Khalaf, A. M., Okasha, M. D., Ahmed, G. S. M., Abdelsalam, A.(2020). Identical Bands in Doubly Even Nuclei in Framework of Variable Moment of Inertia (VMI) and Interacting Boson Models, Nuclear Physics A, 997, 121719.
- [9] Iachello, F., Arima, A. (1987). The Interacting Boson Model, Cambridge University Press, Cambridge.

- [10] Inci, I., (2014). Test of Coherent State Approach in the Axially Deformed Region, Nuclear Physics A, 924, 74-83.
- [11] Schaaser, H., Brink, D. M. (1984). Calculations Away From SU(3) Symmetry by Cranking the Interacting Boson Model, Physics Letters B, 143, 269-272.
- [12] Bohr, A., Mottelson B. R. (1987). Nuclear Structure, vol. I-II, World Scientific, Singapore.
- [13] Dieperink, A. E. L., Scholten, O. (1980). On Shapes and Shape Phase Transitions in the Interacting Boson Model, Nuclear Physics A, 346, 125-138.
- [14] Ginocchio, J. N., Kirson, M. V. (1980). An Intrinsic State for the Interacting Boson Model and Its Relationship to the Bohr-Mottelson Model, Nuclear Physics A, 350, 31-60.
- [15] Inci, I., Alonso, C. E., Arias, J. M., Fortunato, L., Vitturi, A. (2009). Coherent State Approach to the Interacting Boson Model: Test of Its Validity in the Transitional Region, Physical Review C, 80, 034321.
- [16] derMateosian, E., Tuli, J. K.(1995). Nuclear Data Sheets , National Nuclear Data Center Brookhaven National Laboratory, 75, 827-989.
- [17] Reich, C. W. (2003). Science Direct, Nuclear Data Sheets 99, 753-1030.
- [18] Helmer R. G. (2004). Science Direct, Nuclear Data Sheets 101, 325-519.
- [19] Baglin, C. M. (2008). Science Direct, Nuclear Data Sheets 109, 1103-1382.
- [20] Baglin, C. M. ( 2010). Science Direct, Nuclear Data Sheets 109, 1807-2079.
- [21] Singh, B. (2002). Science Direct, Nuclear Data Sheets 95, 995-1036.
- [22] Reich, C. W. (2009). Science Direct, Nuclear Data Sheets 110, 2257-2532.
- [23] Reich, C. W. (2005). Science Direct, Nuclear Data Sheets 105, 557-774.
- [24] Reich, C. W. (2007). Science Direct, Nuclear Data Sheets 108, 1807-2034.
- [25] Singh, B. (2001). Science Direct, Nuclear Data Sheets 93, 243-446,
- [26] Baglin, C. M. (2002). Science Direct, Nuclear Data Sheets 96, 611-874.

*Araştırma Makalesi*

## **Master-eğriler kinetik yönteminin izotermal olmayan selüloz pirolizine uygulanması ve piroliz işleminin termodinamik analizi**

\*Gamzenur ÖZSİN

*Geliş / Received: 03/01/2020*

*Revize / Revised: 10/02/2020*

*Kabul / Accepted: 05/03/2020*

### **ÖZ**

Piroliz gibi termokimyasal dönüşüm yöntemlerinin kinetiğinin modellenmesi biyorafineriler için en zorlu konulardan biridir. Temelde biyokütle pirolizinin, selüloz ile birlikte lignin ve hemiselüloz piroliz özelliklerinden etkilendiği bilinmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada selülozun piroliz kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir. Pirolize ait kinetik parametreler master eğriler ve Friedman yönteminin birleştirilmesi ile hesaplanmıştır. Selülozun aktif pirolizinin 263 ile 455 °C arasında gerçekleştiği saptanmıştır. Uygulanan Friedman yöntemi deneysel veriler ile çok iyi uyum sağladığı, termokimyasal dönüşüm işleminin aktivasyon enerjilerinin 150.8 ile 190.2 kJ/mol arasında değiştiği ve pirolizin ortalama aktivasyon enerjisinin 164.3 kJ/mol olduğu bulunmuştur. Katı hal bozunma süreçlerinde kullanılan kinetik yöntemlerin karşılaştırılması ile selüloz piroliz mekanizmasının düşük dönüşümlerde ( $0 < \alpha < 0.5$ ) difüzyon kontrollü bir bozunma işlemi ( $D_3$ ) ile sürdüğü ve daha yüksek dönüşümlerde ise tepkime derecesine bağlı olduğu saptanmıştır.

***Anahtar Kelimeler- Selüloz, piroliz, kinetik, master-eğri, termodinamik***

\*Sorumlu yazar iletişim: [gamzenur.ozsin@bilecik.edu.tr](mailto:gamzenur.ozsin@bilecik.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0001-5091-5485>)

*Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, 11230, Bilecik, Türkiye*



## Application of master-plots kinetic method to non-isothermal cellulose pyrolysis and thermodynamic analysis of the pyrolysis process

### ABSTRACT

Kinetic modeling of thermochemical conversion methods such as pyrolysis is one of the most challenging issues for bio-refineries. It is known that cellulose together with hemicellulose and lignin pyrolysis mainly affect the characteristics of biomass pyrolysis. Therefore, cellulose pyrolysis kinetics and thermodynamics were investigated in this study. Kinetic parameters of the pyrolysis process were calculated by a combined method of master-plots and Friedman method. Active pyrolysis of cellulose is found to occur between 263 and 455 °C. Applied Friedman method was perfectly fitted with the experimental data and activation energy of the thermochemical conversion process was found between 150.8 and 190.2 kJ/mol while the mean activation energy of pyrolysis was 164.3 kJ/mol. The comparison of kinetic models used of solid-state thermal decomposition processes indicated that the cellulose pyrolysis mechanism is a diffusion-controlled ( $D_3$ ) degradation process at lower conversions ( $0 < \alpha < 0.5$ ) and the process can be explained by reaction-based mechanisms at higher conversion degrees.

**Keywords-** Cellulose, pyrolysis, kinetic, master-plot, thermodynamics

## I. INTRODUCTION

Renewable biomass sources have become a major source of energy and chemicals for mankind for a long time. By the help of the thermochemical processes, value-added products may be obtained from unlimited biomass sources which may substitute fossil resources. Biomass offers several advantages since it has lower cost and high conversion efficiency, it contributes to the recovery of degraded land and increase biodiversity. Besides biomass derived fuels do not contribute to the accumulation of carbon dioxide in the atmosphere [1].

Pyrolysis as an effective thermochemical conversion process transforms biomass species into products which are in gaseous, liquid and solid state. The liquid product of the biomass pyrolysis (bio-oil) may be processed to produce alternative liquid fuels and numerous fine chemicals [2-5]. The gaseous product of the process can be used as fuel for industrial combustion purposes and used as a source of heat for the pyrolysis process itself [1, 6]. On the other hand, the solid product, bio-char, can play an significant role in water remediation, soil amendment, and energy storage systems. The mentioned applications are highly related to its polyaromatic structure, intrinsic surface functional groups including heteroatoms and textural characteristics [7, 8].

During the biomass pyrolysis process, the main structures of the lignocellulosic matrix (as cellulose, hemicellulose, and lignin) are thermally cracked to smaller molecules under an inert atmosphere. Undoubtedly knowledge about biochemical composition of biomass as well as possible chemical conversions to tailor this composition has drawn particular interest in order to utilize bio-oil via pyrolysis process as a sustainable feedstock for the production of synthetic fuels and fine chemicals [9]. In order to achieve process design and optimization of the next generation feasible pyrolysis technologies detailed modeling studies are necessary [10]. By having a better understanding of the biomass pyrolysis led to a more accurate techno-economic assessment of potential biomass conversion processes [11]. At this point, understanding and predicting pyrolytic behavior of cellulose is of great importance for bio-refineries because typical dry biomass fuels consist of about 50% cellulose by weight [12] although variations in the biochemical composition of biomass depend on the type and part of the plant. Moreover, heterogeneous pyrolysis reactions along with heat and mass transfer occur during thermal degradation in the condensed phase [13].

To study the kinetics and to explicate thermal stabilities of materials thermogravimetric analysis (TGA) has been accepted to be an effective and reliable tool [14]. By the help of sensitive measurement of weight loss during both isothermal and non-isothermal modes, the kinetics of the thermally stimulated decomposition processes may be determined. In this study, a study on the kinetic analysis of cellulose pyrolysis based on non-isothermal thermogravimetry was performed and the empirical kinetic parameters together with the prevailing kinetic model were determined via master-plots.

## II. MATERIALS AND METHODS

### A. Characterization of cellulose sample

Microcrystalline cellulose was obtained from Sigma Aldrich (CAS Number: 9004-34-6) and used in the experiments without any treatment. It is known that cellulose is a linear polysaccharide which typically includes d-glucose monomers [15]. Long-chain of glucose units of cellulose is known to be linked by  $\beta$ -(1-4) glycosidic bonding an all biomass types. But, end groups of the cellulose chain, degree of polymerization, and crystallinity depends on the structure of the biomass species [16]. The degree of polymerization of cellulose is highly depended on its source and cellulose is composed of crystalline and amorphous regions based on the degree of organization of its structure [17,18]. Prior to the thermogravimetric analysis experiments, elemental analysis together with SEM analysis was performed and the FT-IR spectrum was obtained to gain information about the chemical and the physical structure of the cellulose sample which is used in thermogravimetric analysis. Elemental analysis was carried out by LECO-CHN elemental analyzer, FT-IR spectrum was gained via Perkin Elmer Spectrum 100 spectrometer and SEM analysis was performed using Zeiss Supra VP40 microscope. The FT-IR spectra together with the building unit of cellulose is presented in Figure 1. The absorption band between 3500 and 3100  $\text{cm}^{-1}$  in the spectrum is assigned to hydroxyl groups stretching. Bands at between 2840 and 3030  $\text{cm}^{-1}$  assigned to stretching vibrations of C-H group in glucose unit. The relatively small peak around 1150  $\text{cm}^{-1}$  is attributed to the C-O antisymmetric bridge stretching. Moreover, the HCH and OCH in-plane bending

vibrations approximately at  $1430\text{ cm}^{-1}$  and the vibration near  $1060\text{ cm}^{-1}$  is assigned to -C-O- group of secondary alcohols and ethers of cellulose backbone were observed in the FT-IR spectra of cellulose [19-21]. Figure 2 shows SEM micrographs of cellulose under various magnifications. The surface of the cellulose was heterogeneous and fragmented. Also, some undulating surfaces appeared in secondary electron images of the cellulose sample. According to the elemental analysis results, cellulose had carbon and hydrogen contents of 42.38 and 6.06 wt%, respectively. Oxygen content was found from the difference as 51.56 wt. % considering that nitrogen was below 0.1 wt. %. By the help of elemental analysis H/C and O/C ratio of cellulose was calculated as 1.7 and 0.91, respectively which are used for characterization of solid fuels.

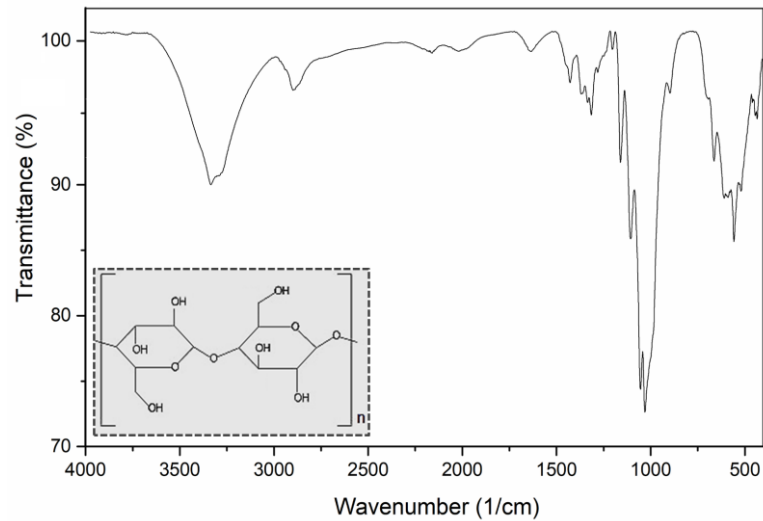


Figure 1. FT-IR spectrum of cellulose

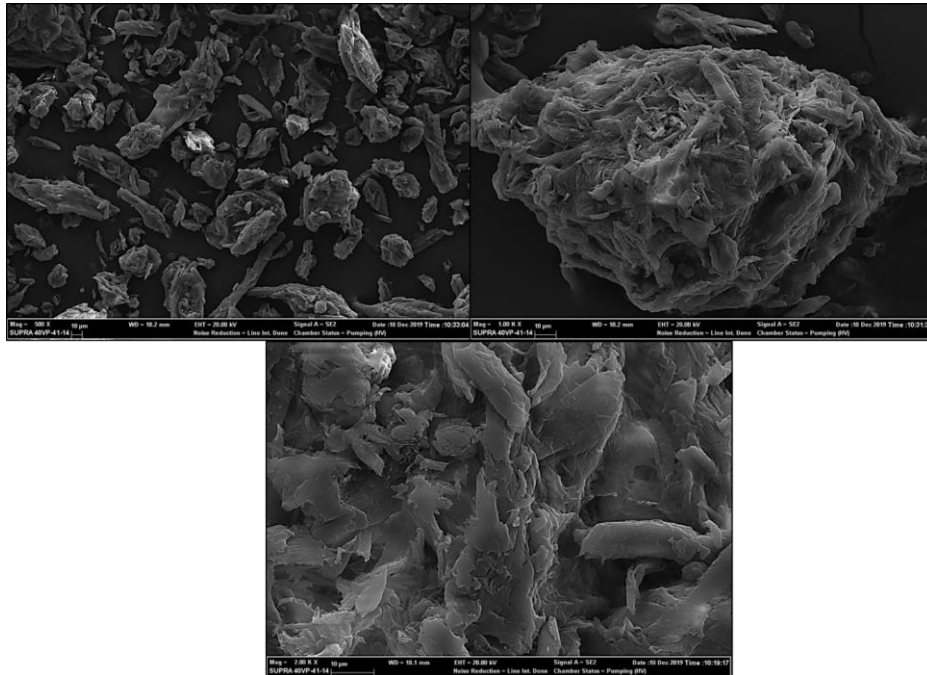


Figure 2. SEM micrographs of cellulose at different magnifications (500, 1000 and 2000x)

### B. Thermogravimetric analysis experiments

TGA of cellulose was carried out using a Seteram Labsys-Evo thermogravimetric analyzer. Non-isothermal experiments were performed at heating rates of 5, 10, 20 and 40 °C/min to scan the samples in the temperature range of 25 °C to 1000 °C. To mitigate the difference of heat and mass transfer, loaded sample amount to an alumina crucible was kept low (as 10 mg approximately). The gas flow rate for all experiments was maintained at 20 ml/min and the mass vs time and temperature data were recorded by the help of the software of the TGA apparatus. TGA data was corrected using a preliminary blank experiment and three replications were carried out in order to maintain reproducibility.

### C. Theory of TGA-based kinetics and thermodynamics

The fundamental TGA-based kinetic calculation method is based on the calculation of conversion degree ( $\alpha$ ) from the mass loss data as a function of temperature or time. The conversion degree is calculated by:

$$\alpha = \frac{w_o - w_t}{w_o - w_f} \quad (1)$$

where;  $w_t$  is sample mass at time  $t$  or temperature  $T$ ,  $w_o$  and  $w_f$  are sample weights at the onset and at offset of the reaction, respectively. Pyrolysis reactivity index ( $R_p$ ), which may be beneficial to conclude reactivities of the system components, can be calculated according to the following formula:

$$R_p = \frac{1}{w_o} \left( \frac{dw}{dt} \right)_{\max} \quad (2)$$

where  $(dw/dt)_{\max}$  is the maximum pyrolysis rate and  $w_o$  is the initial weight. A general expression for non-isothermal kinetic methods with a constant heating rate ( $\beta=dT/dt$ ) kinetic of the process is characterized by two functions, as temperature function ( $k(T)$ ) and fractional conversion function ( $f(\alpha)$ ), as given in Eq. 3:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = k(T)f(\alpha) \quad (3)$$

Since Arrhenius equation explains temperature dependency of rate by expressing rate constant,  $k$ , [ $k=A\exp(-E_a/RT)$ ] (where  $E_a$  is the activation energy,  $A$  is the pre-exponential factor and  $R$  the gas constant), the rate equation can be modified as given in Eq. 4:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

Integration of both sides of Eq. (4) gives:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_o}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (5)$$

where  $g(\alpha)$  is the function of the integrated form of conversion degree. On the other hand, the kinetic model  $f(\alpha)$  is related with a physical decomposition model. The  $f(\alpha)$  and  $g(\alpha)$  functions which are used in this study with abbreviations are listed in Table 1. In order to calculate activation energy with respect to conversion degree iso-conversional methods such as Friedman method [22] may be applied to obtain kinetic parameters for complex reaction profiles. The linear form of the Friedman is given in Eq. 6.

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

However, iso-conversional methods cannot determine the exact kinetic mechanism of individual of the thermal processes. So, the model-based approaches show powerful cutting-edge mathematical predictions to determine the best kinetic model of complex reactions [23]. In order to estimate the kinetic mechanism of the pyrolysis master-plots method which is also known as Criado's method [24] was implemented together with Friedman method. By comparing experimental curves with theoretical curves which are characteristic for each reaction mechanism, models of pyrolysis and co-pyrolysis reactions are estimated in this technique. Eq. 7 shows the mathematical representation of the master plot method.

$$\frac{z(\alpha)}{z(0.5)} = \frac{f(\alpha)g(\alpha)}{f(0.5)g(0.5)} = (T_a/T_{0.5}) \frac{(d\alpha/dt)_a}{(d\alpha/dt)_{0.5}} \quad (7)$$

The  $[f(\alpha) g(\alpha) / f(0.5) g(0.5)]$  term of the equation is the reduced theoretical curve which indicates the characteristic of each reaction mechanism that was shown in Table 1. The right-hand side of the Eq. 7 is the reduced rate which was calculated according to the experimental data. The point where the conversion degree is equal to 0.5 is accepted as the reference point and comparing the theoretical master plots with the experimental plot gives the most appropriate reaction model [25] that will express the kinetics of the pyrolysis process. Statistical prediction of model fitting was also evaluated with respect to data fitting and estimation capabilities according to mean absolute deviation (MAD), mean square error (MSE), root mean square error (RMSE) and mean absolute percentage error (MAPE) calculations.

Thermodynamic parameters such as changes in enthalpy ( $\Delta H$ ), Gibbs free energy ( $\Delta G$ ) and entropy ( $\Delta S$ ) may be calculated after determination of the activation energy to a certain extent of the conversion degree. By the help of Eqs. 8-10, the thermodynamic parameters may be obtained.

$$\Delta H = E_a - RT \quad (8)$$

$$\Delta G = E_a + RT_m \ln\left(\frac{K_B T_m}{hA}\right) \quad (9)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m} \quad (10)$$

Here,  $K_B$  expresses the Boltzmann constant ( $1.381 \times 10^{-23}$  J/K) and  $h$  shows the Plank constant ( $6.626 \times 10^{-34}$  Js).

**Table 1.** Kinetic mechanisms used of solid-state thermal decomposition processes [26]

Mechanisms	Symbol	f (α)	g (α)
<b>Reaction order</b>			
First order	R <sub>1</sub>	(1-α)	-ln(1-α)
Second order	R <sub>2</sub>	(1-α) <sup>2</sup>	[(1-α) <sup>-1</sup> -1]
Third order	R <sub>3</sub>	(1-α) <sup>3</sup>	$\frac{[(1-\alpha)^{-2}-1]}{2}$
One and half order	R <sub>1.5</sub>	(1-α) <sup>3/2</sup>	2[(1-α) <sup>-1/2</sup> -1]
<b>Diffusion</b>			
One-dimensional diffusion	D <sub>1</sub>	$\frac{\alpha}{2}$	α <sup>2</sup>
Two-dimensional diffusion (Valansi)	D <sub>2</sub>	[-ln(1-α)] <sup>-1</sup>	α + [(1-α) ln(1-α)]
Three-dimensional diffusion (Jander)	D <sub>3</sub>	$\frac{3}{2}(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Three-dimensional diffusion (Ginstling-Brousttein)	D <sub>4</sub>	$\frac{3}{2}[(1-\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	$\left(1-\frac{2\alpha}{3}\right)-(1-\alpha)^{2/3}$
<b>Nucleation or Growth</b>			
Power Law (n=1/2)	P <sub>1</sub>	2α <sup>1/2</sup>	α <sup>1/2</sup>
Power Law (n=1/3)	P <sub>2</sub>	3α <sup>2/3</sup>	α <sup>1/3</sup>
Power Law (n=1/4)	P <sub>3</sub>	4α <sup>3/4</sup>	α <sup>1/4</sup>
Exponential Law	P <sub>4</sub>	ln α	α
<b>Sigmoidal Rate</b>			
Prout-Tomkins	PT <sub>1</sub>	α(1-α)	-ln(1-α)

### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### A. Thermogravimetric analysis

The TGA and dTG thermograms obtained from the non-isothermal thermogravimetric experiments are given in Figure 4. According to the obtained thermograms, pyrolytic decomposition of cellulose initiated at 263 °C and ended at 455 °C depending on the applied heating rate. A single dTG peak at every heating rate showed that pyrolytic degradation occurred at a single stage. The peak temperatures were between 329.9 and 363.7 °C for the heating rates between 5 and 40 °C/min. The carbonaceous solid char yields were about 21 wt.% of the initial weight of the sample for the active pyrolysis region. With the increase in temperature after this main decomposition zone, the mass-loss rate changed slowly and reached an asymptotic value near 15 wt. % of the initial value. A literature survey on cellulose pyrolysis concluded that the passive pyrolysis region of cellulose after active pyrolysis zone involves rearrangement in a polycyclic structure and conversion of short substituent groups of the aromatic rings [27]. When the applied heating rate was changed from 5 to 40 °C/min during non-isothermal runs, the reactivity values were progressively increased from 1.30 to 7.31 %/min.mg. The effect of the heating rate found similar to the typical fuel samples that may be used in the pyrolysis process. The profiles converge at the similar mass value of residual solid at the end of the hating process although the thermograms altered to higher temperature points with the heating rate. This observation related to the heating rate is attributed to the increase in the temperatures associated with the maximum devolatilization rate, as the heating rate increases [28]. It is known that higher residence times permit to existence of thermal gradients which may penetrate into the inner core of particles in the case of lower heating rates. Conversely, when the applied residence time was low, it could not allow thermal gradients to distribute evenly into the particle. This phenomenon resulted in high peak temperatures and intense dTG peaks at higher heating rates [29-31]. The mass-loss was during the degradation of the cellulose is associated with the formation of smaller volatiles such as carbon monoxide, carbon dioxide, methane, acetaldehyde, hydroxyacetone, hydroxyacetaldehyde, furfural, levoglucosan.

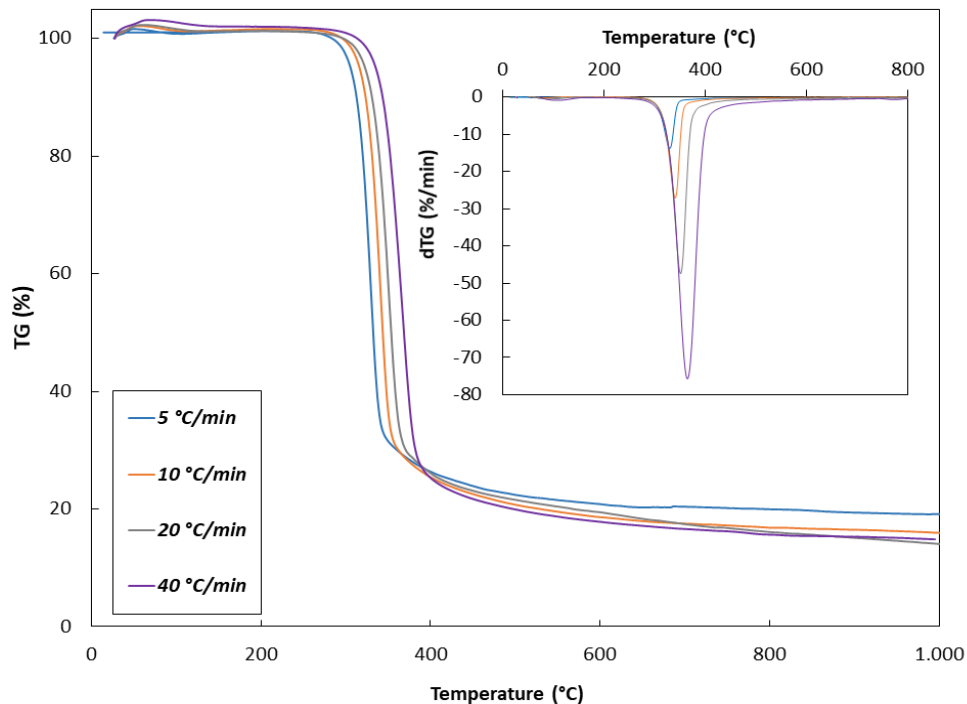


Figure 3. TG and dTG curves for cellulose pyrolysis at different heating rates



### *B. Determination of activation energy via iso-conversional Friedman method*

The establishment of the kinetic parameter of cellulose pyrolysis is vital for the implementation of thermochemical conversion processes like pyrolysis, gasification, and combustion. Therefore, kinetic studies of pyrolysis receive a great deal of attention in recent years since it is the basis of the thermochemical processes. Figure 5 depicts activation energy at various conversion degree based on Friedman method. The iso-conversional approach of the Friedman method does not require previous knowledge of the mechanism to predict the pyrolytic activation energy. The activation energy is defined as the minimum amount of energy required to initiate a reaction. Hence, higher activation energy shows lower reactivity and higher stability of the precursor during pyrolytic degradation. Besides, the numerical value of activation energy indicates the sensitivity of reaction rate to the possible temperature changes, thus larger rate increases are hypothesized for the reactions with higher activation energies [32]. The activation energy values predicted by Friedman calculation method were in the range of 150.79-190.23 kJ/mol with an average value of 164.33. The highest activation energy calculated at the initiation point of the pyrolysis at a conversion degree value of 0.1, and then gradually decreased up to a conversion degree of 0.7. This value at a conversion degree of 0.7 indicated that higher reactivity and lower stability at that point. Further increasing temperature after a conversion degree of 0.7 resulted in a slight increase till the end of the pyrolysis process. The changes in the value of activation energy with increasing conversion degree may indicate the occurrence of different decomposition mechanisms or of the dominant mechanism and reflect the kinetic complexity of cellulose pyrolysis. The pre-exponential factors were calculated and tabulated in Table 2. According to the results, they were found in the range of  $2.89 \times 10^9$ – $1.03 \times 10^{13}$  s<sup>-1</sup> between conversions of 0.1 to 0.9 at different heating rates between 5 and 40 °C/min.

In a previous model-based study of Varhegyi et al. it is reported that the cellulose pyrolysis can be described by a single first-order model with approximate activation energy as 238 kJ/mol at heating rates of 2 °C/min or more [33]. According to the study of Gronli et al. activation energy values were between 234 and 264 kJ/mol at 5 °C/min while they were changed from 211 to 232 at 40 °C/min [34]. When Antal et al. compared kinetic behaviours of different kinds of cellulose samples during pyrolysis at 1, 10 and 65 °C/min heating rate, they concluded that strongly depends on the type of cellulose. The activation energy values varied between 174 and 250 kJ/mol depending on the characteristics of the sample and experimental conditions such as heating rate [35]. When Cornesa et al. applied different solid-state decomposition models to cellulose pyrolysis data which were calculated at heating rates 5 and 50 °C/min, activation energy changed between 193 and 294 kJ/mol. Moreover, they implied that cellulose pyrolysis in dynamic conditions can be described with acceptable accuracy by a first-order kinetic model and the probable deviations from this model may result from the fact that cellulose does not decompose by a single reaction step [36]. In another study which is carried out by Lin et al., the pyrolytic conversion of cellulose was fitted to two different first-order reaction models that assume the temperature difference between the thermocouple and specimen in TGA to be directly proportional to the heating rate and heat transfer at the sample boundary including the heat flow by endothermic pyrolysis reaction. As a consequence, they predicted activation energy of cellulose pyrolysis as 198 kJ/mol [37]. Capart et al. investigated pyrolysis of micro granular cellulose in both a dynamic mode at constant heating rates between 1 and 11 °C/min and an isothermal mode at various temperatures, kept constant between 280 and 320 °C. The obtained data were found to be fitted with a reaction scheme consisting of two parallel reactions whose activation energies were in order of 202 and 255 kJ/mol [38]. A recent study of Zhou et al. investigated cellulose pyrolysis using both a TGA and macro-TGA. A novel peak analysis-least square method was developed to analyse the experimental data and results showed that activation energy of cellulose pyrolysis was 279 kJ/mol in TGA while it was 291 kJ/mol in macro-TGA [39]. Based on these previous kinetic studies, it is convenient to say that activation energy of the process is highly susceptible to the characteristics of the cellulose sample together with experimental and computational methods that were used.

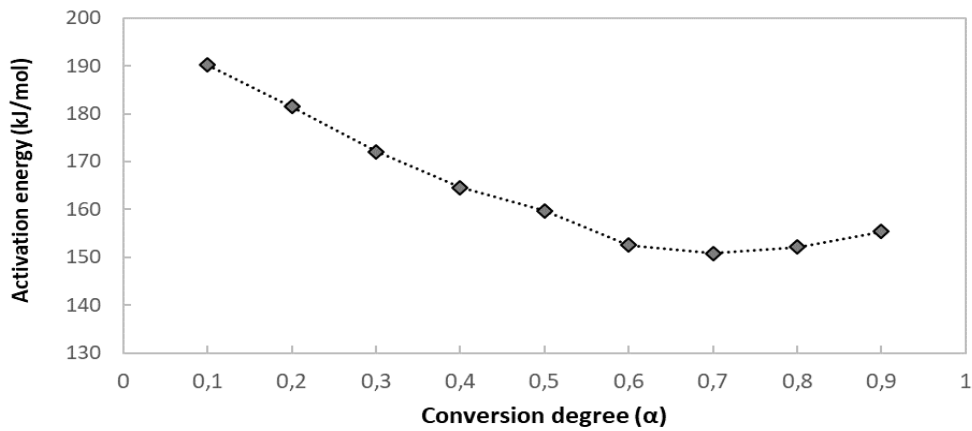


Figure 4. Variation of activation energy with conversion degree based on Friedman method

Table 2. Variations in the values of pre-exponential factor ( $s^{-1}$ ) with conversion degree and heating rate

$\alpha$	$\beta$ ( $^{\circ}C/min$ )			
	5	10	20	40
0.1	$9.41 \times 10^{12}$	$9.07 \times 10^{12}$	$1.03 \times 10^{13}$	$9.06 \times 10^{12}$
0.2	$1.58 \times 10^{12}$	$1.58 \times 10^{12}$	$1.83 \times 10^{12}$	$1.67 \times 10^{12}$
0.3	$2.28 \times 10^{11}$	$2.35 \times 10^{11}$	$2.80 \times 10^{12}$	$2.65 \times 10^{11}$
0.4	$4.91 \times 10^{10}$	$5.19 \times 10^{10}$	$6.32 \times 10^{10}$	$6.19 \times 10^{10}$
0.5	$1.82 \times 10^{10}$	$1.96 \times 10^{10}$	$2.42 \times 10^{10}$	$2.42 \times 10^{10}$
0.6	$4.07 \times 10^9$	$4.51 \times 10^9$	$5.68 \times 10^9$	$5.84 \times 10^9$
0.7	$2.87 \times 10^9$	$3.19 \times 10^9$	$4.04 \times 10^9$	$4.18 \times 10^9$
0.8	$3.76 \times 10^9$	$4.17 \times 10^9$	$5.26 \times 10^9$	$5.42 \times 10^9$
0.9	$7.34 \times 10^9$	$8.04 \times 10^9$	$1.00 \times 10^{10}$	$1.02 \times 10^{10}$
Average	$1.26 \times 10^{12}$	$1.22 \times 10^{12}$	$1.39 \times 10^{12}$	$1.23 \times 10^{12}$

### C. Determination of kinetic model

As explained in Section II. (C), the reaction model of pyrolytic decomposition reactions could be obtained using the master-plots method. This method provides a mathematical approach to determine the most probable pyrolysis mechanism during the cellulose pyrolysis. By the help of comparing theoretical and experimental master plots  $f(\alpha)$  and  $g(\alpha)$  functions of the thermal degradation of the process can be estimated. Figure 6 shows the dependence of experimental master plots on the heating rate. When the applied heating rate was changed from 5 to 40  $^{\circ}C/min$  gradually, the trend remained the same with increasing conversion degree. Although the shape of the experimental curves for all of the applied heating rates were similar, slight changes was observed due to the heat and mass transfer. It has been also reported that  $z(\alpha)$  is practically independent of the heating rate [40]. Therefore, master plots were evaluated for the determination of the kinetic mechanism over normalized conversion values for a heating rate of 10  $^{\circ}C/min$ . The statistical parameters such as MAD, MSE, RMSE and MAPE were displayed in Table 3 in order to compare theoretical and experimental results during the active pyrolysis stage. These parameters express the forecasting errors on actual experimental observations quantitatively. Analysing Table 3, it was possible to verify that the cellulose pyrolysis cannot be satisfactorily described by a single type of mechanism over the whole conversion degree range between 0.1 and 0.9.

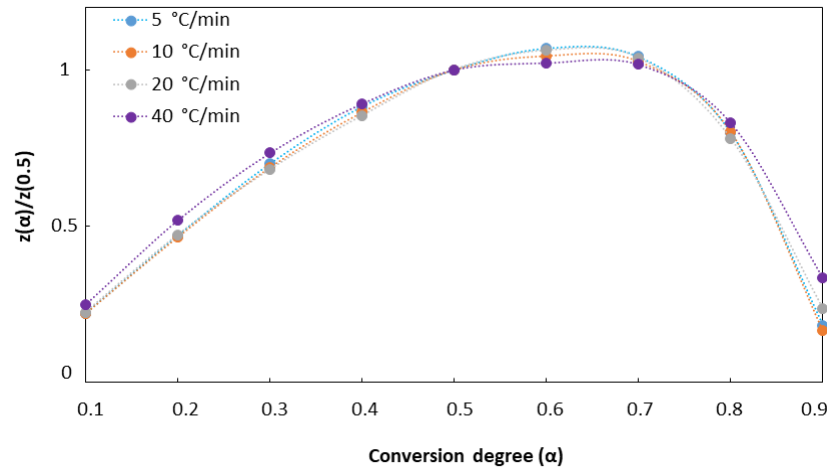


Figure 5. Experimental master plots at different heating rates for cellulose pyrolysis

Table 3. Statistical evaluation of the kinetic models for the cellulose pyrolysis ( $\alpha=0.1-0.9$ )

Mechanism	MAD	MSE	RMSE	MAPE (%)
R <sub>1</sub>	0.090	0.030	0.174	39.89
R <sub>2</sub>	0.246	0.081	0.285	44.60
R <sub>3</sub>	0.200	0.050	0.223	40.69
R <sub>1,5</sub>	0.094	0.015	0.124	31.86
D <sub>1</sub>	1.422	5.213	2.283	481.83
D <sub>2</sub>	0.240	0.187	0.433	89.87
D <sub>3</sub>	0.137	0.069	0.263	55.77
D <sub>4</sub>	0.394	0.461	0.679	142.92
P <sub>1</sub>	0.717	1.046	1.023	212.32
P <sub>2</sub>	0.355	0.387	0.622	130.56
P <sub>3</sub>	0.355	0.387	0.622	130.56
P <sub>4</sub>	0.257	0.087	0.296	57.69
PT <sub>1</sub>	0.356	0.217	0.465	105.90

When the algebraic expressions of degradation mechanism as order-based reaction mechanisms, nucleation, and growth-based mechanisms and diffusion phenomena for the thermal decomposition process were evaluated, the theoretical and experimental master plots are obtained as shown in Figure 7. The theoretical curve which converges to experimental curve was specified as the dominant mechanism. The plots indicated that the pyrolysis process of cellulose cannot be fully described by a single reaction model throughout the whole active pyrolysis zone as it is concluded according to the previous statistical evaluation. The main mechanism changed as the conversion degree increased. It is observed from master plots that overlapping of best fitting of experimental data was achieved by D<sub>3</sub> type mechanism at lower conversions ( $0 < \alpha < 0.5$ ). The experimental curve presented a change of shape when the conversion degree was 0.5. It is convenient to say that diffusion takes an important role in the pyrolytic decomposition of cellulose at the initial stages.

Diffusion based models assume that the reaction rate is higher than reaction front propagation throughout the pyrolysis medium. Accordingly, the pyrolytic degradation reaction occurs at the boundary of the two phases like solid and gas. Therefore, the gas must diffuse into the solid to a reaction to progress. Theoretically, the pyrolysis begins in the outer layer of the precursor, and proceeds into the solid, by formation a layer of products. As the conversion increases by increasing the pyrolysis temperature, the thickness of the product layer around the sample. The formed product layer around the sample can obstruct the heat by adding additional diffusion resistance. Thus, diffusion becomes the rate-determining step, especially at lower conversion

degrees or the degradation process [41,42]. Table 4 shows the percent error between the theoretical  $D_3$  curve and the experimental curve depending on the applied heating rate between conversion values of 0 and 0.5. When the decomposition was proceeding further the mechanism shifted to  $R_1$  type of decomposition until a conversion degree of 0.7. On conversion degree of 0.8, the mechanism followed the  $R_{1.5}$  type of reaction mechanism. During the latest stage of thermal decomposition at conversion degrees between 0.8 and 0.9, the mechanism cannot be adequately predicted. To put it other words, the experimental results at a conversion degree of 0.9 cannot provide a suitable indication of the mechanism but it converges to the  $R_2$  type of mechanism. All in all, no precise solid-state decomposition model could express an exact description of the experimental master curves for the whole process including conversion degrees between 0.1 and 0.9 satisfactorily. According to the above discussed, the thermal decomposition of the cellulose can be described by complex pyrolysis reactions which include conversion of radicals to condensable and non-condensable volatiles together with char and can be related with the multiple phenomena occurring simultaneously.

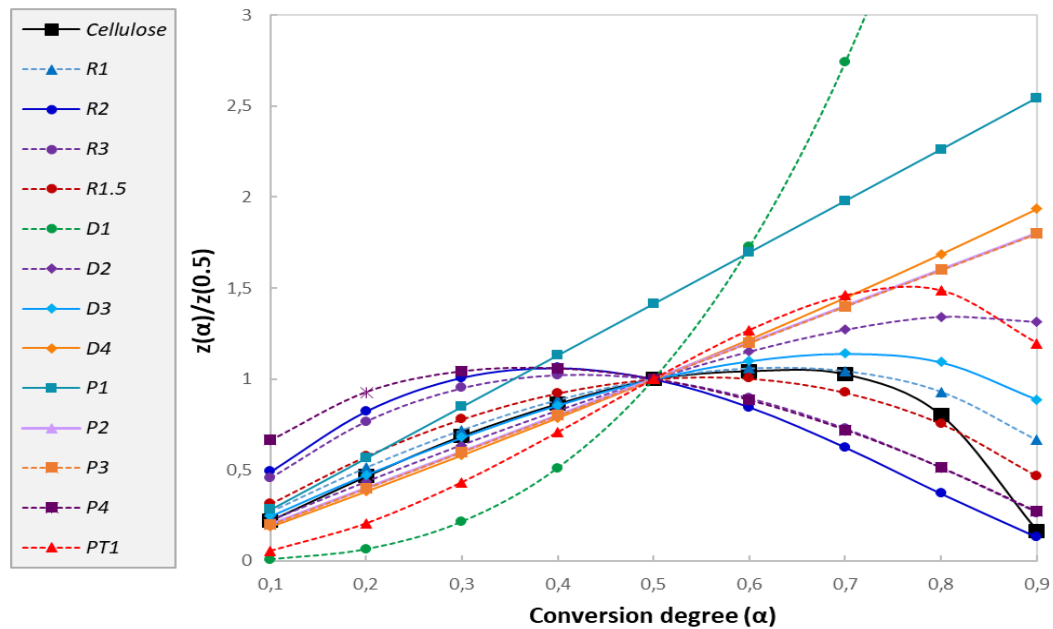


Figure 6. Theoretical and experimental master plots for cellulose pyrolysis ( $\beta=10$  °C/min)

Table 4. Percent error between experimental and theoretical ( $D_3$ ) curves depending on the applied heating rate ( $\alpha=0-0.5$ )

$\alpha$	$\beta$ (°C/min)			
	5	10	20	40
0.1	11.48	10.70	9.41	0.07
0.2	1.41	2.14	0.85	8.90
0.3	2.83	1.19	0.06	7.88
0.4	2.96	0.82	0.55	4.04
0.5	0.00	0.00	0.00	0.00
Average	3.74	2.97	2.18	4.18

#### E. Thermodynamics of cellulose pyrolysis

In order to calculate the thermodynamic parameters for pyrolysis processes, active pyrolysis zone was chosen for analysis at a heating rate of 10 °C/min, because a relatively lower heating rate is known to provide more accurate results [43]. The results of the thermodynamic parameters were given in Table 5 to determine the favorability of the process and conclude pyrolytic potential of cellulose with the and status of the products. For the cellulose pyrolysis processes, the enthalpy changes were positive demonstrating the endothermic nature of the reaction. This was because enthalpy change during thermal decomposition demonstrates the variance in the level of energy between the reagents and stimulated intricate substance [44]. The value of mean enthalpy change through the whole conversion degree for cellulose was 159.25 kJ/mol. On the other hand, the degree of stability of a system may be estimated by the value of Gibbs free energy change. As the results indicated, the Gibbs free energy change varied with the conversion degree for both the pyrolysis processes. In the case of lower Gibbs free energy change, a higher favourability of the reaction is in question. The Gibbs free energy change for the pyrolysis of cellulose ranged between 169.20 and 191.00 kJ/mol for the corresponding conversion degrees between 0.1 and 0.9. Entropy change indicates how close the system is to its thermodynamic equilibrium. A lower entropy change indicates a system that is near to its thermodynamic equilibrium and less reactive. Otherwise, a larger entropy change shows that the system is not close to its thermodynamic equilibrium and is more reactive. The minimum negative value of entropy change was -38.32 J/mol at a conversion degree of 0.7.

Table 5. Thermodynamic parameters for cellulose pyrolysis

$\alpha$	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)
0.1	185.31	191.00	-9.25
0.2	176.54	186.18	-15.69
0.3	167.04	180.95	-22.63
0.4	159.54	176.82	-28.12
0.5	154.69	174.16	-31.68
0.6	147.39	170.14	-37.03
0.7	145.66	169.20	-38.32
0.8	146.96	169.93	-37.40
0.9	150.13	171.72	-35.14
Average	159.25	176.68	-28.36

#### IV. CONCLUSIONS

In this study, cellulose pyrolysis was investigated and activation energy values calculated in active pyrolysis zone have shown different values depending on the conversion degree. The activation energy values obtained by Friedman iso-conversional method were in the range of 150.79-190.23 kJ/mol with an average value of 164.33 kJ/mol. The master-plots revealed that the controlling mechanism of cellulose pyrolysis mechanism was diffusion and reaction order-based decomposition process. Also, thermodynamic parameters such as enthalpy change, Gibbs free energy change, and entropy change were reported at different conversion degrees. The value of mean enthalpy change through the whole conversion degree for cellulose was 159.25 kJ/mol. On the other hand, the values of mean Gibbs free energy change and mean entropy change were 176.68 kJ/mol and -

28.36 j/mol.K, respectively. The data of the current study could provide insights into the future pyrolysis applications of cellulosic materials which have important bioenergy potentials.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The author acknowledges gratefully to the Carbon Materials Processing Group, Eskişehir Technical University for facilitating TGA experiments.

#### REFERENCES

- [1] Guedes, R. E., A. S. Luna and A. R. Torres (2018). Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: a review. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 129, 134-149.
- [2] Fu, X., Q. Li and C. Hu (2019). Identification and structural characterization of oligomers formed from the pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 144, 104696.
- [3] Rony, A. H., D. Mosiman, Z. Sun, D. Qin, Y. Zheng, J. H. Boman IV and M. Fan (2018). A novel solar powered biomass pyrolysis reactor for producing fuels and chemicals. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 132, 19-32.
- [4] Pütün, A. E., B. B. Uzun, E. Apaydin and E. Pütün (2005). Bio-oil from olive oil industry wastes: Pyrolysis of olive residue under different conditions. *Fuel Processing Technology*, 87(1), 25-32.
- [5] Kılıç, M., E. Pütün and A. E. Pütün (2014). Optimization of *Euphorbia rigida* fast pyrolysis conditions by using response surface methodology. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 110, 163-171.
- [6] Goyal, H., D. Seal and R. Saxena (2008). Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 12(2), 504-517.
- [7] Correa, C. R., T. Hehr, A. Voglhuber-Slavinsky, Y. Rauscher and A. Kruse (2019). Pyrolysis vs. hydrothermal carbonization: Understanding the effect of biomass structural components and inorganic compounds on the char properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 140, 137-147.
- [8] Apaydin-Varol, E. and A. E. Pütün (2012). Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 98, 29-36.
- [9] Patwardhan, P. R., J. A. Satrio, R. C. Brown and B. H. Shanks (2010). Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose. *Bioresource technology*, 101(12), 4646-4655
- [10] Maduskar, S., V. Maliekkal, M. Neurock and P. J. Dauenhauer (2018). On the yield of levoglucosan from cellulose pyrolysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(5), 7017-7025.
- [11] Trendewicz, A., R. Evans, A. Dutta, R. Sykes, D. Carpenter and R. Braun (2015). Evaluating the effect of potassium on cellulose pyrolysis reaction kinetics. *Biomass and bioenergy*, 74, 15-25.
- [12] Antal, M. J. J. and G. Varhegyi (1995). Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34(3), 703-717.
- [13] Zheng, M., Z. Wang, X. Li, X. Qiao, W. Song and L. Guo (2016). Initial reaction mechanisms of cellulose pyrolysis revealed by ReaxFF molecular dynamics. *Fuel*, 177: 130-141.
- [14] Li, T., F. Song, J. Zhang, S. Liu, B. Xing and Y. Bai (2020). Pyrolysis characteristics of soil humic substances using TG-FTIR-MS combined with kinetic models. *Science of The Total Environment*, 698: 134237.
- [15] Yu, J., N. Paterson, J. Blamey and M. Millan (2017). Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Fuel*, 191,140-149.
- [16] Chen, X., Q. Che, S. Li, Z. Liu, H. Yang, Y. Chen, X. Wang, J. Shao and H. Chen (2019). Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: strategies for the optimization of bio-oil quality and yield. *Fuel Processing Technology*, 196, 106180.
- [17] Shen, D. and S. Gu (2009). The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresource technology*, 100(24), 6496-6504.



- [18] Collard, F.-X. and J. Blin (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 594-608.
- [19] Oh, S. Y., D. I. Yoo, Y. Shin and G. Seo (2005). FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. *Carbohydrate research*, 340(3), 417-428.
- [20] Li, J., L.-P. Zhang, F. Peng, J. Bian, T.-Q. Yuan, F. Xu and R.-C. Sun (2009). Microwave-assisted solvent-free acetylation of cellulose with acetic anhydride in the presence of iodine as a catalyst. *Molecules*, 14(9), 3551-3566.
- [21] Abderrahim, B., E. Abderrahman, A. Mohamed, T. Fatima, T. Abdesselam and O. Krim (2015). Kinetic thermal degradation of cellulose, polybutylene succinate and a green composite: comparative study. *World Journal of Environmental Engineering*, 3(4), 95.
- [22] Friedman, H. L. (1964). Kinetics of thermal degradation of char - forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, Wiley Online Library.
- [23] Janković, B., N. Manić, I. Radović, M. Janković and M. Rajačić (2019). Model-free and model-based kinetics of the combustion process of low rank coals with high ash contents using TGA-DTG-DTA-MS and FTIR techniques. *Thermochimica Acta*, 679, 178337.
- [24] Criado, J. M. (1978). Kinetic analysis of DTG data from master curves. *Thermochimica Acta* 24(1), 186-189.
- [25] Mallick, D., M. K. Poddar, P. Mahanta and V. S. Moholkar (2018). Discernment of synergism in pyrolysis of biomass blends using thermogravimetric analysis. *Bioresource technology*, 261, 294-305.
- [26] White, J. E., Catallo, W. J., Legendre, B. L. (2011). Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 91(1), 1-33.
- [27] Collard, F.-X. and J. Blin (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 594-608.
- [28] Mkhize, N., B. Danon, P. van der Gryp and J. Görgens (2019). Kinetic study of the effect of the heating rate on the waste tyre pyrolysis to maximise limonene production. *Chemical Engineering Research and Design*. 152, 363-371.
- [29] Chin, B. L. F., S. Yusup, A. Al Shoaibi, P. Kannan, C. Srinivasakannan and S. A. Sulaiman (2014). Kinetic studies of co-pyrolysis of rubber seed shell with high density polyethylene. *Energy conversion and management* 87, 746-753.
- [30] Wang, B., F. Xu, P. Zong, J. Zhang, Y. Tian and Y. Qiao (2019). Effects of heating rate on fast pyrolysis behavior and product distribution of Jerusalem artichoke stalk by using TG-FTIR and Py-GC/MS. *Renewable Energy*, 132, 486-496.
- [31] Özsın, G. and A. E. Pütün (2019). TGA/MS/FT-IR study for kinetic evaluation and evolved gas analysis of a biomass/PVC co-pyrolysis process. *Energy conversion and management* 182, 143-153.
- [32] Yan, J., H. Jiao, Z. Li, Z. Lei, Z. Wang, S. Ren, H. Shui, S. Kang, H. Yan and C. Pan (2019). "Kinetic analysis and modeling of coal pyrolysis with model-free methods." *Fuel*, 241, 382-391.
- [33] Varhegyi, G., Jakab, E., Antal Jr, M. J. (1994). Is the Broido-Shafizadeh model for cellulose pyrolysis true?. *Energy & Fuels*, 8(6), 1345-1352.
- [34] Gronli, M., Antal, M. J., Varhegyi, G. (1999). A round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(6), 2238-2244.
- [35] Antal, M. J., Varhegyi, G., Jakab, E. (1998). Cellulose pyrolysis kinetics: revisited. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(4), 1267-1275.
- [36] Conesa, J. A., Caballero, J., Marcilla, A., Font, R. (1995). Analysis of different kinetic models in the dynamic pyrolysis of cellulose. *Thermochimica Acta*, 254, 175-192.
- [37] Lin, Y. C., Cho, J., Tompsett, G. A., Westmoreland, P. R., Huber, G. W. (2009). Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(46), 20097-20107.
- [38] Capart, R., Khezami, L., Burnham, A. K. (2004). Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose. *Thermochimica Acta*, 417(1), 79-89.



- [39] Zhou, H., Long, Y., Meng, A., Chen, S., Li, Q., Zhang, Y. (2015). A novel method for kinetics analysis of pyrolysis of hemicellulose, cellulose, and lignin in TGA and macro-TGA. *RSC Advances*, 5(34), 26509-26516.
- [40] Vyazovkin, S., A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu and N. Sbirrazzuoli (2011). "ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data." *Thermochimica acta* 520(1-2): 1-19.
- [41] Sobek, S. and S. Werle (2020). Kinetic modelling of waste wood devolatilization during pyrolysis based on thermogravimetric data and solar pyrolysis reactor performance. *Fuel*, 261, 116459.
- [42] Singh, S., J. P. Chakraborty and M. K. Mondal (2020). Intrinsic kinetics, thermodynamic parameters and reaction mechanism of non-isothermal degradation of torrefied *Acacia nilotica* using isoconversional methods. *Fuel*, 259, 116263.
- [43] Chong, C. T., G. R. Mong, J.-H. Ng, W. W. F. Chong, F. N. Ani, S. S. Lam and H. C. Ong (2019). Pyrolysis characteristics and kinetic studies of horse manure using thermogravimetric analysis. *Energy Conversion and Management*, 180, 1260-1267.
- [44] Shahid, A., Ishfaq, M., Ahmad, M. S., Malik, S., Farooq, M., Hui, Z., Batawi, A. H., Shafi, M. E., Aloqbi, A. A., Gull, M., Mehmood, M. A. (2019) Bioenergy potential of the residual microalgal biomass produced in city wastewater assessed through pyrolysis, kinetics and thermodynamics study to design algal biorefinery, *Bioresource Technology*, 289, 121701.

*Araştırma Makalesi - Research Article*

## **Kolon Kanseri Hücrelerinde Katlanmamış Protein Cevabının Aşırı Uyarılması VEGF İfadesini ve Salınımını Artırır**

Sinem Tunçer<sup>1, 2\*</sup>, Ege Solel<sup>1, 3</sup>, Sreeparna Banerjee<sup>1, 4</sup>

*Geliş / Received: 10/10/2019*

*Revize / Revised: 13/02/2020*

*Kabul / Accepted: 06/03/2020*

### **ÖZ**

Protein katlanması ve olgunlaşması Endoplazmik Retikulum (ER)'da gerçekleşir. ER fonksiyonundaki bozulmalar, yanlış katlanmış proteinlerin birikmesine neden olur ki bu durum "ER stresi" olarak bilinir. Katlanmamış Protein Yanıtı (Unfolded Protein Response-UPR), ER stresi durumunda hücre homeostazın sağlanması için ER'de protein katlanmasının yeniden ve doğrulukla gerçekleştirilmesi amacı ile düzenlenmiş bir hücre sinyalizasyon programıdır. Bu çalışmada ER stresinin, kolon kanseri hücrelerinde Vasküler Endotelial Büyüme Faktörü (VEGF) ifadesini ve VEGF'nin hücre dışı salınımını en az iki kat artırdığı gösterilmiştir. ER stresi modülatörleri kanser hücrelerinde ER stresine bağlı apoptozisi tetikleme potansiyelleri ile umut verici tedavi seçenekleri olarak sunulsa da, bu çalışma sonucu elde edilen veriler, ER stresini tetikleyici yaklaşımların, artmış otokrin/intrakrin VEGF sinyali ile tedaviye karşı direnç neden olabileceğini, hatta anjiyogenezi destekleyebileceğini öne sürmektedir.

**Anahtar Kelimeler-** *Kolorektal kanser, VEGF, VEGFR, Katlanmamış Protein Yanıtı (UPR), ER stresi*

<sup>1</sup>Department of Biological Sciences, Orta Dogu Teknik Universitesi, Ankara 06800, Turkey

<sup>2\*</sup>Corresponding author e-mail: [sinem.tuncer@bilecik.edu.tr](mailto:sinem.tuncer@bilecik.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0002-8947-8646>)

Present address: Vocational School of Health Services, Department of Medical Laboratory Techniques, Bilecik Şeyh Edebali University, Bilecik, 11230, Turkey

Biotechnology Application and Research Center, Bilecik Şeyh Edebali University, Bilecik, 11230, Turkey

<sup>3</sup>e-mail: [egesolel@gmail.com](mailto:egesolel@gmail.com) (<https://orcid.org/0000-0003-1120-0190>)

Present address: Department of Biomedicine, University of Bergen, Bergen, Postbox 7804, N-5020, Norway

<sup>4</sup>e-mail: [banerjee@metu.edu.tr](mailto:banerjee@metu.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0003-4596-6768>)

Department of Biological Sciences and Cancer Systems Biology Laboratory (CanSyl), Orta Dogu Teknik Universitesi, Ankara 06800, Turkey

## Extensive Unfolded Protein Response Stimulation in Colon Cancer Cells Enhances VEGF Expression and Secretion

### ABSTRACT

Endoplasmic Reticulum (ER) is an important site for protein folding and maturation. Accumulation of unfolded or misfolded proteins in the ER leads to “ER stress”. The unfolded protein response (UPR) is a finely regulated cell-signaling program to re-establish ER folding capacity for building up cellular homeostasis. Although ER stress modulators have emerged as promising treatment options with their potential to trigger ER stress-mediated apoptosis in cancer cells, here we show that ER stress upregulates Vascular Endothelial Growth Factor (VEGF) expression and secretion by at least two fold in colon cancer cells, which may result in resistance against the treatment through enhanced autocrine/intracrine VEGF signaling and through supporting further angiogenesis.

**Keywords-** *Colorectal cancer, VEGF, VEGFR, Unfolded Protein Response (UPR), ER stress*

## I. INTRODUCTION

Cancer cells encourage the development of new blood and lymphatic vessels from the preexisting ones to handle with their oxygen and nutrient demand and favor tumor outgrowth. Angiogenesis can be defined as new blood vessel formation and sprouting of endothelial cells from pre-existing vasculature [1]. Various growth factors are known to be involved in tumor angiogenesis, but among them the family of Vascular Endothelial Growth Factors (VEGFs) has been demonstrated to be a major contributor to angiogenesis [2]. The VEGF family includes five highly related proteins, VEGF-A, VEGF-B, VEGF-C, VEGF-D, PlGF (Placenta Growth Factor), the virus-encoded VEGF-E and the snake venom-derived VEGF-F; of these, VEGF-A, simply referred as VEGF, is the prototypical molecule [3, 4].

There are four major isoforms of VEGF, VEGF<sub>121</sub>, -<sub>165</sub>, -<sub>189</sub>, and -<sub>206</sub>, named based on the number of the amino acid residues. Among these splice variants, VEGF<sub>165</sub> is the most prevalent and most important isoform involved in neovascularization [4, 5]. VEGF binds to VEGFR1/Flt1 and VEGFR2/KDR/Flk1 receptors, primarily expressed by vascular endothelial cells (ECs) [6]. Despite its higher affinity for VEGF, tyrosine kinase activity of VEGFR1 is approximately ten times weaker than that of VEGFR2 [7]. Therefore, major pro-angiogenic signals are supposed to be generated from the ligand-activated VEGFR2 [6]. Following ligand binding, VEGFR2 dimerizes and undergoes autophosphorylation. The activated receptor enhances intracellular calcium through PI3K (phosphatidylinositol-3 kinase)/AKT (Protein Kinase B) signaling, which activates eNOS (endothelial Nitric Oxide Synthase) by CaM (Calmodulin) binding as well as by direct phosphorylation, resulting in increased NO (Nitric Oxide) production. On the other hand, downstream signaling from PI3K/AKT can cause direct phosphorylation of eNOS providing a more sustained, calcium-independent stimulus to enhance eNOS activity. VEGFR2 signaling also stimulates the conversion of PIP2 (phosphatidylinositol 4,5-bisphosphate) to DAG (Diacylglycerol) and IP3 (Inositol 1,4,5-trisphosphate) through the activation of PLC $\gamma$  (Phospholipase C gamma). IP3 can mediate an increase in intracellular calcium, whereas DAG can stimulate PKC (Protein Kinase C) which then activate MAPKs (Mitogen-Activated Protein Kinases). These pathways are ultimately responsible for the biological consequences of VEGF signaling in endothelial cells, including migration, enhanced vascular permeability, vasorelaxation, survival, and proliferation [8].

Several mediators, such as growth factors, hypoxia, serum deprivation and osmotic tension are known to modulate the expression and release of VEGF from cancer cells [9]. In colorectal cancer (CRC), increased expression of VEGF family members was found to be associated with cancer risk and tumor tissue protein levels of VEGF and VEGFR were shown to be significantly correlated with the tumor size, tumor stage, tumor site, patient's age, and lymph node metastasis [10]. Anti-angiogenic therapies mainly focus on the generation of blocking molecules to inhibit VEGF-VEGFR interactions or to inhibit the activity of the VEGFRs, since VEGF-VEGFR signaling can occur in a paracrine or autocrine fashion in endothelial cells [11]. On the other hand, most cancer cell types are found to express both VEGF and its receptors [12] and the number of studies indicating a role of autocrine and intracrine VEGF signaling in growth and survival of cancer cells is increasing [12–17].

Endoplasmic Reticulum stress (ER stress) occurs when ER homeostasis is disrupted by several physiological and pathological stimuli, which result in accumulation of unfolded or misfolded proteins in the ER lumen. Deregulated ER activity causes the activation of Unfolded Protein Response (UPR) to restore cellular homeostasis or to trigger cell death [18]. UPR aids cells to restore ER homeostasis by attenuating protein synthesis, by enhancing ER protein folding and processing capacity and by promoting the ER-Associated Degradation (ERAD) pathways to mitigate ER stress [19]. Therefore, UPR can be described as the process in which cells can adapt to the new conditions. However, when ER stress cannot be resolved, the UPR induces persistent and severe ER stress which can kill cancer cells by inducing apoptosis, autophagy, necroptosis, or immunogenic cell death. Thus, use of UPR modulators has been suggested as an innovative and a promising option for patients in whom chemotherapy or radiotherapy have failed [20]. On the basis of this rationale, many drugs have been designed to trigger irreparable ER stress in cancer cells by targeting the key signaling pathways involved in the ER stress response, such as PERK-ATF4-CHOP, ATF6, and IRE1-XBP1s. However, the duration and severity of ER stress may play an critical role in drug responses, which in turn increases cell tolerance to ER stress [21]. Here, we show that ER stress enhances VEGF expression and secretion in colon cancer cells *in vitro* which highlights that a possible strategy of alleviating ER stress as a therapeutic option can cause resistance against the treatment through VEGF signaling.

## II. MATERIALS AND METHODS

### A. Cell Culture and Treatments

HCT-116 cells were obtained from German Collection of Microorganisms and Cell Cultures (DSMZ, Germany) and grown in 10% Fetal Bovine Serum (FBS), 1% penicillin/streptomycin, and 2 mM L-glutamine containing RPMI-1640 medium. Caco-2 cells were purchased from ŞAP Enstitüsü (Ankara, Turkey) and cultured in Eagle's Minimum Essential Medium (EMEM) (Thermo Fisher Scientific, Boston, MA, USA) containing 20% FBS, 1% penicillin/streptomycin, 2 mM L-glutamine, 1X non-essential amino acids, and 1 mM sodium pyruvate. Cells were cultured at 37°C, in a humidified atmosphere consisting of 95% air and 5% CO<sub>2</sub>.

The cells were incubated for 24 h with the indicated doses of the ER stress inducing agent tunicamycin (TN; 10 mg/ml stock in DMSO; Cell Signaling Technology, Massachusetts, USA) or vehicle (DMSO). Where indicated, HCT-116 cells were treated with 25 µM of the intracellular Ca<sup>2+</sup> chelator BAPTA-AM (25 mM stock in DMSO; Tocris Bioscience, UK) or vehicle (DMSO) for 24 h. Unless stated otherwise, all cell culture consumables were obtained from Biological Industries (Beit Haemek, Israel).

### B. Cloning and Transfections

The VEGF<sub>165</sub> overexpression vector was generated by cloning the human VEGF<sub>165</sub> coding sequence to pcDNA3.1 (-) mammalian expression vector (Invitrogen, California, USA) through *XhoI* and *HindIII* by including Kozak sequence. The human pcDNA-UTR-VEGF<sub>165</sub>, kindly provided by Dr. Ben Zion Levi from Israel Institute of Technology, Haifa, Israel, was used as a template for PCR. The primers: Forward: 5' GGCCCTCGAGCCACCATGAACCTTCTGTCTGTCTTGG 3' Reverse: 5' GGGAAGCTTTCACCGCCTCGGCTTGT 3' were used to amplify human VEGF<sub>165</sub> for cloning. The cloned vector was confirmed by sequencing.

The day before transfection, HCT-116 cells, seeded as 5x10<sup>5</sup> cells/well on 6-well plate, were transfected with empty pcDNA3.1 (-), which is indicated as EV in the study, or with the VEGF<sub>165</sub> overexpression vector, called as VEGF<sub>165</sub>. For transfection experiments, X-tremeGENE HP (Roche, Mannheim, Germany) transfection agent was used according to the manufacturer's directions. To evaluate the effect of TN on viability, day before the transfection, cells were seeded as 5x10<sup>3</sup> cells/well on 96-well plate and after 24 h transfection with EV or VEGF<sub>165</sub> overexpression vector, the transfection medium was replaced with complete growth medium and the transfected cells were incubated with 10 µg/ml of TN for another 24 h. Cell viability was analyzed by MTT assay as described below.

For VEGF silencing in HCT-116 cells, 4x10<sup>4</sup> cells were seeded in a 24-well plate in RPMI-1640 medium supplemented with 10% FBS and 2 mM L-glutamine. The next day the medium was removed and cells were washed in PBS. To each well, 160 µl of siRNA Transfection Medium (sc-36868, Santa Cruz Biotechnology, Dallas, Texas, USA) was added. In an eppendorf tube, for each well, 1.6 µl of VEGF siRNA (sc-44278, Santa Cruz Biotechnology) or control siRNA (sc-37007, Santa Cruz Biotechnology) duplex mixed with 20 µl of the transfection medium (Solution A). In another tube, 1.6 µl of siRNA Transfection Reagent (sc-29528, Santa Cruz Biotechnology) was added into 20 µl of the transfection medium for each well (Solution B). siRNA duplex solution (Solution A) was added to the dilute Transfection Reagent (Solution B) and mixed gently by pipetting. At the end of 20 min incubation at room temperature, Solution A and Solution B mix was added into the wells containing the transfection medium. After 5 h of incubation at 37°C, 200 µl of RPMI-1640 medium containing 20% FBS and 2% penicillin/streptomycin was added on the wells. Followed by 24 h incubation at 37°C, the medium was replaced with RPMI-1640 medium containing 10% FBS, 2 mM L-glutamine and 1% penicillin/streptomycin. At the end of an additional 48 h of incubation, the cells were collected for RNA isolation and the conditioned media were analyzed to determine secreted VEGF levels. HCT-116 cells that were not transfected with siRNA but treated with the transfection agent were used as mock controls.

### C. Evaluation of Cell Viability

To evaluate the effect of VEGF<sub>165</sub> overexpression and/or TN treatment on cellular viability, MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide) Cell Proliferation Assay (Vybrant®, Thermo Fisher

Scientific) was used. Briefly, cells were seeded as  $5 \times 10^3$  cells/well of 96-well plates and allowed to attach overnight. For VEGF<sub>165</sub> overexpression, cells were transfected with mammalian expression vector carrying human VEGF<sub>165</sub> or with empty vector using X-tremeGENE HP (Roche) transfection reagent as described in the manufacturer's instructions. MTT assays were performed at 24 and 48 h after transfection. To assess the effect of VEGF<sub>165</sub> overexpression on cell proliferation after 48 h following the transfection, transfection medium replaced with complete growth medium following transfection for 24 h and the cells were further cultured for 24 h before MTT assay. 0 h was considered as the time point just before transfection. When indicated, transfected cells were incubated with 10 µg/ml of TN or vehicle for 24 h before MTT assay.

For the MTT assay, the medium was removed from each well at the indicated time points and the cells were incubated for 4 h at 37°C with 1.2 mM of the MTT reagent in 100 µl complete growth medium. At the end of 4 h incubation, 100 µl of 10% SDS (w/v) in 0.01 M HCl was added to each well. The plates were further incubated at 37°C for 16 h to dissolve the formazan crystals. The absorbance of each plate was measured at 570 nm in a microplate reader (MultiSkán® GO, Thermo Fisher Scientific).

#### D. VEGF Secretion Assay

RayBio® Human VEGF-A ELISA Kit (RayBiotech, Georgia) was used to determine the secreted VEGF-A levels in cell culture supernatants. Secreted VEGF amounts were normalized with total cellular protein amount.

#### E. Isolation of RNA, cDNA Synthesis, and qRT-PCR

Total RNA isolation was achieved by using NucleoSpin RNA kit (Macherey Nagel, Germany) according to the manufacturer's instructions. cDNA synthesis from DNase I (Thermo Scientific) treated mRNA was carried out using RevertAid First Strand cDNA Synthesis Kit (Thermo Scientific). Rotor GeneQ 6000 (Qiagen, Germany) was used to carry out qRT-PCR reactions. Fold changes were calculated with respect to the house-keeping gene β-actin, using the Pfaffl method [22]. qRT-PCR reactions were performed according to MIQE guidelines [23]. For the assessment of VEGF expression

Forward: 5' ATCACGAAGTGGTGAAGTTC 3'

Reverse 5' TGCTGTAGGAAGCTCATCTC 3' primers and for the amplification of β-actin

Forward: 5' CAGCCATGTACGTTGCTATCCAGG 3'

Reverse: 5' AGGTCCAGACGCAGGATGGCATG 3' primers were used. 40 cycles of PCR reactions were carried out at an annealing temperature of 53°C.

#### F. Western Blotting

Proteins were isolated with M-PER (Mammalian Protein Extraction Reagent, Thermo Scientific) lysis buffer containing phosphatase inhibitor (Roche, Switzerland) and protease inhibitor cocktail (Roche, Switzerland) according to manufacturer's instructions and separated through 10% SDS-PAGE gels and electrophoretically transferred to PVDF membranes. The antibodies used in the study are shown in Table 1.

**Table 1.** Antibodies used for western blots in the study.

Antibody	Vendor	Catalog No
VEGF-A	Abcam	ab46154
β-actin	Santa-Cruz	sc-47778
VEGFR1	Abcam	ab32152
VEGFR2	Santa-Cruz	sc-6251
p-VEGFR2 (1059Y)	Abcam	ab195702
p-ERK 1/2 (202T/204Y)	Santa-Cruz	sc-16982
p-AKT (473S) (D9E) XP®	Cell Signaling	4060
p-SAPK/JNK (183T/185Y) (81E11)	Cell Signaling	4668
Goat anti-mouse IgG-HRP	Advansta	R-05071-500
Goat anti-rabbit IgG-HRP	Advansta	R-05072-500



### G. Analysis of GEO data

GEO2R tool ([ncbi.nlm.nih.gov/geo/geo2r/](http://ncbi.nlm.nih.gov/geo/geo2r/)) was used to identify the changes in VEGF expression across experimental conditions.

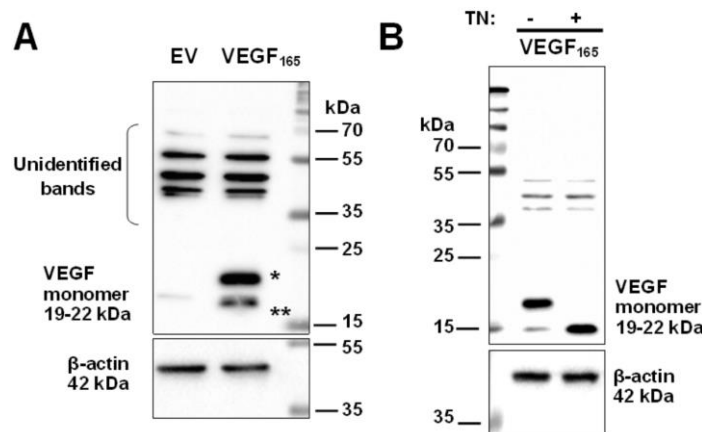
### H. Statistical Data Analysis

The results were represented as mean  $\pm$  standard error of mean (SEM). Statistical analyses were carried out in Prism 6.01 (GraphPad, La Jolla, California, USA). *t* test was used to compare two groups (\* $p \leq 0.05$ , \*\* $p \leq 0.01$ , \*\*\* $p \leq 0.001$ , \*\*\*\* $p \leq 0.0001$ ).

## III. RESULTS

### A. VEGF is Glycosylated in Colon Cancer Cells

HCT-116 colon cancer cells were transfected with either pcDNA3.1-VEGF<sub>165</sub> (VEGF<sub>165</sub>) vector for VEGF<sub>165</sub> overexpression or pcDNA3.1 empty vector (EV). 24 h post-transfection, cells were lysed and analyzed for the VEGF expression. Of note, since VEGF is a secreted protein, low level of intracellular VEGF protein was detected in EV transfected cells by western blot. As can be seen in Figure 1A, under denaturing conditions, two bands were seen in the VEGF<sub>165</sub> overexpressing cells. Since VEGF is known as a heavily glycosylated, 34-45 kDa dimeric protein [24], the higher molecular weight band was likely to be the glycosylated form of the VEGF<sub>165</sub> monomer. To determine whether the band was representing the glycosylated form of the protein, we treated HCT-116 cells with an N-glycosylation inhibitor tunicamycin (TN) and observed that TN treatment eliminated the upper band, indicating that the slower-migrating protein corresponded to the glycosylated form of VEGF<sub>165</sub> monomer (Figure 1B). The higher molecular weight bands are thought to be caused by non-specific antibody bindings since the bands remained unchanged under different denaturing conditions and their intensities did not change with overexpression or silencing of VEGF (data not shown).



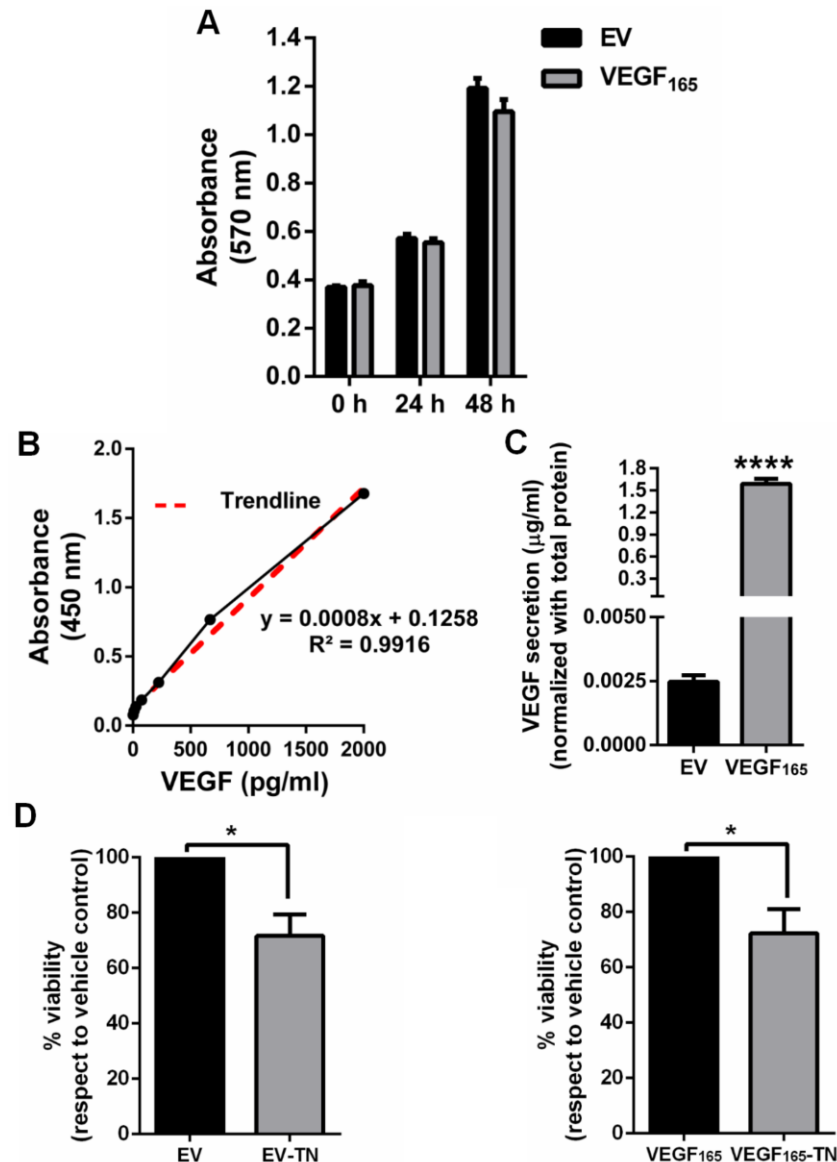
**Figure 1. VEGF is glycosylated in HCT-116 cells:** VEGF<sub>165</sub> is cloned into pcDNA3.1 (-) mammalian expression vector and HCT-116 cells were transiently transfected with pcDNA3.1 (-) vector (EV) or pcDNA3.1 (-) vector carrying VEGF<sub>165</sub> (VEGF<sub>165</sub>). **A.** VEGF expression was determined by western blot after transient transfection for 24 h. **B.** Following 24 h transfection, EV or VEGF<sub>165</sub> transfected HCT-116 cells were treated with TN (10  $\mu$ g/ml, 24 h) to determine VEGF<sub>165</sub> glycosylation (\*: glycosylated VEGF<sub>165</sub>; \*\*: unglycosylated VEGF<sub>165</sub>). "Unidentified bands" are thought to be caused by non-specific antibody bindings.  $\beta$ -actin was used as loading control.

### B. VEGF Overexpression Does Not Affect Proliferation of Colon Cancer Cells

To investigate whether VEGF overexpression affects cellular proliferation, MTT assay was carried out with VEGF<sub>165</sub> or EV transfected HCT-116 cells. We found that VEGF overexpression did not alter viability or proliferation of HCT-116 cells (Figure 2A), although the overexpression enhanced VEGF secretion (Figure 2B and Figure 2C). Knowing that VEGF is highly glycosylated in HCT-116 cells (Figure 1B), we further



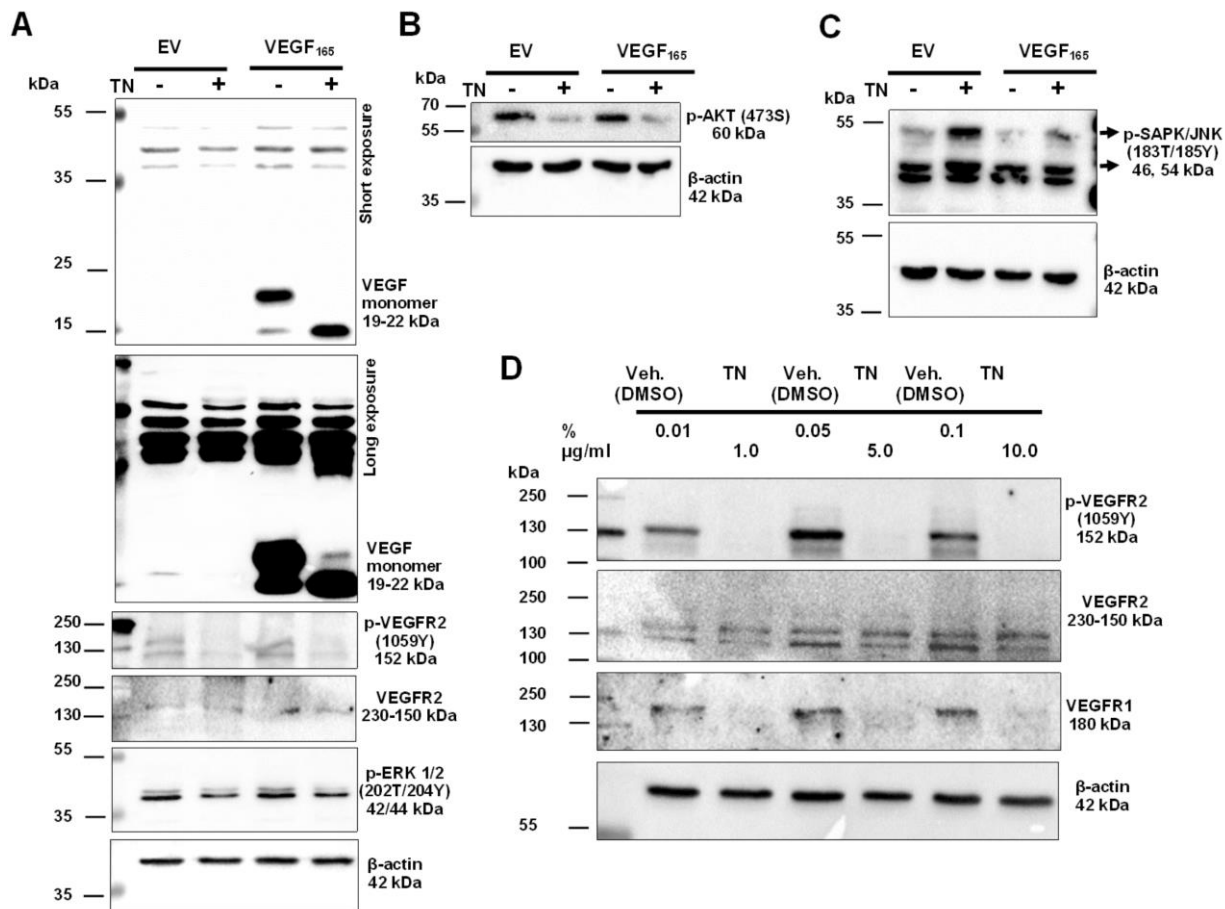
investigated if TN (as a non-specific N-glycosylation inhibitor) affected the viability of HCT-116 cells. We observed that incubation with 10 µg/ml TN for 24 h caused about 20% decrease in the viable cell number in both EV and VEGF<sub>165</sub> transfected cells (Figure 2D and Figure 2E).



**Figure 2. Effect of VEGF overexpression on cell proliferation:** HCT-116 cells were transfected transiently with EV or VEGF<sub>165</sub> expression vector. **A.** 24 h and 48 h after transfection, change in the number of viable cells was determined by MTT assay. The results belong to two independent biological replicates, each with eight technical replicates. **B.** Standard curve generated to detect secreted VEGF amount. **C.** Secreted VEGF was determined in EV and VEGF<sub>165</sub> transfected cells at 24 h post-transfection. The experiment was repeated two times with two technical replicates. **D.** Effect of TN (10 µg/ml, 24 h) treatment on cellular viability in EV and in **E.** VEGF<sub>165</sub> transfected HCT-116 cells. The experiments were repeated two times with eight technical replicates.

Interaction of VEGF with the VEGF receptors (VEGFRs) can activate MAPK (Mitogen-Activated Protein Kinase) pathways, including ERK (Extracellular-signal-Regulated Kinase), JNK (c-Jun N-terminal Kinase), and therefore contribute to tumor cell growth, survival, and migration [25, 26]. In order to elucidate if VEGF overexpression could affect the VEGF-VEGFR related signaling pathways, we analyzed the activation of MAPK/ERK, MAPK/JNK and survival-associated PI3K/AKT pathways in EV or VEGF<sub>165</sub> transfected cells. We found that VEGF<sub>165</sub> overexpression did not enhance VEGFR2 phosphorylation and did not further stimulate the

activation of ERK1/2 and AKT (Figure 3A and B), supporting the MTT results which showed that VEGF<sub>165</sub> overexpression does not promote the proliferation of HCT-116 cells (Figure 2A). On the other hand, incubation with different doses of TN, irrespective of the concentration, caused a drastic decrease in VEGFR2 phosphorylation without any change in total VEGFR2 amount (Figure 3A and D). On the contrary, total VEGFR1 level decreased substantially in TN treated cells (Figure 3D). Additionally, phosphorylation of ERK1/2 and AKT was also found to be decreased significantly in TN treated cells (Figure 3A, B and D). However, TN treatment increased JNK (p54 and p46) activation (Figure 3C), which indicates that decreased viability observed in TN treated cells could have resulted from the activation of JNK (Figure 2D and E), as described previously [27].



**Figure 3. Evaluation of VEGF-VEGFR related signaling pathways in TN treated cells:** Activation of VEGF related pathways were investigated in HCT-116 cells. **A.** Cells were transfected with EV or VEGF<sub>165</sub> for 24 h, then treated with 10 µg/ml TN for another 24 h and **A.** VEGFR2 and VEGFR2 phosphorylation and ERK phosphorylation, **B.** AKT phosphorylation, and **C.** JNK activation were investigated by western blot. **D.** Wild type HCT-116 cells were treated with different doses of TN for 24 h and western blot was used to determine VEGFR2, phospho VEGFR2 and VEGFR1 levels. β-actin was used as loading control.

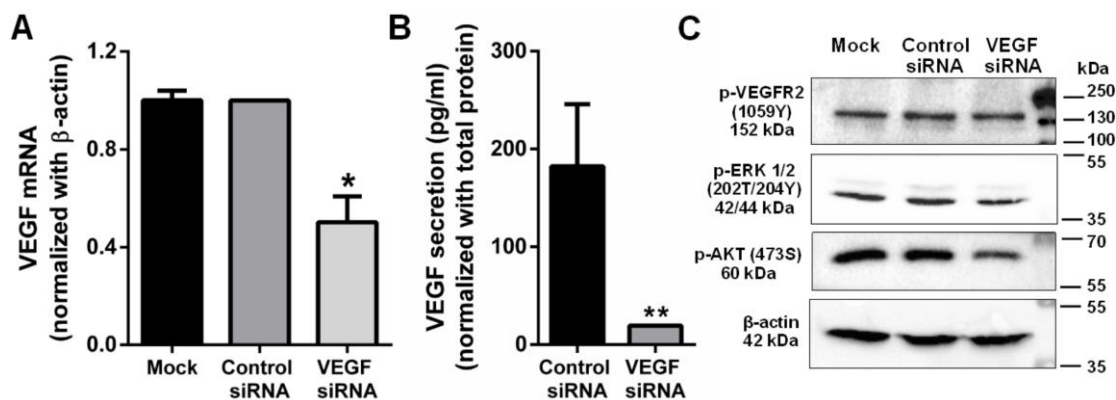
The lack of activation of MAPK signaling in VEGF overexpressing HCT-116 cells prompted us to suggest that VEGF does not have autocrine and/or intracrine effects on colon cancer cells. Therefore, to better investigate the effects of VEGF on intrinsic mitogen activated signals in colon cancer cells, we transiently silenced VEGF in HCT-116 cells. Silencing of VEGF was confirmed by reduced mRNA expression (Figure 4A) and reduced secretion (Figure 4B). In VEGF silenced cells, ERK and AKT phosphorylation were found to be diminished with respect to wild type cells (mock) or control siRNA transfected cells, but activation of VEGFR2 remained unaffected by the reduced level of cellular or secreted VEGF (Figure 4C). Collectively, VEGF overexpression and silencing experiments indicate that in the HCT-116 colon cancer cell line model, VEGF can function in an autocrine and/or intracrine manner, but it needs a partner to activate the downstream events. Since

neither overexpression nor silencing of VEGF affected VEGFR2 phosphorylation, it can be suggested that the autocrine and/or intracrine activity of VEGF might depend on the availability and abundance of VEGF-VEGFR1 complex and cellular VEGFR1 level might limit the effectiveness of VEGF.

### C. As an ER Stress Inducer, Tunicamycin (TN) Enhances VEGF Expression and Secretion

We then asked if inhibition of VEGF glycosylation has an impact on the observed decrease in the number of viable cells through decreased secretion of VEGF. Interestingly, inhibition of glycosylation by TN in HCT-116 cells significantly increased the VEGF secretion (Figure 5A). In other words, the number of viable cells were decreased with TN treatment, but this loss in cell number was not reflected in the secreted amount of VEGF. Thus, we analyzed VEGF mRNA levels in two colorectal cancer cell lines, HCT-116 and Caco-2, to see whether VEGF expression was enhanced in viable cells after TN treatment. We found increased VEGF mRNA levels in TN treated HCT-116 and Caco-2 cells in comparison with the corresponding vehicle treated controls (Figure 5B).

TN, an inhibitor of N-linked glycosylation, triggers ER stress by causing accumulation of unfolded proteins in the ER [28]. Analysis of GSE41666 beadchip array by GEO2R tool on GEO database confirmed the enhanced expression of VEGF in HCT-116 cells incubated with 1.5 µg/ml of TN for 24 h. (LogFC=1.53; p=5.23E-4). Not only in colon cancer cells, TN was found to enhance VEGF expression also in HepG2 human liver cancer cells (LogFC=1.24; p=6.13E-4) (Figure 5C). Thapsigargin (Tg) is another ER stress inducer. It is an inhibitor of the sarcoplasmic/endoplasmic reticulum Ca<sup>2+</sup>-ATPase (SERCA) pump and therefore causes ER stress by reducing ER calcium level [29]. GSE41666 dataset analysis revealed that VEGF expression increased in both HCT-116 (LogFC=2.69; p=1.5E-6) and HepG2 (LogFC=1.62; p=7.62E-5) cells treated with 0.3 µM Tg for 24 h (Figure 5D). Together with wet lab data, these results indicate that ER stress can enhance VEGF expression.



**Figure 4. Silencing of VEGF in colon cancer cells inhibits mitogen-activated pathways:** HCT-116 cells were transiently transfected with non-targeting siRNA duplex (Control siRNA) or with siRNA targeting VEGF (VEGF siRNA) or treated with transfection reagent (Mock). **A.** VEGF mRNA levels were determined in mock, control siRNA or VEGF siRNA transfected cells by qRT-PCR. The experiment was repeated two times, each with three technical replicates. Expression levels, normalized with β-actin, are given as “fold change” respect to mock controls. **B.** Quantity of VEGF secreted by control siRNA or VEGF siRNA transfected HCT-116 cells was determined via VEGF ELISA. The experiment performed two times with two technical replicates. **C.** Effects of VEGF depletion in VEGFR2, ERK 1/2 and AKT activations were analyzed by western blot. β-actin was used as loading control.

Calcium is a second messenger and its intracellular signaling regulates many different cellular events [30]. By perturbation of calcium homeostasis, i.e. depleted calcium in ER and increased calcium in cytosol, calcium-dependent chaperones lose their chaperoning activities, resulting in accumulation of unfolded proteins and activation of the UPR [31]. VEGF secretion was measured after incubation of HCT-116 cells with BAPTA-AM, a membrane permeable intracellular Ca<sup>2+</sup> chelator [32]. As can be seen in Figure 5E, cytosolic calcium depletion decreased secreted VEGF amount providing further evidence for the modulating effect of ER stress on VEGF expression and secretion.

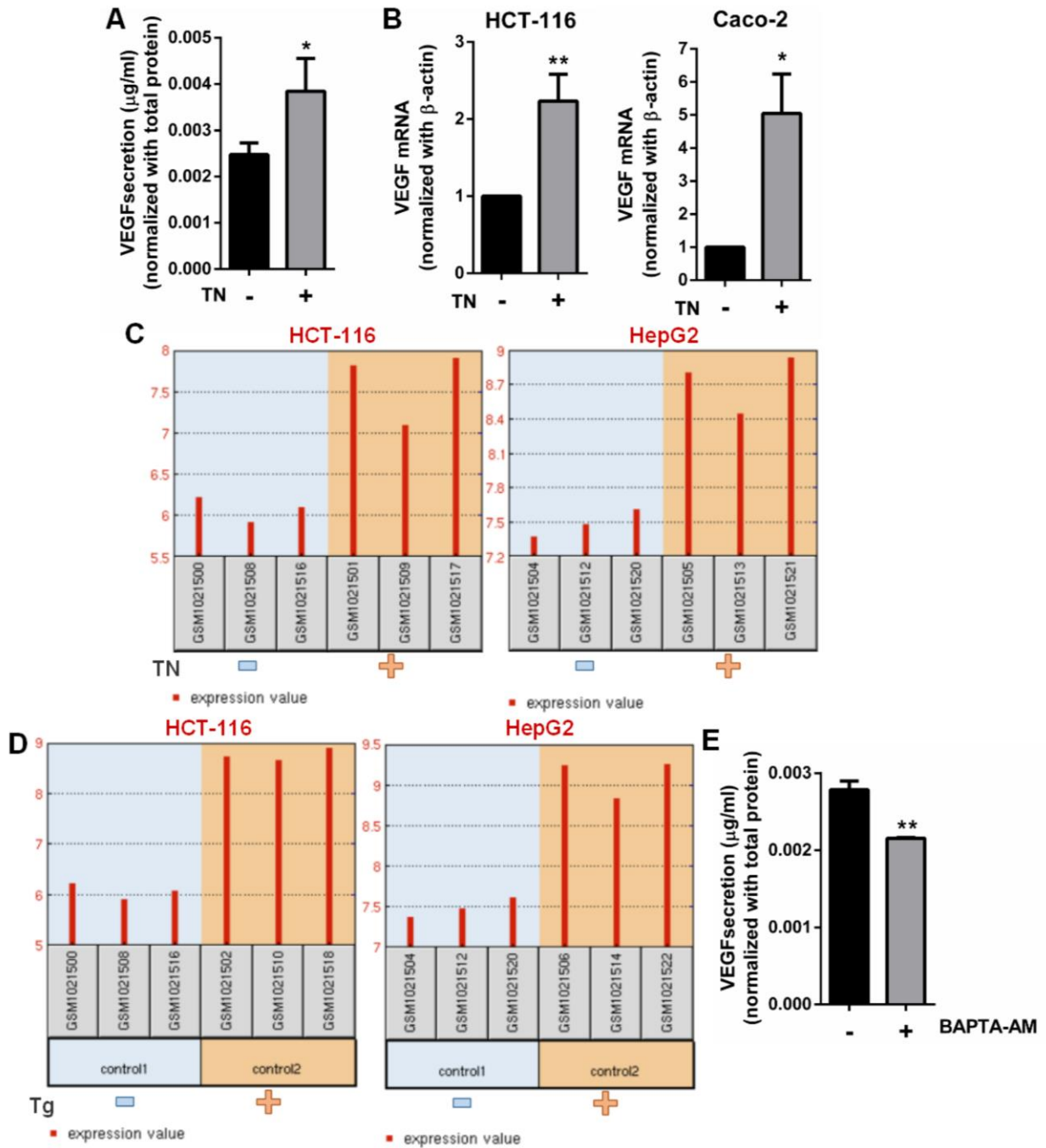
TN, an inhibitor of N-linked glycosylation, triggers ER stress by causing accumulation of unfolded proteins in the ER [28]. Analysis of GSE41666 beadchip array by GEO2R tool on GEO database confirmed the enhanced expression of VEGF in HCT-116 cells incubated with 1.5 µg/ml of TN for 24 h. (LogFC=1.53; p=5.23E-4). Not only in colon cancer cells, TN was found to enhance VEGF expression also in HepG2 human liver cancer cells (LogFC=1.24; p=6.13E-4) (Figure 5C). Thapsigargin (Tg) is another ER stress inducer. It is an inhibitor of the sarcoplasmic/endoplasmic reticulum Ca<sup>2+</sup>-ATPase (SERCA) pump and therefore causes ER stress by reducing ER calcium level [29]. GSE41666 dataset analysis revealed that VEGF expression increased in both HCT-116 (LogFC=2.69; p=1.5E-6) and HepG2 (LogFC=1.62; p=7.62E-5) cells treated with 0.3 µM Tg for 24 h (Figure 5D). Together with wet lab data, these results indicate that ER stress can enhance VEGF expression.

Calcium is a second messenger and its intracellular signaling regulates many different cellular events [30]. By perturbation of calcium homeostasis, i.e. depleted calcium in ER and increased calcium in cytosol, calcium-dependent chaperones lose their chaperoning activities, resulting in accumulation of unfolded proteins and activation of the UPR [31]. VEGF secretion was measured after incubation of HCT-116 cells with BAPTA-AM, a membrane permeable intracellular Ca<sup>2+</sup> chelator [32]. As can be seen in Figure 5E, cytosolic calcium depletion decreased secreted VEGF amount providing further evidence for the modulating effect of ER stress on VEGF expression and secretion.

#### IV. DISCUSSION

VEGF-A (VEGF) is the most potent angiogenic cytokine which functions in the process of angiogenesis with mitogenic and vascular permeability-stimulating activities specific to endothelial cells [33]. VEGF can bind to VEGFR1 and VEGFR2, but the primary proangiogenic signal is claimed to be generated from VEGF-activated VEGFR2 which enhances the activity of MAPK pathway, leading to endothelial proliferation [6, 33]. While much is understood about the VEGF signaling and the effects on endothelial cells, less is defined about the regulation and the consequences of VEGF signaling in tumor cells [11].

Preclinical and clinical studies suggest that VEGF is the one of the foremost angiogenic factors in CRC. Half of the CRC cases are known to express high amounts of VEGF while the normal colonic mucosa and adenomas express minimal to no VEGF. CRC patients with high levels of VEGF expression show significantly worse survival when compared to those with weak or no expression [34]. Moreover, increased VEGF expression was found to be associated significantly with advanced lymph node status and distant metastasis in CRC [35]. In the current study, we showed that silencing of VEGF reduced MAPK/ERK activity and reduced the phosphorylation of AKT, a cell survival factor. Both VEGF overexpression and silencing experiments showed that in HCT-116 colon cancer cell line model, VEGFR2 activation was not affected by VEGF expression. In breast cancer, Lee et al. revealed that VEGF can act as a survival factor through its binding to VEGFR1 [36]. Bhattacharya et al. reported that VEGF is a survival factor in CRC cells and they suggested that VEGF-VEGFR1 complex interacts and inactivates an unidentified tyrosine phosphatase and decreased level of VEGF or VEGFR1 causes activation of this phosphatase [11]. Additionally, the authors found that depletion of VEGF receptor VEGFR1 by RNAi, mimicked the effects of VEGF depletion on AKT and ERK1/2 phosphorylation [11]. However, the authors did not emphasize the role of VEGFR2. Through both VEGF overexpression and VEGF siRNA approach, we suggest that autocrine and/or intracrine activity of VEGF may depend on VEGF-VEGFR1 complex and cellular VEGFR1 level might limit the mitogenic or survival effects of VEGF. Because it is known



**Figure 5. ER stress inducers enhance VEGF expression and secretion:** Effects of ER stress inducers TN and Tg on VEGF mRNA and VEGF secretion levels were investigated. **A.** HCT-116 cells were treated with TN (10 µg/ml) for 24 h and secreted VEGF amount in vehicle treated or TN treated cells were determined by VEGF ELISA. Bars represent the average from two biological replicates, each having two technical repeats. **B.** HCT-116 or Caco-2 human colon cancer cells were analyzed for VEGF mRNA levels after TN treatment. Results obtained from two independent qRT-PCR experiments, each with three technical replicates, are shown. **C.** Analyses of GSE41666 array dataset show enhanced VEGF expression in TN or **D.** Tg treated human HCT-116 colon cancer cells and human HepG2 liver cancer cells. **E.** Secreted VEGF levels in BAPTA-AM treated or untreated control cells are given. Bars show average of two technical replicates.



that resistance to anti-VEGF therapy occurs in 90% of patients with metastatic CRC [37], targeting VEGF-VEGFR1 interaction can be a treatment option to manipulate VEGF dependent survival.

Since VEGF is a glycosylated protein, we also investigated the effect of inhibition of N-glycosylation by analyzing mitogen activated pathways. Inhibition of glycosylation by TN reduced cellular viability and decreased MAPK activity, however TN was found to stimulate JNK which is known to function upstream of autophagic and apoptotic pathways [38]. Following the inhibition of N-glycosylation by TN, VEGF secretion was found to be enhanced. This result was unexpected since TN treatment was observed to reduce cellular viability. On the other hand, we found that VEGF expression was enhanced in TN treated cells which was consistent with the observed increase in VEGF secretion. Furthermore, analysis of publicly available microarray dataset showed that Tg, another ER stress inducing agent, also enhanced the level of VEGF mRNA. Reduction of basal ER stress level by using the Ca<sup>2+</sup> chelator BAPTA-AM supported our findings that ER stress induces VEGF secretion. Chronic activation of UPR is one of the characteristic of cancer cells and it is considered to contribute to tumor progression and resistance to apoptosis and anticancer treatments [19]. If UPR protein-folding defect can not be resolved, severe and prolonged ER stress can cause cell death. Based on this argument, drugs to trigger extensive ER stress have been developed [21]. However, our results suggest that although ER stress decreases cancer cell viability, the surviving cells may be able to adapt to the stress by elevating VEGF expression, secretion and VEGF mediated signaling.

## V. CONCLUSION

Including anti-VEGF therapies, the major obstacle during cancer treatment is the ability of cancer cells to develop resistance to therapeutics [39, 40]. Very recently, it has been reported that UPR is critical for resistance to chemo-therapeutics as an adaptive survival signaling [39]. Our results suggest that although stimulating UPR with pharmacological drugs could be an innovative therapeutic approach, this concept may not provide a valid anti-cancer strategy since through increased VEGF expression and secretion, solid tumors may gain resistance mechanisms for survival and neo-angiogenesis.

## ACKNOWLEDGEMENT

Sinem Tunçer was supported by TÜBİTAK, 2218-National Postdoctoral Research Fellowship Program. The financial support of Banerjee Lab. is gratefully acknowledged. The authors would like to thank Aydan Torun for the technical support.

## REFERENCES

- [1] Schaaf, M. B., Garg, A. D., & Agostinis, P. (2018). Defining the role of the tumor vasculature in antitumor immunity and immunotherapy. *Cell Death Dis*, 9(2), 115.
- [2] Yang, J., Yan, J., & Liu, B. (2018). Targeting VEGF/VEGFR to Modulate Antitumor Immunity. *Front Immunol*, 9, 978.
- [3] Peach, C. J., Mignone, V. W., Arruda, M. A., Alcobia, D. C., Hill, S. J., Kilpatrick, L. E., & Woolard, J. (2018). Molecular Pharmacology of VEGF-A Isoforms: Binding and Signalling at VEGFR2. *Int J Mol Sci*, 19(4).
- [4] Guzman-Hernandez, M. L., Potter, G., Egervari, K., Kiss, J. Z., & Balla, T. (2014). Secretion of VEGF-165 has unique characteristics, including shedding from the plasma membrane. *Mol Biol Cell*, 25(7), 1061-1072.
- [5] Dervenis, N., Mikropoulou, A. M., Tranos, P., & Dervenis, P. (2017). Ranibizumab in the Treatment of Diabetic Macular Edema: A Review of the Current Status, Unmet Needs, and Emerging Challenges. *Adv Ther*, 34(6), 1270-1282.
- [6] Shibuya, M. (2011). Vascular Endothelial Growth Factor (VEGF) and Its Receptor (VEGFR) Signaling in Angiogenesis: A Crucial Target for Anti- and Pro-Angiogenic Therapies. *Genes Cancer*, 2(12), 1097-

1105.

- [7] Shibuya, M. (2010). Tyrosine Kinase Receptor Flt/VEGFR Family: Its Characterization Related to Angiogenesis and Cancer. *Genes Cancer, 1*(11), 1119-1123.
- [8] Pandey, A. K., Singhi, E. K., Arroyo, J. P., Ikizler, T. A., Gould, E. R., Brown, J., Beckman, J. A., Harrison, D. G., & Moslehi, J. (2018). Mechanisms of VEGF (Vascular Endothelial Growth Factor) Inhibitor-Associated Hypertension and Vascular Disease. *Hypertension, 71*(2), e1-e8.
- [9] Ahluwalia, A., Jones, M. K., Matysiak-Budnik, T., & Tarnawski, A. S. (2014). VEGF and colon cancer growth beyond angiogenesis: does VEGF directly mediate colon cancer growth via a non-angiogenic mechanism? *Curr Pharm Des, 20*(7), 1041-1044.
- [10] Yeh, C. C., Shih, L. J., Chang, J. L., Tsuei, Y. W., Wu, C. C., Hsiao, C. W., Chuu, C. P., & Kao, Y. H. (2019). Synchronous vascular endothelial growth factor protein profiles in both tissue and serum identify metastasis and poor survival in colorectal cancer. *Sci Rep, 9*(1), 4228.
- [11] Bhattacharya, R., Ye, X. C., Wang, R., Ling, X., McManus, M., Fan, F., Boulbes, D., & Ellis, L. M. (2016). Intracrine VEGF Signaling Mediates the Activity of Prosurvival Pathways in Human Colorectal Cancer Cells. *Cancer Res, 76*(10), 3014-3024.
- [12] Zhang, Q., Yu, C., Peng, S., Xu, H., Wright, E., Zhang, X., Huo, X., Cheng, E., Pham, T. H., Asanuma, K., Hatanpaa, K. J., Rezai, D., Wang, D. H., Sarode, V., Melton, S., Genta, R. M., Spechler, S. J., & Souza, R. F. (2014). Autocrine VEGF signaling promotes proliferation of neoplastic Barrett's epithelial cells through a PLC-dependent pathway. *Gastroenterology, 146*(2), 461-472 e466.
- [13] Santos, S. C., & Dias, S. (2004). Internal and external autocrine VEGF/KDR loops regulate survival of subsets of acute leukemia through distinct signaling pathways. *Blood, 103*(10), 3883-3889.
- [14] Lichtenberger, B. M., Tan, P. K., Niederleithner, H., Ferrara, N., Petzelbauer, P., & Sibilina, M. (2010). Autocrine VEGF signaling synergizes with EGFR in tumor cells to promote epithelial cancer development. *Cell, 140*(2), 268-279.
- [15] Ohba, T., Cates, J. M., Cole, H. A., Slosky, D. A., Haro, H., Ando, T., Schwartz, H. S., & Schoenecker, J. G. (2014). Autocrine VEGF/VEGFR1 signaling in a subpopulation of cells associates with aggressive osteosarcoma. *Mol Cancer Res, 12*(8), 1100-1111.
- [16] Barr, M. P., Gray, S. G., Gately, K., Hams, E., Fallon, P. G., Davies, A. M., Richard, D. J., Pidgeon, G. P., & O'Byrne, K. J. (2015). Vascular endothelial growth factor is an autocrine growth factor, signaling through neuropilin-1 in non-small cell lung cancer. *Mol Cancer, 14*, 45.
- [17] Masood, R., Cai, J., Zheng, T., Smith, D. L., Hinton, D. R., & Gill, P. S. (2001). Vascular endothelial growth factor (VEGF) is an autocrine growth factor for VEGF receptor-positive human tumors. *Blood, 98*(6), 1904-1913.
- [18] Corazzari, M., Gagliardi, M., Fimia, G. M., & Piacentini, M. (2017). Endoplasmic Reticulum Stress, Unfolded Protein Response, and Cancer Cell Fate. *Front Oncol, 7*, 78.
- [19] Sisinni, L., Pietrafesa, M., Lepore, S., Maddalena, F., Condelli, V., Esposito, F., & Landriscina, M. (2019). Endoplasmic Reticulum Stress and Unfolded Protein Response in Breast Cancer: The Balance between Apoptosis and Autophagy and Its Role in Drug Resistance. *Int J Mol Sci, 20*(4).
- [20] Poplawski, T., Pytel, D., Dziadek, J., & Majsterek, I. (2019). Interplay between Redox Signaling, Oxidative Stress, and Unfolded Protein Response (UPR) in Pathogenesis of Human Diseases. *Oxid Med Cell Longev, 2019*, 6949347.
- [21] Wang, M., Law, M. E., Castellano, R. K., & Law, B. K. (2018). The unfolded protein response as a



- target for anticancer therapeutics. *Crit Rev Oncol Hematol*, 127, 66-79.
- [22] Pfaffl, M. W. (2001). A new mathematical model for relative quantification in real-time RT-PCR. *Nucleic Acids Res*, 29(9), e45.
- [23] Bustin, S. A., Benes, V., Garson, J. A., Hellemans, J., Huggett, J., Kubista, M., Mueller, R., Nolan, T., Pfaffl, M. W., Shipley, G. L., Vandesompele, J., & Wittwer, C. T. (2009). The MIQE guidelines: minimum information for publication of quantitative real-time PCR experiments. *Clin Chem*, 55(4), 611-622.
- [24] Aldebasi, Y. H., Rahmani, A. H., Khan, A. A., & Aly, S. M. (2013). The effect of vascular endothelial growth factor in the progression of bladder cancer and diabetic retinopathy. *Int J Clin Exp Med*, 6(4), 239-251.
- [25] Podar, K., & Anderson, K. C. (2005). The pathophysiologic role of VEGF in hematologic malignancies: therapeutic implications. *Blood*, 105(4), 1383-1395.
- [26] Ratnasari, N. & Yano, Y. (2015). "Do Soluble Vascular Endothelial Growth Factor and Its Receptors Predict the Progression of Chronic Hepatitis to Hepatocellular Carcinoma ?," *J. Hepat.*, no. II, pp. 2-5.
- [27] Liu, Y., Feng, J., Zhao, M., Wu, J., Fan, J., Wen, Q., Xu, J., Zhang, J., Fu, S., Wang, B., Lu, Y., Xiong, K., Xiang, L., Zhang, Y., & Yang, L. (2017). JNK pathway inhibition enhances chemotherapeutic sensitivity to Adriamycin in nasopharyngeal carcinoma cells. *Oncol Lett*, 14(2), 1790-1794.
- [28] Shen, M., Wang, L., Guo, X., Xue, Q., Huo, C., Li, X., Fan, L., & Wang, X. (2015). A novel endoplasmic reticulum stress-induced apoptosis model using tunicamycin in primary cultured neonatal rat cardiomyocytes. *Mol Med Rep*, 12(4), 5149-5154.
- [29] Osowski, C. M., & Urano, F. (2011). Measuring ER stress and the unfolded protein response using mammalian tissue culture system. *Methods Enzymol*, 490, 71-92.
- [30] Berridge, M. J., Lipp, P., & Bootman, M. D. (2000). The versatility and universality of calcium signalling. *Nat Rev Mol Cell Biol*, 1(1), 11-21.
- [31] Mendez, J. M., Kolora, L. D., Lemon, J. S., Dupree, S. L., & Keestra-Gounder, A. M. (2019). Activation of the Endoplasmic Reticulum Stress Response Impacts the NOD1 Signaling Pathway. *Infect Immun*, 87(8).
- [32] Wie, M. B., Koh, J. Y., Won, M. H., Lee, J. C., Shin, T. K., Moon, C. J., Ha, H. J., Park, S. M., & Kim, H. C. (2001). BAPTA/AM, an intracellular calcium chelator, induces delayed necrosis by lipoxygenase-mediated free radicals in mouse cortical cultures. *Prog Neuropsychopharmacol Biol Psychiatry*, 25(8), 1641-1659.
- [33] Ferrara, N. (2004). Vascular endothelial growth factor: basic science and clinical progress. *Endocr Rev*, 25(4), 581-611.
- [34] Bendardaf, R., Buhmeida, A., Hilska, M., Laato, M., Syrjanen, S., Syrjanen, K., Collan, Y., & Pyrhonen, S. (2008). VEGF-1 expression in colorectal cancer is associated with disease localization, stage, and long-term disease-specific survival. *Anticancer Res*, 28(6B), 3865-3870.
- [35] Bendardaf, R., El-Serafi, A., Syrjanen, K., Collan, Y., & Pyrhonen, S. (2017). The effect of vascular endothelial growth factor-1 expression on survival of advanced colorectal cancer patients. *Libyan J Med*, 12(1), 1290741.
- [36] Lee, T. H., Seng, S., Sekine, M., Hinton, C., Fu, Y., Avraham, H. K., & Avraham, S. (2007). Vascular endothelial growth factor mediates intracrine survival in human breast carcinoma cells through internally expressed VEGFR1/FLT1. *PLoS Med*, 4(6), e186.

- [37] Hammond, W. A., Swaika, A., & Mody, K. (2016). Pharmacologic resistance in colorectal cancer: a review. *Ther Adv Med Oncol*, 8(1), 57-84.
- [38] Liu, X., Zhao, P., Wang, X., Wang, L., Zhu, Y., & Gao, W. (2019). Triptolide Induces Glioma Cell Autophagy and Apoptosis via Upregulating the ROS/JNK and Downregulating the Akt/mTOR Signaling Pathways. *Front Oncol*, 9, 387.
- [39] Bahar, E., Kim, J. Y., & Yoon, H. (2019). Chemotherapy Resistance Explained through Endoplasmic Reticulum Stress-Dependent Signaling. *Cancers (Basel)*, 11(3).
- [40] Al-Abd, A. M., Alamoudi, A. J., Abdel-Naim, A. B., Neamatallah, T. A., & Ashour, O. M. (2017). Anti-angiogenic agents for the treatment of solid tumors: Potential pathways, therapy and current strategies - A review. *J Adv Res*, 8(6), 591-605.

*Araştırma Makalesi - Research Article*

## Kuantum Tam Diferansiyel ve Uygulaması

Zülal Mısırlı<sup>1\*</sup>, Ömer Faruk Gözükızıllı<sup>2</sup>

*Geliş / Received: 11/11/2019*

*Revize / Revised: 14/02/2020*

*Kabul / Accepted: 06/03/2020*

### ÖZ

Bu çalışmada temel kuantum analiz bilgileri kullanılarak, kuantum diferansiyel denklemini tam yapan koşullar ile klasik diferansiyel denklemini tam yapan koşulların aynı olduğu gösterilmiştir. Ardından anlatılanlarla ilgili bir örnek verilmiştir.

**Anahtar Kelimeler-** *Kuantum analiz, Tam diferansiyel denklem, Kuantum tam diferansiyel denklem*

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: [zulalmisir@sakarya.edu.tr](mailto:zulalmisir@sakarya.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0002-4849-9141>)

Matematik Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Sakarya Üniversitesi

<sup>2</sup>İletişim: [farukg@sakarya.edu.tr](mailto:farukg@sakarya.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0002-5975-6430>)

Matematik Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Sakarya Üniversitesi

## Quantum Exact Differential and Application

### ABSTRACT

In this article, we show that the conditions that make the exact quantum differential equation the same as with that make the exact ordinary differential equation using basic quantum calculus. Then, an example was given of what was described.

*Keywords- Quantum calculus, Exact differential equation, Quantum exact differential equation*

## I.GİRİŞ

Limitsiz analiz adı verilen kuantum analiz, limit kavramı olmadan geleneksel sonsuz küçük hesaplarla eşdeğerdir. Kuantum analiz,  $q$ , kuantum kelimesini temsil etmek üzere, 'q-analiz' şeklinde ifade edilir [1].

Bu makalede öncelikle kuantum analizdeki  $q$ -diferansiyel;

$$d_q f(x) = f(qx) - f(x) \quad (1)$$

ve  $q$ -türev;

$$D_q f(x) = \frac{d_q f(x)}{d_q x} = \frac{f(qx) - f(x)}{(q-1)x} \quad (2)$$

ifadeleri tanımlanmıştır. Burada  $0 < q < 1$  olarak alınmıştır [2]. Bu tanımlamalar, iki değişkenli fonksiyona uygulanarak, iki değişkenli fonksiyon için kuantum kısmi türev tanımlamaları da yapılmıştır.

Ardından makalede kullanılacak olan Jackson integralini tanımlayabilmek için, ihtiyaç duyulan  $q$ -antitürev kavramı kısaca açıklanarak, Jackson Integral;

$$\int f(x) d_q x = (1 - q)x \sum_{j=0}^{\infty} q^j f(q^j x) \quad (3)$$

şeklinde tanımlanmıştır [3].

Bu tanımlamaların ardından makalenin asıl konusu olan kuantum diferansiyel denkleminin tamlık koşulunun, klasik analizdeki diferansiyel denklemin tamlık koşulu ile aynı olduğu gösterilmiştir. Son olarak bir örnek ile açıklanmıştır [4].

## II. q-DİFERANSİYEL ve q-TÜREV

### A. $q$ -diferansiyel

Verilen bir  $f(x)$  fonksiyonunun  $q$ -diferansiyeli (4) eşitliğiyle tanımlanmaktadır:

$$d_q f(x) = f(qx) - f(x) \quad (4)$$

ayrıca  $q$ -türev eşitliğinde kullanılacak olan  $d_q x$  ifadesi aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır:

$$d_q x = (q - 1)x \quad (5)$$

### B. $q$ -türev

1) *Tanım (Tek değişkenli fonksiyon için  $q$ -türev):* Kuantum diferansiyel ile uyumlu olan kuantum türev;

$$D_q f(x) = \frac{d_q f(x)}{d_q x} = \frac{f(qx) - f(x)}{(q-1)x} \quad (6)$$

şeklinde dir.

2) *Tanım (İki değişkenli fonksiyon için  $q$ -türev):*

$$D_{q_x} f(x, y) = \frac{d_q f(x, y)}{d_q x} = \frac{f(qx, y) - f(x, y)}{(q-1)x} \quad (7)$$

$$D_{q_y} f(x, y) = \frac{d_q f(x, y)}{d_q y} = \frac{f(x, qy) - f(x, y)}{(q-1)y} \quad (8)$$

şeklindedir.

### III. q-ANTİTÜREV

#### A. Tanım (q-antitürev)

Eğer,  $D_q F(x) = f(x)$  ise,  $F(x)$  fonksiyonu  $f(x)$  fonksiyonunun q-antitürevidir. Bir fonksiyonun q-antitürevi aşağıdaki gibi tanımlanır;

$$F(x) = \int f(x) d_q x \quad (9)$$

Klasik analizde antitürev tek değildir. Türev alınırken sabit ifadeler yok olduğu için, antitürev içinde sonsuz sayıda farklı sabit ifade olabilir. Bu durum farklı antitürevler bulunmasını sağlar ve teklik durumu ortadan kalkar.

Kuantum analizdeki durum daha güç algılanır. q-analizde sadece  $\varphi(qx) = \varphi(x)$  olduğu durumda  $D_q \varphi(x) = 0$  olur. Bu gibi bir  $\varphi$  fonksiyonuna herhangi bir sabit eklenmesi, bu fonksiyonun q-türevini değiştirmez. Ancak bununla birlikte, biz  $\varphi$ 'nin kuvvet serisi olmasına ihtiyaç duyarsak;  $\varphi(qx) = \varphi(x)$  durumu her bir n için,  $q^n c_n = c_n$  eşitliğini işaret eder. ( $c_n$  burada  $x^n$ 'nin katsayısıdır.) Bu durum sadece,  $n \geq 1$  için  $c_n = 0$  olduğu zaman mümkündür, yani  $\varphi$  sabittir. Bu yüzden, eğer;

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n x^n \quad (10)$$

şeklinde tanımlanan ifade bir kuvvet serisi ise,  $f(x)$  bir sabit terim eklenene kadar;

$$\int f(x) d_q x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha_n x^{n+1}}{[n+1]} + C \quad (11)$$

şeklinde olan tek bir q-antitüreve sahiptir [3].

### IV. JACKSON INTEGRAL

#### A. Tanım

$\hat{x}$  ve  $\hat{M}_q$  polinom uzayı üzerinde lineer operatörler olsunlar. Bu operatörlerin  $f(x)$  fonksiyonu üzerine işlemleri aşağıdaki eşitliklerle gösterilmiştir:

$$\hat{x}[f(x)] = xf(x) \quad (12)$$

$$\hat{M}_q[f(x)] = f(qx) \quad (13)$$

#### B. Tanım

$f(x)$  keyfi şekilde tanımlanan bir fonksiyon olsun. Bu fonksiyonun q-antitürevi olan  $F(x)$ 'i bulmak için  $\hat{M}_q$  operatörü kullanılacaktır. Öyleyse, q-türevin tanımından;

$$\frac{1}{(q-1)x} (\hat{M}_q - 1)F(x) = \frac{F(qx) - F(x)}{(q-1)x} = f(x) \quad (14)$$

eşitliğinin var olduğu açıktır.

Geometrik seri makalede kullanılacak olup, aşağıda verilmiştir:

$$s = 1 + r + r^2 + r^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} r^k = \frac{1}{1-r} \quad (0 < r < 1) \quad (15)$$

Sıranın önemi olduğu vurgulanmalıdır, çünkü operatörler değişmez.  $q$ -antitürev; geometrik seri ifadesi kullanılarak aşağıdaki gibi formüle edilip yazılabilir:

$$F(x) = \frac{1}{1-\tilde{M}_q} = ((1-q)xf(x)) = (1-q) \sum_{j=0}^{\infty} \tilde{M}_q^j (xf(x)) \quad (16)$$

Böylece;

$$\int f(x) d_q x = (1-q)x \sum_{j=0}^{\infty} q^j f(q^j x) \quad (17)$$

elde edilir. Bu seri  $f(x)$ 'in Jackson integrali olarak adlandırılmaktadır [3].

## V. İKİ DEĞİŞKENLİ FONKSİYON İÇİN $q$ -TAM DİFERANSİYEL DENKLEM

### A. Tanım ( $q$ -Tam diferansiyel denklem)

$$P(x,y)d_q x + Q(x,y)d_q y = 0 \quad (18)$$

$q$ -diferansiyel denklemi bir  $f(x,y) = c$  fonksiyonunun  $q$ -tam diferansiyelini ifade ediyorsa bu denkleme  $q$ -tam diferansiyel denklem denir. O halde  $f$  fonksiyonunun  $q$ -tam diferansiyeli:

$$d_q f(x,y) = P(x,y)d_q x + Q(x,y)d_q y \quad (19)$$

$$d_q f(x,y) = \frac{d_q f}{d_q x} d_q x + \frac{d_q f}{d_q y} d_q y \quad (20)$$

şeklinde olmalıdır. Buradan;

$$P(x,y) = \frac{d_q f}{d_q x} \quad (21)$$

$$Q(x,y) = \frac{d_q f}{d_q y} \quad (22)$$

şartları ortaya çıkar. Bu şartlardan da;

$$P_{q_y}(x,y) = \frac{d_q^2 f}{d_q x d_q y} \quad (23)$$

$$Q_{q_x}(x,y) = \frac{d_q^2 f}{d_q y d_q x} \quad (24)$$

olur.  $q$ -tam diferansiyel olması için;

$$\frac{d_q^2 f}{d_q x d_q y} = \frac{d_q^2 f}{d_q y d_q x} \quad (25)$$

yani;

$$P_{q_y}(x,y) = Q_{q_x}(x,y) \quad (26)$$

eşitliğinin sağlanması gerekir.

Şimdi  $q$ -diferansiyel denklem için bu eşitliğin sağlandığını gösterelim:



$$\frac{d_q f(x,y)}{d_q x} = D_{q_x} f(x,y) = \frac{f(qx,y) - f(x,y)}{(q-1)x} \quad (27)$$

$$\frac{d_q^2 f(x,y)}{d_q x d_q y} = D_{q_{xy}} f(x,y) = \frac{\frac{f(qx,qy) - f(x,qy)}{(q-1)x} - \frac{f(qx,y) - f(x,y)}{(q-1)x}}{(q-1)y} \quad (28)$$

$$\frac{d_q^2 f(x,y)}{d_q x d_q y} = \frac{f(qx,qy) - f(x,qy) - f(qx,y) + f(x,y)}{(q-1)^2 xy} \quad (29)$$

$$\frac{d_q f(x,y)}{d_q y} = D_{q_y} f(x,y) = \frac{f(x,qy) - f(x,y)}{(q-1)y} \quad (30)$$

$$\frac{d_q^2 f(x,y)}{d_q y d_q x} = D_{q_{yx}} f(x,y) = \frac{\frac{f(qx,qy) - f(x,qy)}{(q-1)y} - \frac{f(x,qy) - f(x,y)}{(q-1)y}}{(q-1)x} \quad (31)$$

$$\frac{d_q^2 f(x,y)}{d_q y d_q x} = \frac{f(qx,qy) - f(x,qy) - f(qx,y) + f(x,y)}{(q-1)^2 xy} \quad (32)$$

olarak elde edilir. Buradan, (29) ve (32) eşitliklerinin eşit olduğu görülmektedir. Yani bir q-diferansiyel denklemin tam diferansiyel denklem olabilmesi için (25) yani (26) eşitliğinin sağlanması gerekir.

## VI. ÖRNEK

$$[xy(q+1) + 1]d_q x + [x^2]d_q y = 0 \quad (33)$$

q-diferansiyel denklemi, q-tam diferansiyel denklem midir? Eğer öyle ise genel çözümünü elde ediniz. Burada q,  $0 < q < 1$  aralığındadır.

### A. Çözüm

Bu denklemde;

$$P(x,y) = xy(q+1) + 1 \quad (34)$$

$$Q(x,y) = x^2 \quad (35)$$

dir. Bu eşitlikleri kullanarak (26) eşitliğinin sağlanıp sağlanmadığını kontrol edilmelidir. (7)-(8) ile gösterilmiş olan q-kısmi türev bağıntılarından faydalanarak;

$$\begin{aligned} P_{q_y}(x,y) &= \frac{P(x,qy) - P(x,y)}{(q-1)y} \\ &= \frac{xy(q+1) + 1 - (xy(q+1) + 1)}{(q-1)y} \\ &= \frac{q^2 xy + xqy + 1 - xqy - xy - 1}{(q-1)y} \\ &= \frac{q^2 xy - xy}{(q-1)y} \\ &= \frac{xy[(q-1)(q+1)]}{(q-1)y} \\ &= x(q+1) \end{aligned} \quad (36)$$

şeklinde elde edilir. Ardından;

$$\begin{aligned}
 Q_{q_x}(x, y) &= \frac{Q(qx, y) - Q(x, y)}{(q-1)x} \\
 &= \frac{q^2x^2 - x^2}{(q-1)x} \\
 &= \frac{x^2[(q-1)(q+1)]}{(q-1)x} \\
 &= x(q+1)
 \end{aligned} \tag{37}$$

olarak elde edilir. Buradan;

$$P_{q_y}(x, y) = x(q+1) = x(q+1) = Q_{q_x}(x, y) \tag{38}$$

$$P_{q_y}(x, y) = Q_{q_x}(x, y) \tag{39}$$

olarak bulunarak, verilen denklem q-tam diferansiyel denklem olma koşulunu sağlamaktadır.

Şimdi denklemin genel çözümü elde edilecektir.

$$P(x, y) = \frac{d_q f}{d_q x} \tag{40}$$

olduğu ifade edilmişti. Buradan yola çıkarak  $f(x, y) = c$  türünde, verilen denklemin çözümü olan bir fonksiyon araştırılacaktır.

$$d_q f(x, y) = P(x, y) d_q x \tag{41}$$

Bu eşitlikte her iki tarafın  $x$ 'e göre q-integrali alınırsa;

$$\int d_q f(x, y) = \int P(x, y) d_q x = c \tag{42}$$

$$f(x, y) = \int [xy(q+1) + 1] d_q x = c \tag{43}$$

bu hale geldikten sonra, (17) ile belirtilen Jackson integral tanımından, (43) ile verilen eşitliğin sağ tarafı aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$f(x, y) = (1-q)x \sum_{j=0}^{\infty} q^j (q^j xy(q+1) + 1) = c \tag{44}$$

$$f(x, y) = (1-q)x \sum_{j=0}^{\infty} q^j (q^{j+1}xy + q^j xy + 1) = c \tag{45}$$

$$f(x, y) = (1-q)x \sum_{j=0}^{\infty} (q^{2j+1}xy + q^{2j}xy + q^j) = c \tag{46}$$

$$f(x, y) = (1-q)x (\sum_{j=0}^{\infty} q^{2j+1}xy + \sum_{j=0}^{\infty} q^{2j}xy + \sum_{j=0}^{\infty} q^j) = c \tag{47}$$

$$f(x, y) = (1-q)x \left( \begin{array}{l} qxy + q^3xy + q^5xy + \dots + q^{2j+1}xy + \dots \\ + q^0xy + q^2xy + q^4xy + \dots + q^{2j}xy + \dots \\ + q^0 + q^1 + q^2 + \dots + q^j + \dots \end{array} \right) = c \tag{48}$$

$$f(x, y) = (1-q)x \left( \begin{array}{l} xy\{q^0 + q^1 + q^2 + \dots + q^{2j+1}\} + \dots \\ + \{q^0 + q^1 + q^2 + \dots + q^j\} + \dots \end{array} \right) = c \tag{49}$$

$0 < q < 1$  olduğu için, (15) eşitliğinden faydalanarak;

$$f(x, y) = (1 - q)x \left( xy \frac{1}{1-q} + \frac{1}{1-q} \right) = c \quad (50)$$

$$f(x, y) = (1 - q)x \left( \frac{xy+1}{1-q} \right) = c \quad (51)$$

$$f(x, y) = x(xy + 1) = c \quad (52)$$

$$f(x, y) = x^2y + x + c(y) = 0 \quad (53)$$

elde edilerek ilk aşama tamamlanmış olur. Şimdi;

$$Q(x, y) = \frac{d_q f}{d_q y} \quad (54)$$

eşitliğinden faydalanarak ve

$$f(x, y) = x^2y + x + c(y) = 0 \quad (55)$$

eşitliği kullanılarak;

$$\frac{x^2qy + x - x^2y - x}{(q-1)y} + \frac{d_q c(y)}{d_q y} = x^2 \quad (56)$$

$$\frac{x^2y(q-1)}{(q-1)y} + \frac{d_q c(y)}{d_q y} = x^2 \quad (57)$$

$$x^2 + \frac{d_q c(y)}{d_q y} = x^2 \quad (58)$$

$$\frac{d_q c(y)}{d_q y} = 0 \quad (59)$$

$$d_q c(y) = 0 \quad (60)$$

Her iki tarafın y-e göre q-integrali alınırsa;

$$\int d_q c(y) = \int 0 \quad (61)$$

olur ve buradan;

$$c(y) = C \quad (62)$$

elde edilir. Böylelikle verilen denklemin çözüm fonksiyonu:

$$f(x, y) = x^2y + x + C \quad (63)$$

olarak elde edilmiş olur.

#### KAYNAKLAR

- [1] [https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum\\_calculus](https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_calculus). Erişim Tarihi: 26.02.2019
- [2] Ciavarella, A. 2016. What Is q-Calculus? Course Hero, 1-6 pages.
- [3] Kac, V., Cheung, P. 2002. Quantum Calculus. 1.Baskı, Springer-Verlag, New York.
- [4] Mısıır, Z. 2019. Kuantum Analiz ve Uygulamaları. Y.Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Matematik Bölümü

*Araştırma Makalesi - Research Article*

## Su Şebeke Otomasyon Sistemi ve Uygulaması

Nazım İMAL<sup>1\*</sup>

*Geliş / Received: 28/05/2019*

*Revize / Revised: 05/12/2019*

*Kabul / Accepted: 16/03/2020*

### ÖZ

Geçmişten günümüze, suyu kaynağından alarak insanların kullanımına sunma, farklı uygulamalar ile gerçekleştirilmiştir. Makine ve elektrik sistemlerinin geliştirilmesi, öncesine nazaran insanlara çok daha temiz ve bol su temin eden su şebekelerini mümkün kılmıştır. Elektrik ve otomatik su kontrol sistemleri, kapalı devre su sistemlerinin kullanılmaya başladığı birkaç yüzyıl öncesinden bu yana kullanılmaktadır. Otomatik su sistemleri, geçmişte sadece vana ve şamandıralı olarak gerçekleşirken, gelişen teknoloji ile birlikte basınç şalterleri ve sensör teknolojileri ile tasarlanmaya başlamıştır. Su otomasyonunda kullanılan sensörler; ışıklı ve ultrasonik sensörler olabileceği gibi elektriksel sızıntı akımlarının kullanıldığı seviye algılayıcıları da olabilir. Burada gerçekleştirilen çalışmada; kuyu, depo ve hidrofor tankına ait üçlü model için elektrot algılayıcılar kullanılarak, su şebeke otomasyonu gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen otomasyonda çıktı olarak abonelere verilen suyun kesintisizliği dikkate alınmakla beraber, suyun sağlanmasında oluşabilecek yetersizlikler de belirleyici etken olmaktadır. Tasarlanan otomasyon sisteminin; kuyu, depo ve tank olarak üçlü kombinasyon ile gerçekleştirilmesi, suyun kaynağından son çıkış noktasına kadar abonelere kontrollü akışını mümkün kılmaktadır. Su yetersizliği durumunda, su akışlarının kesilmesi öncesi uyarı sisteminin de mevcut olması, sistemin ekstra avantajını oluşturmaktadır.

**Anahtar Kelimeler-** Su şebekesi, Kontrol, Otomasyon

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: nazim.imal@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-8592-0281>)

*Elektrik Elektronik Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik*

## Water Network Automation System and Application

### ABSTRACT

From past to present, taking water from its source and making it available to people has been realized with different applications. The development of machinery and electrical systems has enabled water networks to provide people with much cleaner and more abundant water than before. Electrical and automatic water control systems have been in use since several centuries before closed-circuit water systems began to be used. In the past, automatic water systems only design with valves and floats, they have been started to be designed with pressure switches and sensor technologies by developing technology. Sensors used in water automation can be light or ultrasonic sensors, they can also level sensors using electrical leakage currents. In this study, water network automation was realized by using electrode sensors for triple model of well, tank and pressure tank. In the automation realized as output, the continuity of the water supplied to the subscribers is taken into consideration, also deficiencies in the provision of water are determining factors. Implementation of the designed automation system in three combinations as well, store and tank, it enables controlled flow of water to its subscribers from its source to its final outlet. In case of insufficient water, also the presence of a warning system before the interruption of water flows is an extra advantage of the designed system.

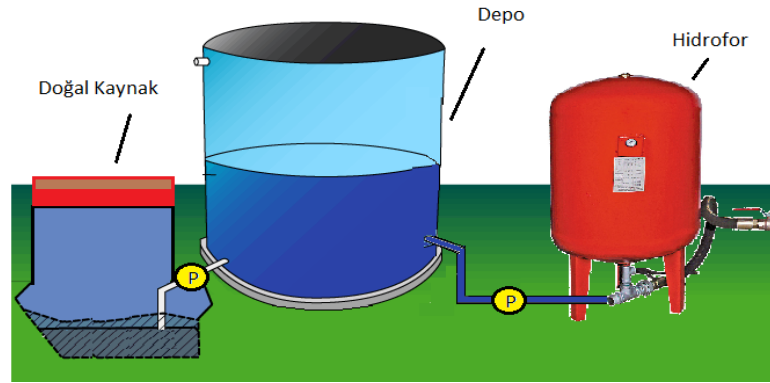
**Keywords-** *Water network, Control, Automation*

## I. GİRİŞ

Su şebekeleri, suyu doğal kaynağından temin ederek, ön depolama işlemi sonrası kullanıcılara ileten akışkan taşıma sistemlerdir. Doğal kaynağından cebri yöntemlerle çekilen su, filtreleme ve dinlendirme aşamaları için depolara iletilir. Depolarda bekletilen kullanıma hazır suyun abonelere ulaşabilmesi, basıncı yeterli ise direkt olarak, basıncı yetersiz olduğunda ise (çoğu kez olduğu gibi) basıncının artırılması ile gerçekleşir. Bu amaçla, depodan çıkan su hidrofor sisteminden geçirilerek, basınçlı hale getirilir.

Yapılan çalışmada, şekil 1'de görülen doğal kaynak, depo ve hidrofor sistemi tümleşik olarak kullanılarak, mikroişlemci kontrollü su otomasyon sistemi prototipi gerçekleştirilmiştir. Yapılan tasarımda, üçlü kombinasyonun her birisi için, sistemin normal çalışmasında gerekli minimum su seviyesi dikkate alındığı gibi, maksimum seviye sınırlamaları ile aşırı süreli ve fazla start stoplu çalışmanın önüne geçilmiştir. Sistemin ayrı ele alınması yerine, doğal kaynak, depo ve hidrofor bileşimi üçlü kombinasyon olarak dikkate alınması benzer sistemlerden farkını meydana getirmektedir. Geliştirilen sistem, bakımları yapılması şartıyla, su kaynağı yeterli olduğu müddetçe sorunsuz çalışabilme yeteneğine sahiptir. Sistem su akışını tam kontrollü hale getirdiğinden, sistem kaynaklı su kayıplarının da önüne geçilmektedir.

Çalışmanın ana kontrol ünitesi için mikro denetleyicili bir kontrol sistemi kullanılmıştır. Sistemin tasarımında ve uygulama aşamasında sunduğu kolaylıklar nedeniyle çalışmada PIC 16F877 mikro denetleyicisi kullanılarak, denetleyici yazılımı C dilinde hazırlanmıştır. Hazırlanan yazılım mikro denetleyiciye, PC'nin seri portu aracılığıyla PICPROG yazılımı ile yüklenmiştir.



Şekil 1. Doğal kaynak, depo ve hidrofor kombinasyonu

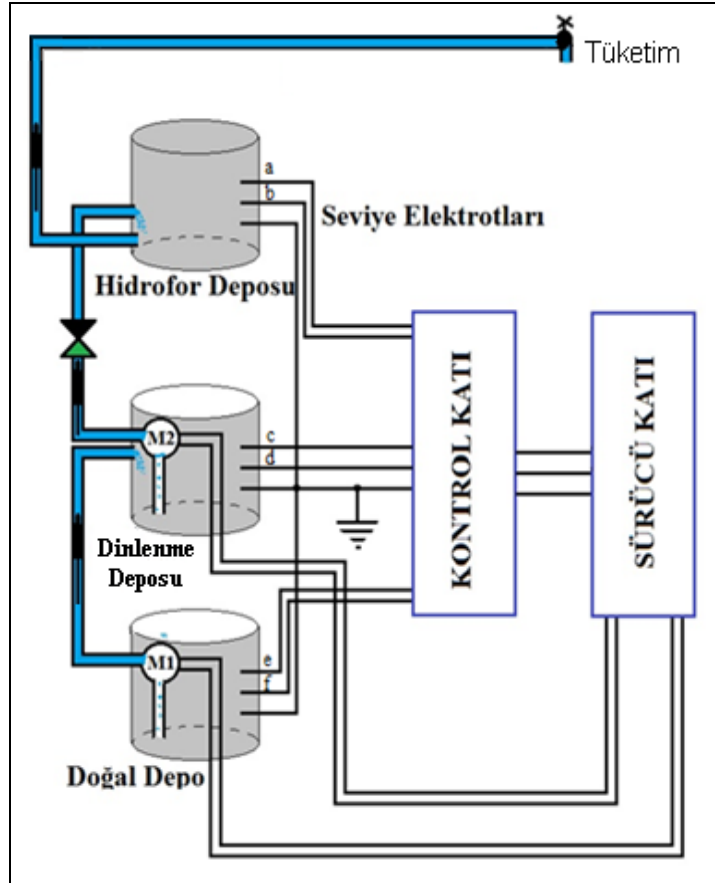
Çalışma kapsamındaki daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde, Gregory ve Atkins'in 1988 yılında, Lenker ve arkadaşlarının ise 2002 yılında gerçekleştirdikleri çalışmalarında, otomatik su temini ve kontrolü üzerinde durdukları görülmüştür. Bu çalışmalar, su otomasyonu ve kontrolünde gerekli olan parametreler bakımından faydalı olmuştur. Olsson 2007 yılındaki çalışmasında, temiz ve atık su sistemlerinde kullanılan otomasyon yöntemlerinden, Das ve arkadaşları 2013 yılında, Brakel ve arkadaşları ise 2015 yılında gerçekleştirdikleri çalışmalarında, su ve akışkan kontrolünde kullanılan modern kontrol teknikleri üzerinde durmuşlardır. Bu çalışmalar ise, günümüz su otomasyonu için gerekli modern kriterler bakımından faydalı olmuştur.

## II. SU ŞEBEKE OTOMASYON SİSTEMİ

Su şebekesi otomatik kontrol sistemi, şekil 2'deki uygulama modelinde görüldüğü gibi; doğal depo, dinlendirme deposu ve hidrofor deposunun yer aldığı kombine bir yapıya sahiptir. Tüm depo birimleri, içerisinde yer alan sıvı seviyelerini algılama özellikli elektrotlara sahiptir. Bu elektrotlardan en alta yer alan elektrotlar, her üç depo içinde referans elektrotu özelliği taşımakta olup, toprak potansiyelinin karşılığı olarak 0 V potansiyeline sahiptir. Diğer elektrotlar ise minimum ve maksimum su seviyesini algılama özelliklidirler [1, 3].



Elektrotlar ile depolardan elde edilen su seviye algılama verileri, kontrol katında yer alan mikroişlemci algılamaları ile kontrol edilerek sürücü katı ile M1 ve M2 motorlarını çalıştırmaktadır. M1 motoru doğal depodan suyu dinlendirme deposuna taşıyan pompayı çalıştırırken, M2 motoru ise dinlendirme deposunda dinlenmiş olan suyu hidrofor tankına taşıyan pompayı çalıştırmaktadır [7, 8, 9, 10, 11, 12].



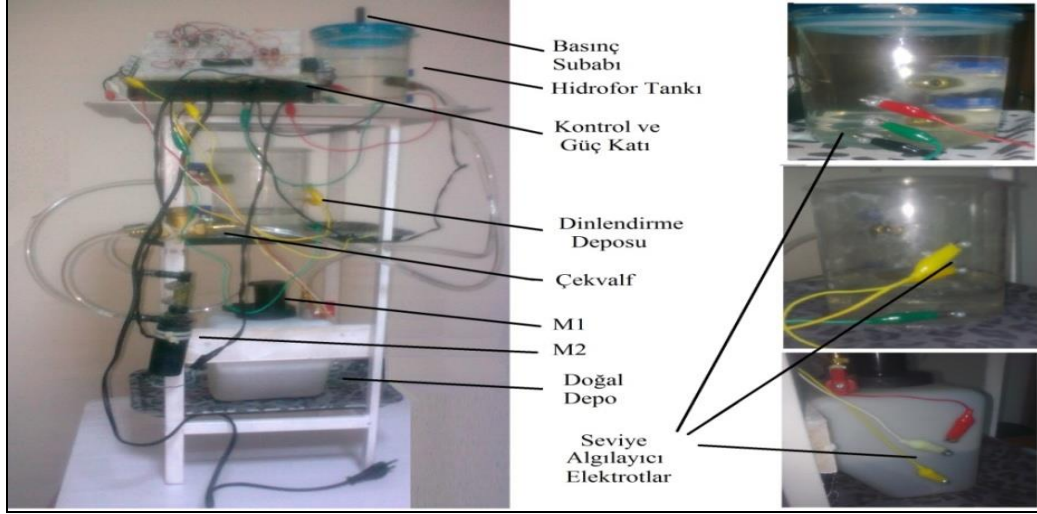
Şekil 2. Su şebekesi, otomatik kontrol sistemi modeli

Otomasyon ve kontrol sistemlerinin üzerinde geliştirildiği üç depolu prototip sistem ise şekil 3'de görülmektedir. Burada, minyatür bir prototip sağlayabilmek için; depo olarak plastik kaplar, pompa ve motor sistemleri olarak otomobiller için kullanılan yağmur suyu DC motorları, algılayıcı olarak da depo kaplara yaklaşık 1 cm kadar batırılmış, özel bir yapısal özelliği olmayan metal vida elektrotlar kullanılmıştır.

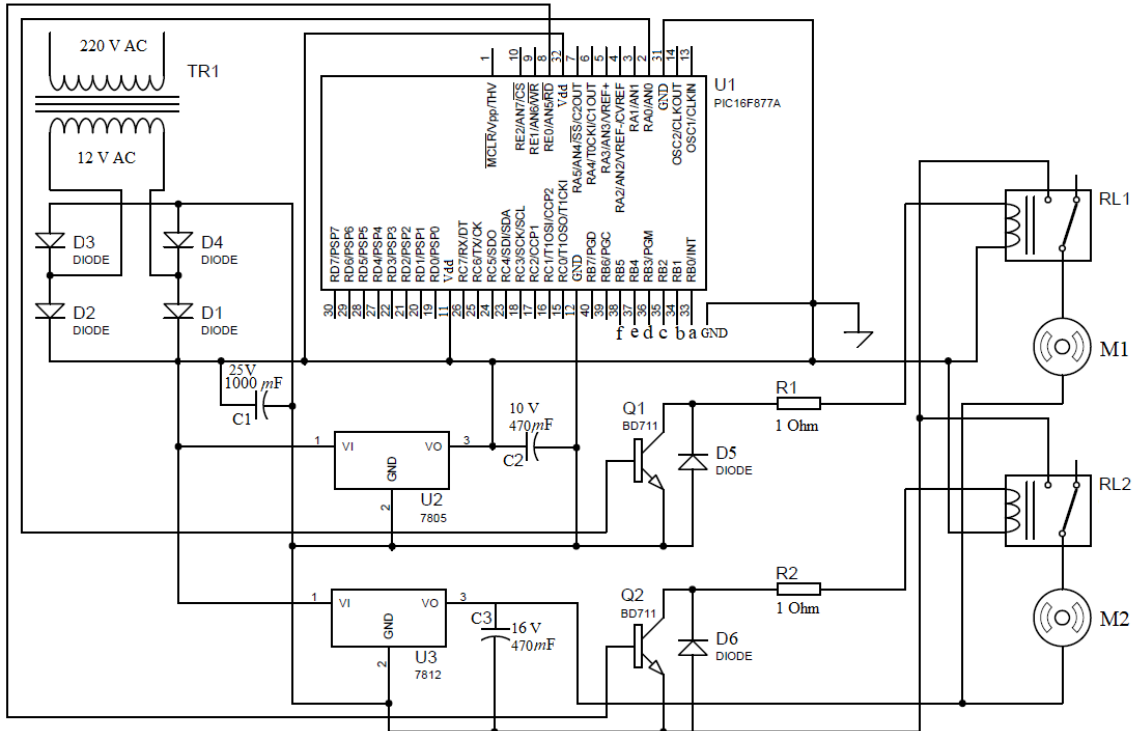
Doğal depo ve dinlendirme deposu atmosfer basıncına açık durumda iken, hidrofor tankında ekstra basınç sağlanabilmesi için tamamen kapalı tercih edilmiştir [15,18]. Hidrofor tankında yeterli basınçta su birikimi mevcutken M2 motoru durduğunda, suyun ters yöne tahliye olmaması için, suyun ters yöne akışını engelleyici bir çek valf kullanılmıştır.

Şekil 4'de ise, M1 ve M2 motorlarını çalıştıran mikroişlemci temelli kontrol ve güç katı şeması görülmektedir [13, 14, 16]. Devrede, röleler için gerekli olan 20 mA'lık 25 mA'lık mikroişlemci çıkışı yeterli olsa da, iki adet rölenin sürümü gerektiğinden 20 mA çıkışı bulunan BD737 transistörleri, röleleri sürebilecek

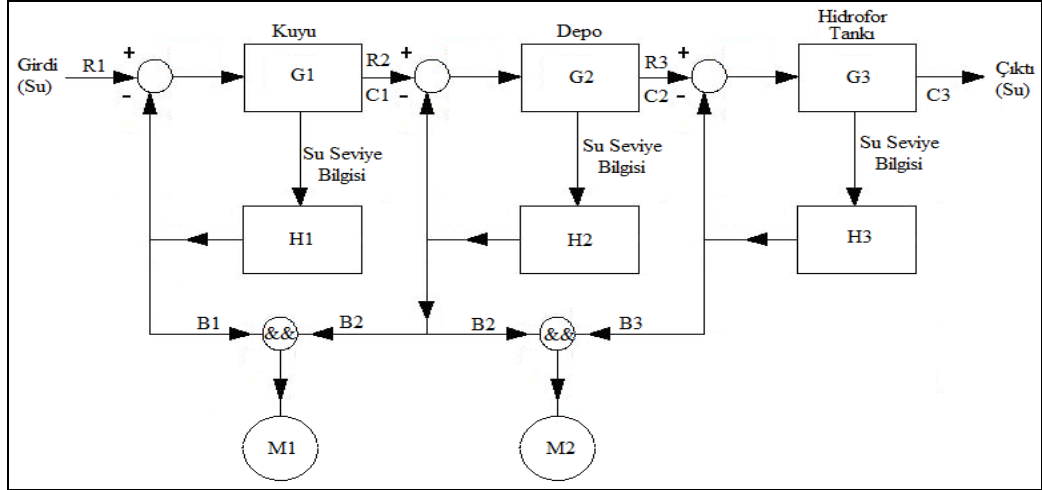
yeterlilikte akımı sağlamaktadırlar. M1 ve M2 motorlarının çektiği çok daha büyük değerli akımlar ise röleler üzerinden verilmektedir.



Şekil 3. Su şebekesi, otomatik kontrol sistemi uygulama şeması



Şekil 4. Kontrol ve güç devresi



Şekil 5. Kontrol şeması

### III. SİSTEMİN ÇALIŞMASI

Otomatik kontrollü su şebekesinin çalıştırılabilmesi için, şekil 4’de görülen kontrol devresinin şekil 5’de görülen kontrol akış şemasına uygun olarak kumanda edilmesi gerekir [2, 4, 5, 6, 9,10]. Böylece, üç depolu sistemde su akış ve kombinasyonun, en uygun biçimde gerçekleştirilmesi sağlanmış olur [17, 19]. Sistemde yeterli su sağlanması amaç olduğu gibi, minimum ve maksimum limit seviyelerine uyulması zorunluluğu da mevcuttur. Kontrol akış şemasında girdi ve çıktı, sistemin kuruluş amacına uygun olarak, su miktarı tarzında görülmektedir. Şekil 5’de görülen kontrol şemasına uygun olarak sistemin ara çıktıları;

$$C1 = \frac{G1.R1}{1 + G1.H1} \quad (1)$$

$$C2 = \frac{G2.R2}{1 + G2.H2} \quad (2)$$

$$C3 = \frac{G3.R3}{1 + G3.H3} \quad (3)$$

olarak yazılabilir. Birinci sistemin ara çıktısını, ikinci sistemin girdisi olarak ele alırsak, ikinci sistem dahil olan sistem çıktısı;

$$C2 = \frac{G2 \cdot \frac{G1.R1}{1 + G1.H1}}{1 + G2.H2} \quad (4)$$

$$C2 = \frac{G1.G2.R1}{(1 + G1.H1).(1 + G2.H2)} \quad (5)$$

olarak eşitlik (5) olarak yazılabilir. Birinci ve ikinci sistemin ara çıktısını üçüncü sistemin girdisi olarak ele alırsak, tüm sistemin çıktısı;

$$C3 = \frac{G3 \cdot \frac{G1 \cdot G2 \cdot R1}{(1 + G1 \cdot H1) \cdot (1 + G2 \cdot H2)}}{1 + G3 \cdot H3} \quad (6)$$

$$C3 = \frac{G1 \cdot G2 \cdot G3 \cdot R1}{(1 + G1 \cdot H1) \cdot (1 + G2 \cdot H2) \cdot (1 + G3 \cdot H3)} \quad (7)$$

olarak yazılabilir. Buradan tüm sistemin transfer fonksiyonu eşitlik (8)'deki gibi ifade edilirse;

$$TF = \frac{C3}{R1} \quad (8)$$

$$TF = \frac{G1 \cdot G2 \cdot G3 \cdot R1}{(1 + G1 \cdot H1) \cdot (1 + G2 \cdot H2) \cdot (1 + G3 \cdot H3)} \quad (9)$$

$$TF = \frac{G1 \cdot G2 \cdot G3}{(1 + G1 \cdot H1) \cdot (1 + G2 \cdot H2) \cdot (1 + G3 \cdot H3)} \quad (10)$$

olarak eşitlik (10) daki gibi sistemin transfer fonksiyonu yazılır. Sistemden alınan seviye verilerinin geri yönlü değerlendirilmesi ile M1 ve M2 pompa motorlarının çalışma durumlarına karar verilmektedir. Kontrol akış şemasına uygun olarak M1 ve M2 pompa motorlarının ne zaman çalışıp, duracaklarına, eşitlik (11) ve (12)'de görüldüğü gibi, seviye bilgilerinin değerlendirilmesi ile kontrol ve güç katı karar vermektedir. Bu eşitliklerden de anlaşılacağı gibi, M1 ve M2 pompa motorları, şekil 5'deki kontrol akış bilgileri "1" olduğunda çalışmaktadırlar.

$$M1 = C1 \cdot H1 \cdot C2 \cdot H2 \quad (11)$$

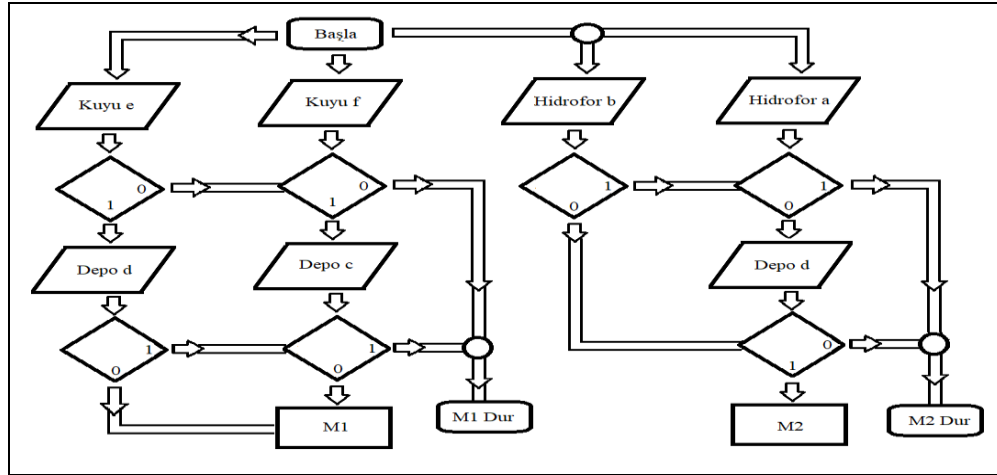
$$M2 = C2 \cdot H2 \cdot C3 \cdot H3 \quad (12)$$

M1 ve M2 motorlarının çalışabilmeleri eşitliklerdeki tüm bilgilerin "1" olması şartıyla mümkün olmaktadır. Sistemin çalışma algoritmasına uygun olarak, M1 ve M2 motorları için yazılan ve kontrol katında 16F877 nolu mikrodenetleyiciye kodları aktarılan yazılımın akış şeması ise şekil 6'da görülmektedir. M1 ve M2 motorları için farklı algılama durumlarındaki farklı doğruluk tabloları ise tablo 1 ve tablo 2'de görülmektedir.

Üç depolu sistemde, M1 ve M2 pompa motorları, kontrol akış şeması ve doğruluk tablolarına uygun olarak, doğal depodan aldığı suyu tüketime sunmaktadır. Tablo 1 ve tablo 2'de yer alan M1, M2 verileri, pompa motorlarının mevcut çalışma yada çalışmama durumunu;  $M1_{out}$ ,  $M2_{out}$  verileri ise pompa motorları için kontrol sistemi tarafından elde edilen yeni çalışma yada çalışmama durumunu göstermektedir.

. Doğal depoda su "f" elektrotunun altında olduğunda M1 pompa motoru çalışmayacaktır. Su seviyesi yeterli miktarda artarak "e" elektrotuna ulaştığında, doğal depodan gelen veri M1 pompa motorunun çalışması için gerekli izni sağlasa da, bu durumda dinlendirme su deposundaki su seviyesi önem kazanacaktır. Dinlendirme su deposunda su seviyesi "d" elektrotunun altında ise M1 pompa motoru çalışacak ve su seviyesi "c" elektrotuna ulaştığında duracaktır. Su seviyesi "d" elektrotunun altına düşene kadar dinlendirme deposundan M1 pompa motorunun çalışması için olumlu veri sağlanmayacaktır.

Dinlendirme deposunda su "d" elektrotunun altında olduğunda M2 pompa motoru çalışmayacaktır. Su seviyesi yeterli miktarda artarak "c" elektrotuna ulaştığında, dinlendirme deposundan gelen veri M2 pompa motorunun çalışması için gerekli izni sağlasa da, bu durumda hidrofor su deposundaki su seviyesi önem kazanacaktır. Hidrofor su deposunda su seviyesi "b" elektrotunun altında ise M1 pompa motoru çalışacak ve su seviyesi "a" elektrotuna ulaştığında duracaktır. Su seviyesi "b" elektrotunun altına düşene kadar hidrofor deposundan M2 pompa motorunun çalışması için olumlu veri sağlanmayacaktır.



Şekil 6. Yazılım akış şeması

Tablo 1. M1 motoru doğruluk tablosu

M1	c	d	e	f	M1 <sub>out</sub>
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	1	0
0	0	0	1	1	1
0	0	1	0	0	0
0	0	1	0	1	0
0	0	1	1	1	1
0	1	1	0	0	0
0	1	1	0	1	0
0	1	1	1	1	0
1	0	0	0	1	1
1	0	0	1	1	1
1	0	1	0	0	0
1	0	1	0	1	1
1	0	1	1	1	1
1	1	1	0	0	0
1	1	1	0	1	0
1	1	1	1	1	0

Tablo 2. M2 motoru doğruluk tablosu

M2	c	d	a	b	M2 <sub>out</sub>
0	0	0	0	0	0
1	0	1	0	0	1
1	1	1	0	0	1
1	0	0	0	1	0
1	0	1	0	1	1
1	1	1	0	1	1
1	0	0	1	1	0
1	0	1	1	1	0
1	1	1	1	1	0
0	0	0	0	0	0
0	0	1	0	0	0
0	1	1	0	0	1
0	0	0	0	1	0
0	0	1	0	1	0
0	1	1	0	1	1
0	0	0	1	1	0
0	0	1	1	1	0
0	1	1	1	1	0

#### IV. SONUÇLAR

Su şebekesi, otomatik kontrol sistemi uygulamasında kuyu, nehir, göl v.b. doğal su kaynakları, doğal depo olarak tanımlanmış ve uygulamada da bu biçimde gösterilmiştir. Gerçek uygulamaların birçoğunda olduğu gibi doğal depodan alınan su dinlenme deposuna, buradan da tüketiciler için kullanım basıncının sağlandığı hidrofor deposuna iletilmiştir. Böylece, kaynağından son tüketim yerine kadar, su taşıma ve tesislerinin benzerliği sağlanabilmiştir. Gerçek uygulamalarda; kuyu yada su kaynağının, depo ve hidrofor sistemine uzaklığı farklı olabilirken, depo ve hidrofor sistemi genellikle birbirine yakın olmaktadır. Tasarlanan modelde, birbirlerinden uzak olmaları daha uzun boru ve iletken kullanımını gerektireceğinden üç birimin de birbirine yakın olması tercih edilmiştir. Su kaynağı, depo ve hidroforun birbirlerine uzak olmaları daha büyük motor güçleri gerektirse de, kontrol ve otomasyon bakımından bir fark oluşturmamaktadır. Tasarlanan sistemin enerji verimliliği bakımından ayrıca bir analizi yapılmamış olmakla beraber; su kaynağı, depo ve hidroforun en optimum biçimde çalışmasını yada çalışmamasını sağlayacağından enerji verimliliğine katkı sağlayacağı öngörülmektedir. Tasarlanılan sistemin, enerji verimliliği kapsamında değerlendirilmesi ayrı bir çalışma ile ele alınmalıdır.

Üç depolu olarak gerçekleştirilen uygulamada, tüm depolar için su seviyesinin minimum su seviyesinin altına düşmemesi ve maksimum su seviyesinin üstüne çıkmaması amaçlanmıştır. Farklı yöntemlerle de sağlanabilecek su seviye algılamaları için burada, elektrotlu algılama sistemi tercih edilmiştir. Su içerisindeki tuz ve eriyikler bir miktar elektriksel iletkenlik sağladığından, su miktarının algılanması, su seviyesi algılayıcı elektrotlar ile gerçekleştirilmiştir. Su seviyesi algılayıcı elektrotlar ile kuyuda ve depoda suyun aşırı azalması ve artmasının önüne geçilmesi hedeflenmiştir. Hidrofor tankında ise bu işlem, basıncın aşırı azalması ve artmasının önüne geçilmesi amaçlı gerçekleştirilmiştir. Su seviyesi algılayıcı elektrotlardan elde edilen verileri değerlendirme doğrultusunda; kontrol şeması, kontrol şemasına uygun kod yazılımı ve tasarlanan tüm sistem için prototip uygulama gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen uygulama ile çok geniş ve yaygın ortamlarda mevcut olan benzer sistemlerin bir bütün olarak modellenmesi sağlanmıştır. Sistemde elde edilen veriler, mikrodenetleyici kontrolü ve güç katı ile pompa motorlarının çalışıp çalışmamasına etki etmektedir. Sistem, dış müdahale gerektirmeyen, tam otomatik ve bağımsız çalışma gerçekleştirebilecek biçimde tasarlanmıştır. İstenirse, sistemde elde edilen veriler, daha komplike bir sistemde kullanım için de uygundur.

Gerçekleştirilen çalışma, suyun alındığı ilk rezerv bölgesi dahil, tüm depolama birimlerinde suyun kontrollü olarak dolaşımını sağlamaya yöneliktir. Geliştirilen sistemin benzer sistemlerden farkı, su kaynağı çok uzak bir mesafede de olsa, son kullanıcıya kadar tam otomatik bir biçimde kontrollü akış imkanı sağlayabilmesidir. Çalışma içerisinde yer alması olsa bile, uzak mesafeler arası kablosuz iletişim imkanları kullanılarak sistemin uygulanabilme imkanı vardır. Sistemin sorunsuz işleyebilmesi için yeterli miktarda su ve elektrik enerjisinin sağlanması şarttır. Sistemde tam otomatik çalışma ile kullanıcıların susuz kalmasının önüne geçildiği gibi, gerekmediğinde akış kesildiğinden su israfı da engellenmiş olmaktadır. Gerçek uygulamalar için sistem çıkışlarında kullanılan röleler yerine kontaktörler kullanılarak AC elektrik motorları tercih edilebilir. Bu durumda kullanılacak AC elektrik motorları, sürücü destekli olarak yumuşak anahtarlamalı yol alacak biçimde tercih edilebilir. Ayrıca, gerçekleştirilen çalışmanın, ilerleyen aşamalarda şehir içme suyu temini ve sulama sistemlerinde su temini noktasında değerlendirilmesi planlanmaktadır.

#### KAYNAKLAR

- [1] Gregory SO, Atkins GL, "Modular Water Facuet with Automatic Water Supply System" US Patent 4,735,357, 1988
- [2] İmal N., Çınar H., (2016) "Dalbudak ve Ring Tipi Şebeke Sistemlerinde Röle Koordinasyonu", İleri Teknoloji Bilimleri Dergisi Cilt 5, Sayı 1
- [3] T. Kingham and T. Hoggart, "Chlorination control in a large water treatment works," in IEEE Colloquium on Application of Advanced PLC (Programmable Logic Controller) Systems with Specific Experiences from Water Treatment, pp. 2/1–2/16, June 1995.

- [4] Kaya Z., İmal N., Gökhasan O., (2018),"On power transformers energy efficiency based load transfer analysis" International Journal of Energy Applications and Technologies, e-ISSN: 2548-060X
- [5] Lenker J. Carroll J. Lenkor K. Carroll C. (2002). "Method and Apparatus for Water Flow Sensing and Control" US20040128034A1,
- [6] Daldal N. (2018). "İçme suyu şebeke otomasyonunun tasarımı ve gerçekleştirilmesi" Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi 24(5), 831-836 doi: 10.5505/pajes.2017.66424
- [7] Olsson G. (2007). "Environmental Engineering Research 2007;12(5), Automation Development in Water and Wastewater Systems 197-200. DOI: <https://doi.org/10.4491/eer.2007.12.5.197>
- [8] Olsson G. (2006). "Instrumentation, Control and Automation in the Water Industry – State-of-the-Art and New Challenges" Water Sci Technol 53 (4-5): 1-16.<https://doi.org/10.2166/wst.2006.097>
- [9] Maturanaa F. P. Tichy P. Šlechtab P. Discenzoa F. Starona R. J. Halla K. (2004). "Distributed multi-agent architecture for automation systems" Expert Systems with Applications Volume 26, Issue 1, Pages 49-56
- [10] Kastner W. ; Neuschwandtner G. Soucek S. (2005). "Newman H. M. Communication systems for building automation and control" Proceedings of the IEEE, 10.1109/JPROC.2005.849726
- [11] Diduck V. J., (1996). "Integrated Local or Remote Control Liquid Gas Leak Detection and Shut-Off System" US6025788A
- [12] Vajargah A., Oort E., (2015). "Early Kick Detection And Well Control Decision-Making For Managed Pressure Drilling Automation", Journal of Natural Gas Science and Engineering, Volume 27, Part 1, Pages 354-366, <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.08.067>
- [13] Das R., Dutta S., Sarkar A., Samanta K., (2013), "PageAutomation of Tank Level Using Plc and Establishment of Hmi by Scada", IOSR Journal of Electrical and Electronics Engineering, Volume 7, Issue 2, PP 61-67.
- [14] Brakel J., Tarr B., Cox W., Jorgensen F., Straume H. V., (2015)."Smart Kick Detection: First Step on The Well-Control Automation Journey", Society of Petroleum Engineers,Volume 30, Issue 03.
- [15] Kozlu H., Üçgün H., İmal N, (2016)"Arm Modülü Kullanarak Usart Haberleşme", Uluslararası Bilgisayar Bilimleri ve Mühendisliği Konferansı, Tekirdağ.
- [16] Di Nardo A., Di Natale M.; Santonastaso G. F., Tzatchkov V. G., "Water Network Sectorization Based on Graph Theory and Energy Performance Indices", Journal of Water Resources Planning and Management, Volume 140 Issue 5 - May 2014.
- [17] Kaya Z., İmal N., Gökhasan O., (2018), "Energy Efficiency Based Load Transfer Transformer Analysis" 7th International Conference on Advanced Technologies, Antalya.
- [18] Özkaya U., Ulukut Ö., Çömlekçi S., Vardar G., "İçme Suyu Şebekesi Kontrol Otomasyonu", III Otomasyon Sempozyumu ve Sergisi, s.54-57, 11-12 Kasım 2005, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye.
- [19] Zulhani Rasin Mohd Rizal Abdullah "Water Quality Monitoring System Using Zigbee Based Wireless Sensor Network", International Journal of Engineering & Technology IJET Vol: 9 No: 10 91410-7575 IJET-IJENS @ International Journals of Engineering and Sciences IJENS 24.



Araştırma Makalesi - Research Article

## Akrep Hemolenfinin Kanser Hücrelerinde Antiproliferatif ve Morfolojik Etkilerinin Araştırılması

Arzu Işcan<sup>1,2</sup>, Figen Çalışkan<sup>1,3</sup>, Hatice Mehtap Kutlu<sup>4,\*</sup>, Canan Veyselova Sezer<sup>4</sup>, Hakan Çalışkan<sup>3</sup>

Geliş / Received: 31/01/2020

Revize / Revised: 12/03/2020

Kabul / Accepted: 13/03/2020

### ÖZ

Buthidae familyasına ait Anadolu sarı akrebi olarak bilinen *Mesobuthus gibbosus* (Brullé, 1832) ülkemizde geniş bir dağılım gösterir ve bu nedenle halk sağlığı açısından önemli bir türdür. Bu çalışmada *Mesobuthus gibbosus* hemolenfinin A549 akciğer kanseri hücre hattı ve Beas-2B normal akciğer epitel hücre hattı üzerindeki sitotoksik etkisini belirlemek amacı ile MTT testi uygulanmıştır. Hücresel değişiklikler morfolojik olarak konfokal mikroskop ve geçirimli elektron mikroskop ile araştırılmıştır. Hemolenfin A549 akciğer kanseri ve Beas-2B normal akciğer epitel hücre hatları ile 24 saat süresince inkübasyonu sonucu doza bağlı olarak IC<sub>50</sub> değerleri, A549 hücreleri için % 1.35, Beas-2B hücreleri için ise % 1.34 olarak belirlenmiştir. Konfokal mikroskopi ile her iki hücre için hücrelerde yuvarlaklaşma, membran tomurcuklanması, hücre çekirdeğinde kromatin yoğunlaşması görüntülenmiştir. Elektron mikroskopi ile hücre şekli bozulması, büzülme, hücre iskeletinde yırtıklar ve lizozom oluşumu, hücre zarlı organellerinde mitokondri kristallerinde kayıp ve şişmeler görüntülenmiştir. Bu çalışma ile *Mesobuthus gibbosus* hemolenfinin her iki hücre hattı için de doza bağlı olarak antiproliferatif ve apoptotik etkileri bildirilmektedir.

**Anahtar Kelimeler-** *Mesobuthus gibbosus*, akrep, hemolenf, A549, Beas-2B, akciğer kanseri

<sup>3\*</sup>Sorumlu yazar e-mail: [hmkutlu@eskisehir.edu.tr](mailto:hmkutlu@eskisehir.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0002-8816-1487>)

<sup>4</sup>Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Eskişehir, Türkiye

<sup>1</sup>E-mail: [arzuiscan26@gmail.com](mailto:arzuiscan26@gmail.com) (<https://orcid.org/0000-0003-2366-2114>)

<sup>1</sup>Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoteknoloji ve Biyogüvenlik ABD, Eskişehir, Türkiye

<sup>2</sup>Anadolu Üniversitesi, Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (AÜBİBAM)

Yunus Emre Kampüsü, Eskişehir, Türkiye

<sup>2</sup>E-mail: [fcalis@ogu.edu.tr](mailto:fcalis@ogu.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0001-5241-7770>)

<sup>1</sup>Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoteknoloji ve Biyogüvenlik ABD, Eskişehir, Türkiye

<sup>3</sup>Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Eskişehir, Türkiye

<sup>4</sup>E-mail: [cananveyselova@gmail.com](mailto:cananveyselova@gmail.com) (<https://orcid.org/0000-0002-3792-5993>)

<sup>4</sup>Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Eskişehir, Türkiye

<sup>5</sup>E-mail: [hakan@ogu.edu.tr](mailto:hakan@ogu.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0001-7879-6449>)

<sup>3</sup>Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Eskişehir, Türkiye

## Investigation of Antiproliferative and Morphological Effects of Scorpion Hemolymph on Cancer Cells

### ABSTRACT

*Mesobuthus gibbosus* (Brullé, 1832), known as Anatolian yellow scorpion belonging to the Buthidae family, has a wide distribution in our country and is therefore an important species in terms of public health. In this study, MTT test was performed to determine the cytotoxic effect of *Mesobuthus gibbosus* hemolymph on A549 lung cancer cell line and Beas-2B normal lung epithelial cell line. Ultrastructural changes were investigated morphologically by confocal microscope and transmission electron microscope. IC<sub>50</sub> values were determined as 1.35% for A549 cells and 1.34% for Beas-2B cells as a result of 24 hours incubation with hemolymph A549 lung cancer and Beas-2B normal lung epithelial cell lines. In the study performed with confocal microscopy, rounding in the cells, membrane budding, chromatin condensation in the cell nucleus were displayed for both cells. The results obtained by electron microscopy showed distortion of the cell shape, shrinkage, deformations and lysosome formation, loss and swelling on cristae of mitochondria. With this study, dose depended antiproliferative and apoptotic effects of *Mesobuthus gibbosus* hemolymph in both cell lines are reported.

**Keywords-** *Mesobuthus gibbosus*, scorpion, hemolymph, A549, Beas-2B, lung cancer

## I. GİRİŞ

Akrepler 20 farklı familyaya ait 2415 farklı tür olarak tanımlanan ve yeryüzünde kutup bölgeleri ile bazı adalar haricinde kalan geniş bir coğrafyaya dağılım gösteren canlılardır [1]. Akreplerin ölümcül zehirlenmeye yol açan biyoaktif bir kompleks karışımdan oluşan zehirleri bulunmaktadır. Bu zehirler farmakolojik ve fizyolojik etkinlikteki mukus, inorganik tuzlar, düşük molekül ağırlıklı organik moleküller, enzimler, peptidler, nükleotidler, lipidler, monosakkaritler, biyojenik aminler ve halen tanımlanmamış olan pek çok farklı molekülleri içeren kompleks karışımlardır [2,3]. Akreplerin ölümcül zehirlenmelere neden olduğu biliniyor olmasına karşın, aynı zamanda terapötik potansiyele sahip olmaları nedeniyle de binlerce yıl geleneksel tıp alanında kullanılmıştır. Günümüzde bu doğal karışım biyofarmasötik araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [4]. Akrep zehirlerinin biyolojik etkinlikleri üzerine yapılmış pek çok araştırma bulunmaktadır. Ancak, zehir bezlerinde zehir üretimi dahil pek çok biyolojik ve metabolik aktivitelerini sağlayan hemolenfleri ile ilgili çalışmalar yok denecek kadar azdır. Oysaki biyolojik veya metabolik aktivite doğrudan hemolenf ile ilişkilidir ve ayrıca zehir bezinde üretilen zehirin de akreplerdeki hemolenf bileşimi ile doğrudan ilişkili olduğu bildirilmektedir. Hemolenf, akrep vücut ağırlığının %34'ünü oluşturur ve vücut dışına çıktığında pıhtılaşmaz. Bileşiminde proteinler, serbest aminoasitler, karbohidratlar, lipidler ile sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, klor, bakır, demir, mangan ve çinko gibi iyonlar bulunmaktadır [5,6]. *Androctonus australis* türü akrebin hemolenfinden hem bakteri hem de mantarlara karşı etkin 25 aminoasit uzunluğunda Androctonin, 34 aminoasit uzunluğunda ise bir diğer antibakteriyel peptid Buthinin izole edilmiştir. *Leiurus quinquestriatus* türü akrebin hemolenfinden ise böceklerdeki defensine yüksek bir yapısal benzerlik gösteren akrep defensini izole edilmiştir [7]. Son 10 yıl içerisinde akrep kökenli peptitlerin ister hemolenf ister venom kaynaklı olsun, izole edilip saflaştırılma çalışmaları artmıştır. Bunların özellikle çeşitli iyon kanallarını hedef almadaki nitelikleri ile etkileşimleri üzerine odaklanılmıştır. Akrep hemolenfi içerisinde de birçok polipeptid zinciri bulunmaktadır ve bu peptidlerle yapılan biyoaktif etkinlik çalışmalardan elde edilen sonuçlar umut vadetmektedir [8]. Kanser, dünya çapında yüksek sayıda ölüme yol açması nedeniyle önemli bir halk sağlığı sorunudur. Mevcut tedavi protokolleri halen tam yanıt vermemekte, yeni ve daha etkili antitümöral bileşiklerin keşfine ihtiyaç duyulmaktadır [9,10]. Akciğer kanseri dünya çapında kanserle ilişkili mortalitenin önde gelen nedenidir ve 3 temel akciğer kanseri türü vardır; küçük hücreli olmayan akciğer kanseri, küçük hücreli akciğer kanseri ve akciğer karsinoid tümörü. Küçük hücreli olmayan akciğer kanseri en sık görülen formdur ve akciğer kanseri tanılarının yaklaşık %85'inden sorumludur [11]. Bu çalışma alternatif bir antitümöral doğal bileşen belirlenmesi amacıyla araştırılan *Mesobuthus gibbosus* hemolenfinin küçük hücreli olmayan A549 akciğer kanseri hücre hattı ve Beas-2B normal akciğer epitel hücre hattı üzerindeki antiproliferatif ve morfolojik etkilerini göstermektedir.

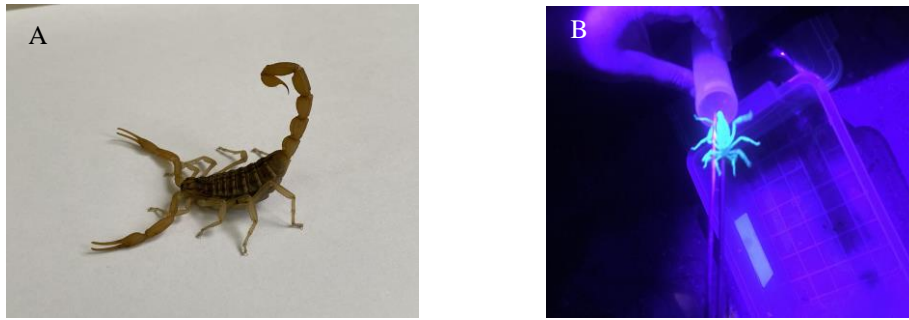
## II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### A. Hücre hatları ve kimyasallar

A549 (ATCC® CCL-185™) akciğer kanser hücreleri ve Beas-2B (ATCC® #CRL-9609™) normal akciğer epitel hücre hattı Amerikan kültür koleksiyonu (ATCC) Manassas, ABD'den, 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5 diphenyl-2H-tetrazolium bromide (MTT), serum, penisilin-streptomisin, dimetil sülfoksit (DMSO) Sigma-Aldrich St. Louis, ABD'den temin edilmiştir. Roswell Park Memorial Institute medium (RPMI-1640) GIBCO Grand Island, ABD'den satın alınmıştır.

### B. Akrelerin Toplanması ve Bakımı

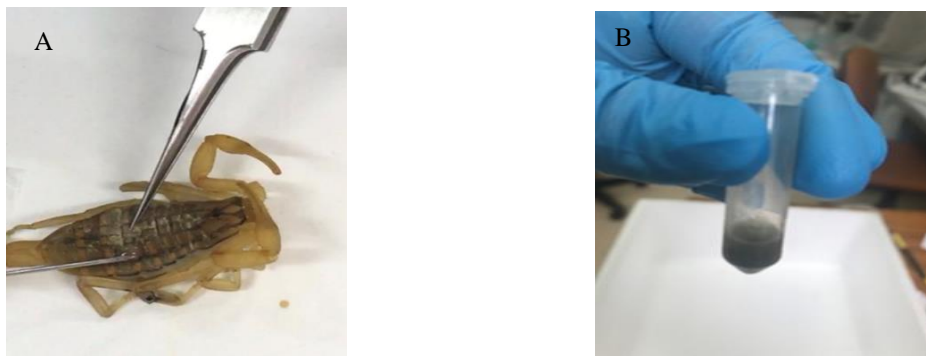
Çalışmada kullanılan *Mesobuthus gibbosus* (Brullé, 1832) türü akreler (Şekil 1) Sarıcakaya-Mihalgazi-İnhisar yolu üzeri Eskişehir-Bilecik il sınırı civarından toplanmıştır. Akrelerin gece avlanan canlılar olmaları ve 365 nm UV dalga boyunda gösterdiği ışımadan yararlanarak örnekler UV lamba ile gece toplanmışlardır. Toplanan akreler temiz, hava alan kutular içerisinde Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Venom Araştırma Laboratuvarına canlı olarak getirilmiş, oda ısısında su ve *Telebrio molitor* larvası ile desteklenerek haftalık bakımları yapılmıştır [12].



Şekil 1, A) *Mesobuthus gibbosus* türü akrebin gün ışığı ve B) Toplanma anı UV ışığı altındaki görüntüsü

### C. *Mesobuthus gibbosus* Hemolenfin Elde Edilmesi

Hemolenf eldesi öncesinde akrelerin beslenmesi yapılmayarak aç bırakılmışlardır. Anestezik olarak herhangi bir kimyasal kullanılmamış,  $-20C^0$ 'de 7-8 dak bekletildikten sonra temiz bir zemin üzerine sabitlenmiştir. Dorsal kısmın 7-13. segmentte bulunan boru şeklindeki kalplerinden delinmek suretiyle (Şekil 2A) dolaşım sistemindeki hemolenf enjektöre çekilmiştir. Toplam 5 akrepten elde edilen hemolenf (Şekil 2B) 5000 rpm de, 10 dak,  $+4C^0$ 'de santrifüj edilmiştir. Süpernatant kısım sitotoksisite deneyleri ve ardından geçirimli elektron mikroskop (TEM) ve konfokal mikroskop ile gerçekleştirilecek morfolojik incelemeler için kullanılmak üzere  $+4C^0$ 'de ihtiyaç duyulan ana kadar saklanmıştır. Santrifüj sonrası tüpte kalan pelletler hemolenfin içerdiği hücresel kısım hemositler olarak adlandırılmış ve pellet halinde  $-20C^0$ 'de saklanmıştır [13,14].



Şekil.2, Hemolenfin elde edilmesi, A; Kalbin delinmesi ile hemolenfin alınması. B; Mavi renkli hemolenfin genel görüntüsü.

#### D. MTT Sitotoksosite Testi

Hücre kısmı ayrılmış hemolenfin A549 akciğer kanseri ve Beas-2B normal akciğer epitel hücre hatları üzerindeki sitotoksitesini belirlenmek için MTT [3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolium bromid] testi gerçekleştirilmiştir. Akreplerden elde edilen taze hemolenf, hücre hatlarının çoğaltıldığı besiyeri olan RPMI-1640 ortamında (%10 FBS ve %1 penisilin içeren) sırasıyla %0.3125, %0.625, %1,25, %2.5, %5 ve %10 olacak şekilde seyreltilerek 96 kuyucuklu plakalara konulmuştur. Bu deneyde kuyu başına kullanılacak en yüksek doz olan %10'luk seyreltmeden başlayarak dilüsyonlar hücrelere uygulanmıştır. Bunun üzerine A549 ve Beas-2B hücreleri her kuyuda  $5 \times 10^3$  yoğunlukta ekilerek 24 saat boyunca inkübatörde ( $37^\circ\text{C}$  ve %5 karbondioksit) bekletilmiştir. Hem hücrenin adhere durumunu hem proliferatif etkiyi görmek için A549 ve Beas-2B hücreleri ile hazırlanmış hemolenf birlikte kuyucuklara konulmuştur. İnkübasyon sonunda, her kuyucuğa 20  $\mu\text{L}$  MTT boyası ilave edilerek 3 saat daha inkübasyonda bekletildikten sonra plaka içeriği boşaltılmıştır. Her kuyuya 100  $\mu\text{L}$  dimetil sülfoksit (DMSO) ilave edilerek plakalar eliza plaka okuyucuda (Biotek Synergy HTX) 570 nm dalga boyunda okutulmuştur. Elde edilen absorbanlardan canlılık yüzdeleri kontrolün verdiği absorban miktarına göre hesaplanmıştır. Canlılık değerlerinden hemolenfin bu hücrelerin canlılığına etki eden dozun yarısı  $\text{IC}_{50}$  (Yarı maksimum inhibitör konsantrasyonu) değeri Microsoft Office Excel programı ile çizilen grafikten belirlenmiştir [15].

#### E. Morfolojik değişikliklerin belirlenmesi

Hücresel değişiklikler morfolojik olarak konfokal mikroskop ve geçirimli elektron mikroskop (TEM) ile araştırılmıştır. Konfokal mikroskopi için; A549 ve Beas-2B hücre hatlarına akrep hemolenfi  $\text{IC}_{50}$  konsantrasyonunda uygulanmıştır. Hücreler 6 kuyucuklu plakaya  $300 \times 10^3$  yoğunlukta olacak şekilde ekilmiş ve üzerlerine hemolenfin bu hücreler için elde edilen  $\text{IC}_{50}$  konsantrasyonu ilave edilerek  $37^\circ\text{C}$  de 24 saat süresince inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonunda hücreler akridin oranj ve falloidin boyaları ile boyanarak çekirdek ve hücre iskeleti yapısına bakılmıştır. Hücrelerdeki yapısal değişiklikler Leica TCS-SP5 II konfokal mikroskop kullanılarak Leica Confocal Software version 2.00 programı ile görüntülenmiştir [16].

İnce yapısal değişikliklerin tespiti için geçirimli elektron mikroskop kullanılarak, A549 ve Beas-2B hücre hatları üzerine önceden hazırlanmış akrep hemolenfinin  $\text{IC}_{50}$  konsantrasyonları verilmiştir. TEM analizleri için A549 ve Beas-2B hücreleri  $75 \text{ cm}^2$  lik flasklarda  $37^\circ\text{C}$  de 24 saat süresince inkübe edilmiştir. Sonrasında kaldırılan hücreler 1200 rpm'de 5 dakika santrifüj edilmiştir ve glutaraldehit ile fikse edilmiştir. İkinci fiksasyon olan osmiyum tetroksit içerisinde yarım saat bekletildikten sonra dehidratasyon (%70, %90, %96 etil alkol) yapılmıştır ve en son saf etanolde (%100) dehidrate edilmiştir. Propilen oksit ile şaffaflandırma gerçekleştirildikten sonra EPON 812 epoxy resine gömülen hücrelerin ultramikrotom (Leica EM UC6) ile 100 nm ince kesitleri alınmıştır. Kesitler kurşun sitrat ve uranil asetat ile boyandıktan sonra Tecnai TM G2 Spirit 120 kV mikroskobunda görüntülenmiştir [17].

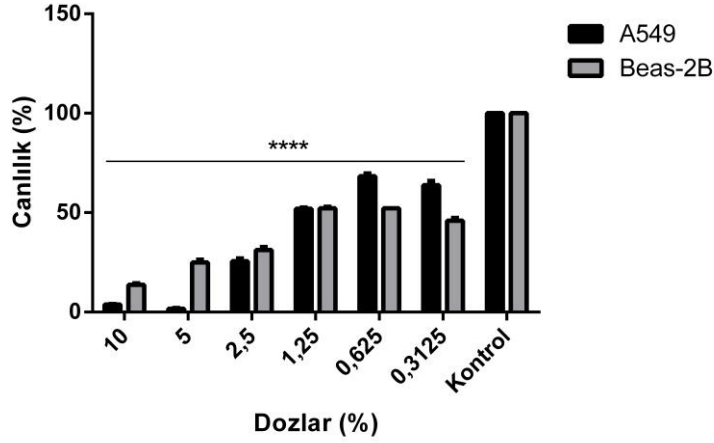
#### F. İstatistiksel Analiz

Deney sonuçlarından elde edilen verilerin anlamlılıkları GraphPad Prism 6.0 programının Two way ANOVA testinin Tukey post testi kullanılmış ve anlamlılık değeri  $p < 0,05$  olan veriler dikkate alınmıştır.

### III. DENEYSEL SONUÇLAR

#### A. MTT Sitotoksosite Sonuçları

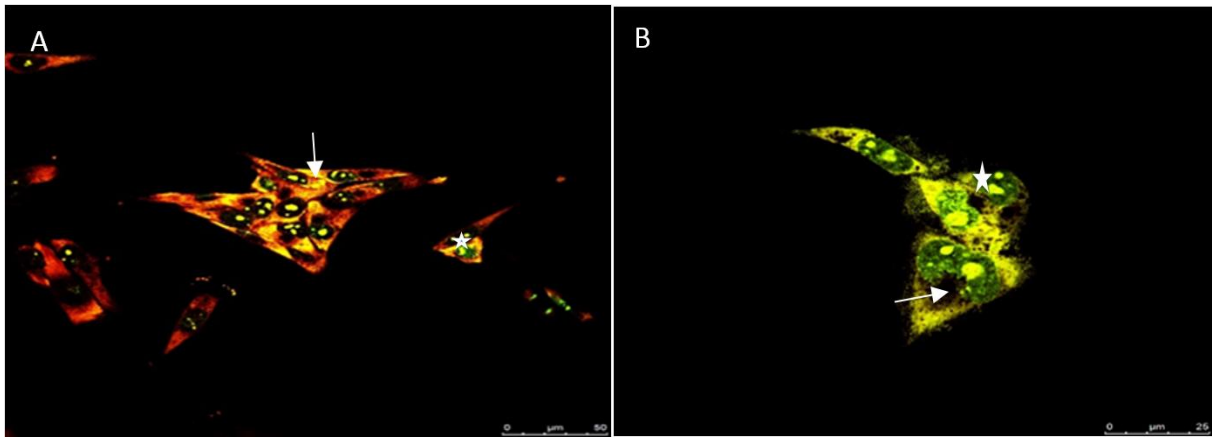
*Mesobuthus gibbosus* hemolenfinin farklı dozları ile 24 saat inkübe edilen A549 ve Beas-2B hücre hatlarının doza bağlı değişen % canlılık oranı Çizelge 1 ile aşağıda verilmiştir. Microsoft Office Excel programı ile hesaplanan  $\text{IC}_{50}$  değerleri Beas-2B hücreleri için %1.34, A549 hücreleri için ise %1.35 olarak tespit edilmiştir.



Çizelge 1. Hazırlanan hemolenfin A549 akciğer kanseri ve Beas-2B normal akciğer epitel hücrelerine 24 saat süresince doza bağlı olarak yüzde canlılık değerleri. (\*\*\*\*:  $p < 0,0001$ )

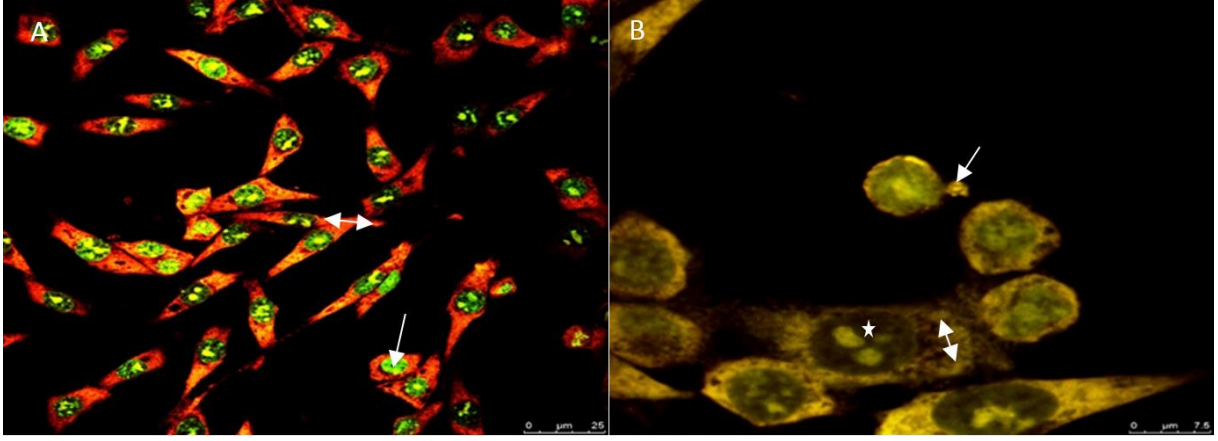
#### B. Konfokal Mikroskopu Sonuçları

A549 ve Beas-2B hücre hatları  $IC_{50}$  konsantrasyonlarında 24 saat boyunca muamele edilmiştir. Akridin oranj ve falloidin ile boyandıktan sonra elde edilen konfokal görüntülerinden kontrol grubu olarak kabul edilen Beas-2B hücreleri ile hazırlanan hemolenf uygulanan Beas-2B deney grubu hücreler görüntülenmiştir (Şekil 3A ve 3B). Hemolenf ile muamele edilmemiş kontrol grubu A549 hücreleri ve  $IC_{50}$  değeri ile muamele edilen deney grubu A549 hücrelerinden görüntüler elde edilmiştir (Şekil 4A ve 4B). Beas-2B normal akciğer epitel hücreleri kontrol ve deney grubu morfolojik olarak kıyaslandığında çok büyük bir deformasyon görülmemiştir. Hücreler mekik şeklindeki görüntülerini korumuşlardır. Yer yer hücre iskeletinde yırtıklar gözlenmiştir (Şekil 3B). Ancak A549 akciğer kanser hücrelerinin kontrol ve deney grupları karşılaştırıldığında belirgin morfolojik değişiklikler gözlenmiştir. Hemolenf ile muamele edilmiş hücrelerde kromatin yoğunlaşması, hücre iskeleti üzerindeki delikler ve büzülmeden dolayı dairesel hücre şekilleri görülmüştür (Şekil 4B).



Şekil.3, Hazırlanan hemolenfin Beas-2B hücreleri üzerindeki etkileri. A; kontrol Beas-2B hücreleri: ok-normal hücre iskeleti, yıldız-hücre çekirdeği. B;  $IC_{50}$  konsantrasyonları uygulanmış Beas-2B hücreleri: ok-parçalanmış hücre iskeleti, yıldız-yoğunlaşmış hücre çekirdeği.

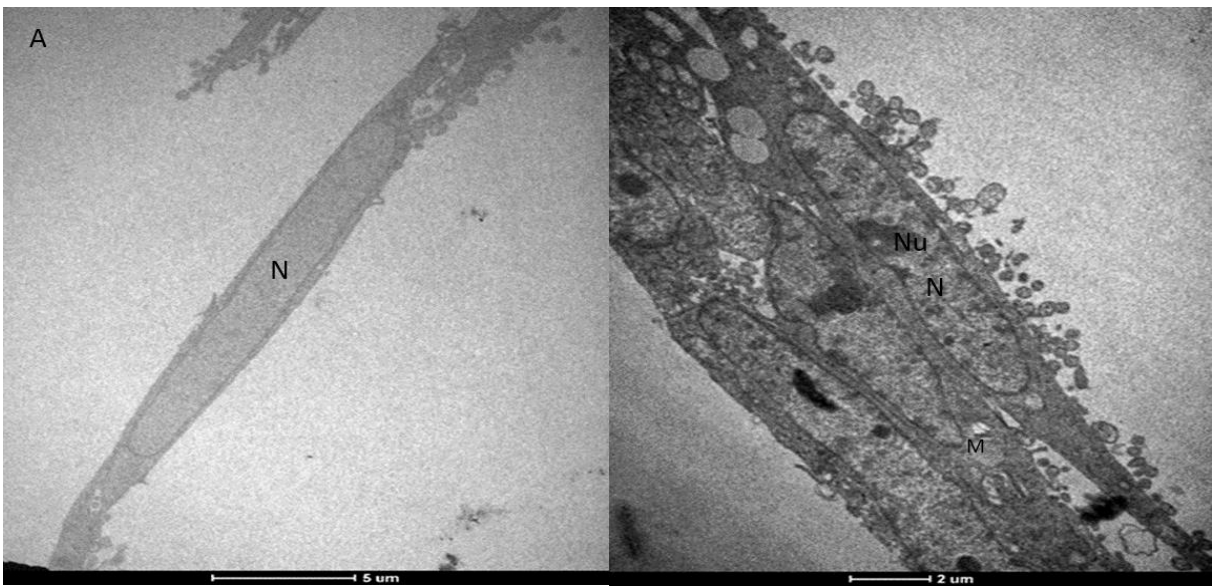




Şekil.4, Hazırlanan hemolenfin A549 hücreleri üzerindeki etkileri, A; kontrol grubu A549 hücreleri; ok-normal hücre çekirdeği, çift yönlü ok-normal hücre iskeleti. B; IC<sub>50</sub> konsantrasyonları uygulanmış A549 hücreleri: Ok-membran tomurcuklanması, yıldız-kromatin yoğunlaşması, çift yönlü ok-hücre iskeletinde parçalanma.

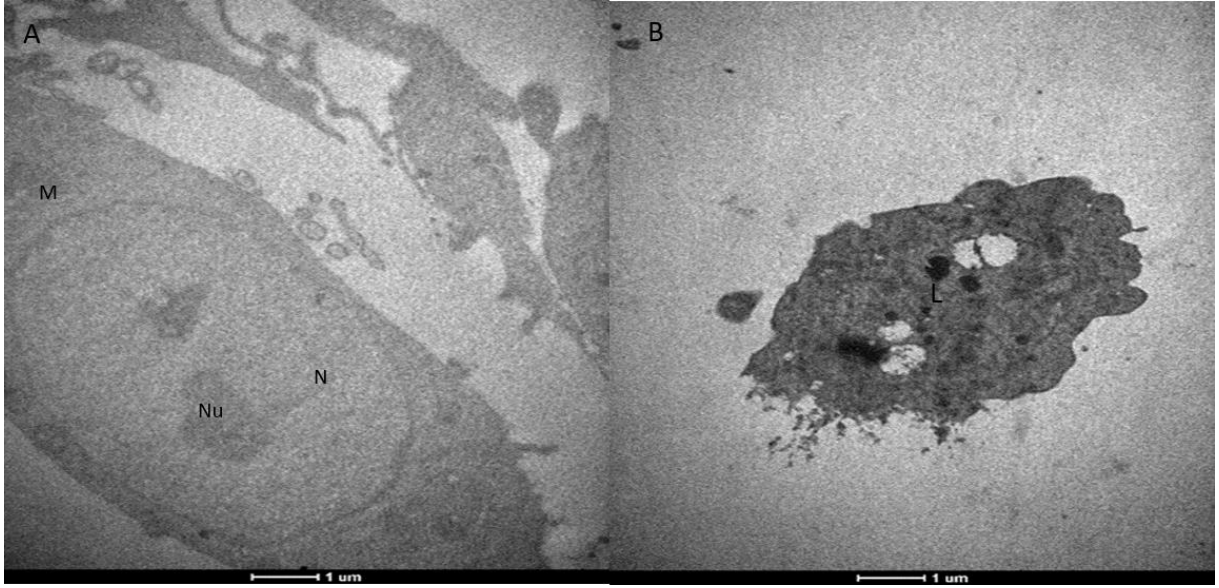
#### C. Geçirimli Elektron Mikroskop (TEM) Sonuçları

A549 ve Beas-2B hücre hatları üzerine önceden hazırlanmış akrep hemolenfinin IC<sub>50</sub> konsantrasyonları ile inkübe edildikten sonra elde edilen TEM sonuçları aşağıda Şekil 5 ve Şekil 6 ile gösterilmiştir. Şekil 5 A ve 5B ye bakıldığında hücre genel morfolojisinde çok bir değişiklik görülmemektedir. İnce yapısal değişikliklere bakıldığında ise hücre membranındaki tomurcuklanmalar ile apoptoza doğru giden bir hücre profili gözlenmektedir. Şekil 6A ve 6B ile elde edilen sonuçlar kıyaslandığında ise belirgin morfolojik değişiklikler görülmüştür. Hücre çekirdeği kaybolmuş ve lizozomlar artmıştır. Hücre iskeleti bozulmuştur. TEM sonuçları konfokal mikroskop sonuçlarını desteklemektedir.



Şekil.5. Hazırlanan akrep hemolenfinin Beas-2B hücreleri üzerindeki etkileri. A; Kontrol Beas-2B hücreleri, B, IC<sub>50</sub> konsantrasyonları uygulanmış Beas-2B hücreleri. N; hücre çekirdeği, M; mitokondri, Nu: kromatin yoğunlaşması





Şekil.6. Hazırlanan akrep hemolenfinin A549 hücreleri üzerindeki etkileri. A: Kontrol A549 hücreleri görüntüsü B: IC<sub>50</sub> konsantrasyonları uygulanmış deney grubu A549 hücresi. N; çekirdek, M; mitokondri, Nu; kromatin yoğunlaşması, L; lizozom.

#### IV. TARTIŞMA

Kanser, gelişmiş ülkelerin tüm çabalarına rağmen halen beş ölümden birine neden olmaktadır. Cerrahi, kemoterapi ve radyoterapi ile gerçekleştirilen tedaviler tam olarak sağlanamadığı için yetersiz koruma sağlamakta ve bu alandaki arayış halen devam etmektedir. Anti-kanser tedavisi araştırmacıları yan etkileri en aza indirebilecekleri sadece kanserli hücreyi hedef alan yeni bir tedavi yaklaşımı arayışı içindedir. Biyolojik ürünler olan venomların, hemolenflerin içerdikleri protein/peptid karışımları ile birçok alanda etkinlikleri gösterilmiş, bazıları ilaç olarak tedavide yerlerini almışlardır [18].

Uluslararası raporlanan hemolenf çalışmaları incelendiğinde *Limulus polyphemus* (Atnalı yengeci) hemolenfinin başarı ile biyoteknolojik alanlar ve ilaç sanayinde kullanıldığı bilinmektedir. Endotoksin (bakteri gibi patojenlerin içinde bulunan, potansiyel olarak toksik olabilecek bileşikler) varlığını tespit etmek için Atnalı yengeci hemolenfi kullanılmaktadır. İmplant edilecek cihazların patojen varlığını belirlemek için kullanılmaktadır. Dünyada tek kaynak ise bu türün hemolenfidir [19]. *Litopenaeus vannamei* (Pasifik beyaz karides) ile yapılan çalışmalarda ise hemolenfte bulunan Limpet isimli büyük proteinin insanlarda bir immün yanıtı tetikleyen epitoplara olduğu bildirilmiştir [20]. Hemolenfe sahip diğer bir tür olan *Erypelma californicum* (Tarantula) ile yapılan çalışmalarda hemolenfin anti-mikrobiyal ve anti-fungal etkilere sahip olduğu ortaya konmuştur [21]. B. Januszaniş ve arkadaşları *Galleria mellonella* hemolenfinin içerisindeki 30 kD'dan büyük peptidlerle çalışmaları gerçekleştirmiş ve bu hemolenfin insan beyin glioblastoma multiform T98G hücreleri üzerine apoptotik/nekrotik etkileri olduğunu bildirmişlerdir [22]. Son moleküler çalışmalar, omurgasız fizyolojisinde hemolenf proteinlerinin ve fonksiyonel peptitlerin önemli bir rol oynadığını ortaya koymuştur [22].

Bu çalışmada *Mesobuthus gibbosus* (Brullé, 1832), akrebinin hemolenfinin anti-kanser potansiyelini araştırmak için sitotoksitesite testleri yapılmış ve çıkan sonuçları morfolojik olarak değerlendirmesi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan hemolenf A549 ve Beas-2B hücrelerine farklı konsantrasyonlarda (%0,31, %0,63,%1,25, %2,5,%5,%10) 24 saat boyunca uygulanmıştır. MTT testi sonuçlarına göre IC<sub>50</sub> değeri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan, doza bağlı bir şekilde kanser hücrelerine karşı belirgin bir sitotoksitesite belirlenmiştir. Ancak, ilginçtir ki normal akciğer epitel hücre hattı Beas-2B'de özellikle %2,5'den düşük dozlarda proliferatif bir etki gösterirken yüksek dozlarda antiproliferatif etki gözlenmiştir.

Konfokal mikroskop kullanılarak elde edilen sonuçlara bakıldığında, hemolenf uygulanmış hücrelerin görüntüleri ile uygulanmamış hücreler karşılaştırıldığında morfolojik değişiklikler bulunmuştur. Ancak, Beas-2B hücreleri arasındaki morfolojik değişiklikler A549 grubu kontrol ve deney grubu arasındaki morfolojik değişikliklerden daha azdır. Hazırlanmış hemolenf ile muamele görmüş A549 grubu hücreler yuvarlaklaşmış ve membran tomurcuklanması bariz olarak saptanmıştır. Ayrıca hücre çekirdeğinde kromatin yoğunlaşması görüntülenmiştir. Bu bulgular yine 24 saat IC<sub>50</sub> miktarının uygulandığı Beas-2B hücrelerinde de saptanmıştır ancak hücreler normal hücre şekillerini korumuşlardır (Şekil 3B Şekil 4B).

TEM ile gerçekleştirilen görüntüleme akrep hemolenfinin A549 hücreleri üzerindeki ince yapısal etkilerine bakılmıştır. Bu incelemede IC<sub>50</sub> dozunda hücre şeklinin bozulmasına ek olarak büzülme gerçekleştiği belirlenmiştir. Hücre içerisinde yer yer hücre iskeletinde yırtıklar ve lizozom oluşumu görülmüştür. Hücre zarlı organellerinde mitokondri kristallerinde kayıp ve şişmeler izlenmiştir. Membran bütünlüğünün kaybolması apoptotik cisimciklerin görüntülenmesi hücrelerin apoptoza yöneldiğini işaret etmektedir (Şekil 6). Benzer bulgular Beas-2B normal akciğer epitel hücreleri kontrol ve deney grubuna baktığımızda her iki grupta mekik şeklini korumuştur (Şekil 5A, 5B). Ancak deney grubunda kromatin yoğunlaşması ve hücre membranında tomurcuklanmalar da gözlenmiştir.

Bu çalışma ile *M. gibbosus* türü akrep hemolenfinin A549 ve Beas-2B hücre hatları üzerindeki biyolojik etkisi araştırılmıştır. Hemolenfin bir karışım olması nedeniyle bileşimindeki etken biyoaktif biyomoleküllerin araştırılması ve ileri çalışmalarla saflaştırılarak hücrelere uygulanması durumunda yeni moleküllerin keşfine olanak sağlayacağı düşünülmektedir. Çalışma sonuçları akrep hemolenfinin ilaç sektöründe farmakolojik araçlar olarak kullanılması için aktif moleküller içerdiğini ve daha ileri araştırmalara da ihtiyaç duyulduğunu işaret etmektedir.

#### KAYNAKLAR

- [1] Rincón-Cortés, C. A., Olamendi-Portugal, T., Carcamo-Noriega, E. N., Santillán, E. G.,Zuñiga, F. Z., Reyes-Montaño, E. A. & Possani, L. D. (2019). Structural and functional characterization of toxic peptides purified from the venom of the Colombian scorpion *Tityus macrochirus*. *Toxicon*, 169, 5-11.
- [2] Possani, L. D., & de la Vega, R. C. (2006). R: Scorpion venom peptides. *Handbook of biologically active peptides*, 1, 339-354.
- [3] Carcamo-Noriega, E. N., Possani, L. D., & Ortiz, E. (2019). Venom content and toxicity regeneration after venom gland depletion by electrostimulation in the scorpion *Centruroides limpidus*. *Toxicon*, 157, 87-92.
- [4] Ojeda, P. G., Wang, C. K., & Craik, D. J. (2016). Chlorotoxin: structure, activity, and potential uses in cancer therapy. *Peptide Science*, 106(1), 25-36.
- [5] Moghadam, A. T. (2011). Evaluation of scorpion hemolymph (blood) proteinic pattern by SDS-PAGE. *Clinical Biochemistry*, 13(44), S241.
- [6] Guncheva, M., Paunova, K., Ossowicz, P., Rozwadowski, Z., Janus, E., Idakieva, K., ... & Tzoneva, R. (2016). Rapana thomasiana hemocyanin modified with ionic liquids with enhanced anti breast cancer activity. *International journal of biological macromolecules*, 82, 798-805.
- [7] Wang, X., & Wang, G. (2016). Insights into antimicrobial peptides from spiders and scorpions. *Protein and peptide letters*, 23(8), 707-721.

- [8] Hmed, B., Serria, H. T., & Mounir, Z. K. (2013). Scorpion peptides: potential use for new drug development. *Journal of toxicology*, 2013.
- [9] Upadhyay, R. K. (2010). Animal proteins and peptides: Anticancer and antimicrobial potential. *J Pharm Res*, 3(12), 3100-3108.
- [10] Gomez Rave, L. J., Munoz Bravo, A. X., Sierra Castrillo, J., Roman Marin, L. M., & Corredor Pereira, C. (2019). Scorpion venom: New promise in the treatment of cancer. *Acta Biológica Colombiana*, 24(2), 213-223.
- [11] Zhang, S. F., & Chen, Z. (2017). Melittin exerts an antitumor effect on non-small cell lung cancer cells. *Molecular medicine reports*, 16(3), 3581-3586.
- [12] Gopalakrishnakone, P., Cheah, J., & Gwee, M. C. E. (1995). Black scorpion (*Heterometrus longimanus*) as a laboratory animal: maintenance of a colony of scorpion for milking of venom for research, using a restraining device. *Laboratory animals*, 29(4), 456-458.
- [13] Allel, P. M., Dautigny, A. Lamy, J. Lamy, J.N. Jolles, P. (1983). Cell-Free Synthesis of Hemocyanin from the Scorpion *Androctonus australis* Characterization of the Translation Products by Monospecific Antisera, *Eur. J. Biochem.* 134, 407-414.
- [14] Fricke, K., Prendini, L. Wirkner, C. S. (2012). Evolutionary morphology of the hemolymph vascular system in scorpions: A character analysis, *Arthropod Structure & Development* 41 (2 ) 545-560.
- [15] Eroğlu, O. Kaya, H. Celik, E., Celen, M., Korkut, E., and Nizam, N. (2019). Triple Effect of Doxorubicin, 5-Fluorouracil, Propranolol on Cell Survival on MCF-7 Breast Cancer Cell Line. *Journal of Biosciences and Medicines*, 7, 74-85
- [16] Çömlekçi, E., Kutlu, H. M., & Veyselova Sezer, C. (2018). Toward stimulating apoptosis in human lung adenocarcinoma cells by novel nano-carmofur compound treatment. *Anti-cancer Drugs*.
- [17] Çiftçi, G. A., Işcan, A., & Kutlu, M. (2015). Escin reduces cell proliferation and induces apoptosis on glioma and lung adenocarcinoma cell lines. *Cytotechnology*, 67(5), 893-904.
- [18] Gesheva, V. Chausheva, S. Mihaylova, N. Manoylov. I. Doumanova. L. Idakieva. K. Chorbanov. A. (2014). Anti-cancer properties of gastropodan hemocyanins in murine model of colon carcinoma, *BMC Immunol.* 29; 15-34.
- [19] Walls, E. A., Berkson, J. and Stephen, S. A. (2002). The Horseshoe Crab, *Limulus polyphemus*: 200 Million Years of Existence, 100 Years of Study, Reviews in *Fisheries Science*, 10(1): 39–73.
- [20] Li, C. Wang, F. Aweya, J.J, Yao, D, Zheng, Z. Huang, H. Li, S . Zhang, Y. ( 2018). Trypsin of *Limulus polyphemus* is required for the generation of hemocyanin-derived peptides *Developmental and Comparative Immunology* 79 ,95-104.
- [21] Schartau, W and Leidescher T (1983) Composition of the hemolymph of the tarantula *Eurypelma mifomicum*. *J Comp Physiol* (1983) 152:73-77.
- [22] Cytrynska, M. Mak, P. Zdybicka, A. Suder, P. Jakubwicz, T. (2007). Purification and characterization of eight peptides from *Galleria mellonella* immune hemolymph, *Peptides* 28, 533-546.